

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE AÇOS DE BAIXA DENSIDADE FeMnAlC COM  
ADIÇÃO DE Ti E B: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA  
MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES

André Luiz Vidilli

São Carlos-SP  
2024



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE AÇOS DE BAIXA DENSIDADE FeMnAlC COM  
ADIÇÃO DE Ti E B: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA  
MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES

André Luiz Vidilli

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani

Agências Financiadoras: CNPq (Processo nº 141250/2020-8)

FAPESP (Processos nº 2020/05049-1; 2021/11537-1)

CNPq (Processo nº 403955/2021-1)

São Carlos-SP

2024



## DEDICATÓRIA

A minha esposa Mayara e meus pais, Cezira e Júnior, com todo o carinho

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2020), Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2017).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato André Luiz Vidilli, realizada em 13/05/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva (UFF)

Prof. Dr. Juliano Soyama (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pela amizade, conselhos, orientações e ensinamentos, os quais foram fundamentais para minha formação profissional e pessoal. Agradeço ao amigo e coorientador Prof. Lucas B. Otani pela paciência e os ensinamentos transmitidos ao longo de todos esses anos. Ao Prof. Vicente Amigò pelo acolhimento, amizade e supervisão durante o estágio que realizei em Valência, Espanha. Aos Professores Walter Botta, Franciso G. Coury, Guilherme Zepon, Guilherme Koga e Gonzalo Gonzalez pelas discussões que muito contribuíram na minha pesquisa.

Agradeço ao Tales, Brenda, Figueira, Adriel, Bruno, Bruna, Luana, Pâmela, Erlifas, Pinotti, Guilherme, Leonardo e todos os colegas de laboratório pela amizade e pelos momentos compartilhados. Aos amigos e profissionais do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) Vitor, Diego, Ana e Helena pelas conversas e contribuições nas caracterizações. Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais pelo suporte, em especial ao Beto.

Agradeço ao PPGCEM, DEMa e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (estendido a todos os funcionários) pelo suporte e pela infraestrutura disponibilizada para realização da minha pesquisa.

Aos meus pais, Cezira e Júnior, gostaria de expressar minha profunda gratidão por todo o apoio e incentivo que me dedicaram ao longo da minha jornada de formação.

À minha esposa Mayara pelo apoio, paciência, compreensão e companheirismo desde o início da minha formação acadêmica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 141250/2020-8.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com a bolsa de estudos, processo n° 2020/05049-1.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com a bolsa de estágio e pesquisa no exterior (BEPE), processo nº 2021/11537-1.

## RESUMO

Os aços FeMnAlC, também conhecidos como aços de baixa densidade, estão em destaque no cenário científico atual graças à grande demanda da indústria automobilística por materiais avançados de elevada resistência específica. O alumínio é um dos principais elementos responsáveis pela redução da densidade. Entretanto, este elemento também atua na redução do módulo de elasticidade, limitando as aplicações. Neste contexto, a incorporação de partículas cerâmicas de baixa densidade e alto módulo de elasticidade, se mostra uma estratégia promissora para reestabelecer o valor do módulo de elasticidade, reduzir ainda mais a densidade, melhorando as propriedades específicas desses materiais. O presente estudo avaliou o efeito da adição de Ti e B na microestrutura e nas propriedades físicas e mecânicas de aços do sistema FeMnAlC produzidos por diferentes rotas de processamento, visando a obtenção de um compósito de matriz metálica reforçado com partículas de TiB<sub>2</sub>. A primeira etapa envolveu cálculos termodinâmicos - método CALPHAD - e produção dos compósitos pela rota de fusão a arco, com a finalidade de estudar a influência dos elementos de liga do aço na formação *in-situ* das partículas de TiB<sub>2</sub>. Concluiu-se que o carbono é um elemento chave, visto que sua presença desfavoreceu a formação de TiB<sub>2</sub>. Em seguida, avaliou-se o efeito da constituição da matriz e da fração de partículas de TiB<sub>2</sub> - 5% e 10% em volume - através do processamento pela rota de conformação por spray. Após a seleção do compósito com a melhor combinação de propriedades, as implicações microestruturais, físicas e mecânicas associadas ao processamento por fusão seletiva a laser foram estudadas na etapa final. As elevadas taxas de resfriamento promoveram um refino microestrutural substancial, entretanto, formando o boreto (Fe,Mn)<sub>2</sub>B no lugar do TiB<sub>2</sub>. Com base na comparação entre as rotas de processamento, o compósito de matriz ferrítica reforçada com 5% vol. de TiB<sub>2</sub>, processado por conformação por spray, destacou-se com a melhor combinação de propriedades.

**Palavras-chave:** Aço de baixa densidade; diboreto de titânio; compósitos; fusão a arco; conformação por spray; fusão seletiva a laser.



**ABSTRACT**

**DESIGN OF FeMnAlC LIGHTWEIGHT STEELS REINFORCED BY TiB<sub>2</sub>:  
INFLUENCE OF PROCESSING ON THE MICROSTRUCTURE AND  
PROPERTIES**

The FeMnAlC steels are highlighted in the current scientific field thanks to the great demand from the automotive industry for advanced materials with high specific strength. Aluminum is one of the main elements responsible for reducing density. However, this element also reduces the modulus of elasticity, limiting their applications. In this context, incorporating ceramic particles with low density and high modulus of elasticity, is a promising strategy to reestablish the value of modulus of elasticity, further reducing density and improving the performance of these materials. The present study evaluated the effect of the addition of Ti and B on the microstructure and physical and mechanical properties of steels from the FeMnAlC system, produced by different processing routes, aiming to obtain a composite with a metallic matrix reinforced with TiB<sub>2</sub> particles. The first stage involved thermodynamic calculations - CALPHAD method - and the production of the composites by the arc melting route to study the influence of the steel's alloying elements on the in-situ formation of the TiB<sub>2</sub>. It was concluded that carbon is a key element since its presence reduces the formation of TiB<sub>2</sub>. The effect of the matrix and the fraction of TiB<sub>2</sub> particles - 5% and 10% by volume - was evaluated through spray forming route. After selecting the composite with the best combination of properties, the microstructural, physical, and mechanical implications associated with processing by laser powder bed fusion were studied. The high cooling rates promoted substantial microstructural refinement but suppressed the formation of the target TiB<sub>2</sub>. Instead, the complex (Fe,Mn)<sub>2</sub>B was formed. Based on the comparison between processing routes, the composite with a ferritic matrix reinforced with 5% vol. of TiB<sub>2</sub>, processed by spray forming, stood out with the best combination of properties.

**Keywords:** Lightweight steels; titanium diboride; composites; arc-melting; spray forming; laser powder bed fusion.



## PUBLICAÇÕES

**A.L. Vidilli**, F.G. Coury, G. Gonzalez, L.B. Otani, V. Amigó, C. Bolfarini, Tailoring the Microstructure and Properties of Reinforced FeMnAlC Composites by In-Situ TiB<sub>2</sub>-TiC-M<sub>2</sub>B Formation, Metall. Mater. Trans. A. (2023) 11–15. <https://doi.org/10.1007/s11661-023-07230-6>.

L.B. Otani, **A.L. Vidilli**, G. Zepon, F.G. Coury, W.J. Botta, V. Uhlenwinkel, C. Bolfarini, The effect of C on the mechanical behavior of a low-density high-Mn steel, J. Mater. Res. (2023). <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01162-y>.

### Trabalhos apresentados em Congressos

- **A. L. Vidilli**, L.B. Otani, V. Amigó, C. Bolfarini. Design and characterization of lightweight steels reinforced by TiB<sub>2</sub>. Trabalho apresentado no XXI B-MRS Meeting, Brasil, 2023.

- **A. L. Vidilli**, V. Amigó, L.B. Otani, C. Bolfarini. Design of reinforced FeMnAlC steels by in-situ TiB<sub>2</sub> formation. Trabalho apresentado no Grand Meeting MRM&ICA, Japão, 2023.

- **A. L. Vidilli**, V. Amigó, L.B. Otani, C. Bolfarini. Influence of carbon on the microstructure of FeMnAlC low density steel with Ti and B additions. Trabalho apresentado no XIX SBPMat Meeting, Brasil, 2021.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Aços de baixa densidade .....	5
2.2 Compósitos de matriz metálica .....	8
2.3 Introdução de TiB <sub>2</sub> em matrizes metálicas .....	8
2.4 Rotas de processamento .....	13
2.4.1 Conformação por spray.....	14
2.4.2 Manufatura aditiva: fusão seletiva a laser .....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1 Etapa 01: Avaliação da influência do teor de carbono na formação de TiB <sub>2</sub> .....	24
3.1.1 Cálculos termodinâmicos – Método CALPHAD .....	24
3.1.2 Processamento .....	25
3.1.3 Caracterização microestrutural .....	26
3.1.4 Caracterização física e mecânica .....	27
3.2 Etapa 02: Avaliação da influência da matriz e da fração volumétrica de TiB <sub>2</sub> .....	29
3.2.1 Processamento .....	30
3.2.2 Caracterização microestrutural .....	31
3.2.3 Caracterização física e mecânica .....	32
3.3 Etapa 03: Processamento pela técnica de FSL .....	34

3.3.1	Atomização a gás e classificação do pó .....	34
3.3.2	Processamento .....	36
3.3.3	Caracterização microestrutural .....	37
3.3.4	Caracterização física e mecânica .....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
4.1	Etapa 01 - Avaliação da influência do teor de carbono na formação de TiB <sub>2</sub> . .....	39
4.1.1	Método CALPHAD .....	39
4.1.2	Caracterização microestrutural .....	43
4.1.3	Caracterização física e mecânica .....	54
4.1.4	Conclusões parciais .....	63
4.2	Etapa 02: Avaliação da influência da matriz e da fração volumétrica de TiB <sub>2</sub> .....	65
4.2.1	Caracterização microestrutural .....	65
4.2.2	Caracterização física e mecânica .....	72
4.2.3	Dureza e propriedades tribológicas.....	81
4.2.4	Conclusões parciais .....	87
4.3	Etapa 03 – Processamento pela técnica de FSL. ....	90
4.3.1	Caracterização do pó atomizado a gás.....	90
4.3.2	Caracterização microestrutural do compósito processado por FSL .....	98
4.3.3	Propriedades físicas e mecânicas.....	111
4.3.4	Conclusões Parciais.....	113
4.4	Avaliação do efeito da rota de processamento nas propriedades do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> .....	114
5	CONCLUSÕES .....	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	123
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 2.1 - Propriedades do diboreto de titânio [9,32].....	9
Tabela 3.1– Composição nominal em porcentagem em peso dos compósitos e dos aços de referência selecionados através do método CALPHAD.....	25
Tabela 3.2 – Valores de densidade e módulos de elasticidades teóricos. ....	29
Tabela 3.3 – Propriedades utilizadas para a determinação das densidades e dos módulos de elasticidade teóricos. ....	30
Tabela 3.4 - Parâmetros utilizados na CS dos compósitos. ....	31
Tabela 3.5 – Condições empregadas nos ensaios tribológicos.....	33
Tabela 3.6 – Parâmetros de processo utilizados na atomização a gás.....	34
Tabela 3.7 – Parâmetros utilizado no processamento por FSL.....	36
Tabela 3.8 – Composição química do material produzido por FSL. ....	37
Tabela 4.1 – Composição química dos aços referencias e dos compósitos ....	44
Tabela 4.2 - Composição química dos compósitos produzidos por conformação por spray .....	65
Tabela 4.3 – Características de fluidez do pó com diâmetro na faixa de 20 a 63 $\mu\text{m}$ . ....	91
Tabela 4.4 – Densidade, módulo de elasticidade e microdureza do compósito processado por FSL. ....	112



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - (a) Resultados cronológicos (Scopus®) dos últimos 50 anos referente aos aços de baixa densidade e (b) mapa de propriedades de ligas de baixa densidade. Adaptado de [3,8].....	2
Figura 2.1 - Densidade da ferrita em função do teor de elementos de liga. Adaptado de [2]. .....	5
Figura 2.2 - Alongamento e limite de resistência à tração de diferentes ligas reportadas na literatura. Adaptado de [3]. .....	7
Figura 2.3 - Redução do módulo de elasticidade em função da adição de alumínio nos aços de baixa densidade. Adaptado de [2].....	7
Figura 2.4 – (a) Isopleta Fe-TiB <sub>2</sub> calculada pelo software Thermo-Calc®, utilizando a base de dados TCFE7. (b) Micrografia do compósito Fe-10.10%p.Ti-3.86%p.B (20% vol. TiB <sub>2</sub> ) processado por fundição convencional. Ambas imagens adaptadas de [28]. .....	10
Figura 2.5 – Predição do módulo de elasticidade (Halpin-Tsai [34]) e da densidade (regra da mistura) em função do teor do diboreto de titânio em matriz ferrítica. Adaptado de [27]. .....	11
Figura 2.6 – Valores de microdureza das composições hipo e hiper-eutética processadas por diferentes taxas de resfriamento. Adaptado de [28].....	12
Figura 2.7 – Análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) dos elementos titânio e alumínio no aço Fe-10.1Ti-3.86B. Adaptado de [36]. .	13
Figura 2.8 - Microestruturas do aço Fe-6.38Ti-2.4B processado por fundição convencional e CS, juntamente às curvas tensão-deformação de engenharia. Adaptado de [8]. .....	15
Figura 2.9 – Esquema ilustrativo da técnica de FSL. ....	16
Figura 2.10 - Imagens de EBSD-IPF e figuras de polo de um aço FeMnAlC processado pela rota de FSL com a combinação de diferentes parâmetros de processo. Adaptado de [55].....	18
Figura 2.11 - Ilustração das microestruturas resultantes ao decorrer dos processos. Adaptado de [41].....	19

Figura 2.12 - Simulação das morfologias dos grãos das poças de fusão sob diferentes frações volumétricas de $TiB_2$ ( $v_p$ ). a) 0%vol., b) 5%vol. e c) 10%vol. [56] .....	20
Figura 2.13 - – Microestrutura do aço inoxidável 316L processado por manufatura aditiva (a) sem adição de $TiB_2$ e com adição de (b) 2,5% e (c) 5% em volume de $TiB_2$ [57].....	21
Figura 3.1 – Fluxograma representativo das etapas e metodologias empregas no desenvolvimento do presente trabalho.....	23
Figura 3.2 - Aços referências e compósitos após o processo de laminação a quente. ....	26
Figura 3.3 - (a) Corpos de prova de tração e dispositivo acoplado a máquina de ensaios universais para realização de ensaios de tração em corpos de prova pequenos.....	28
Figura 3.4 – Esquema ilustrativo da técnica de determinação do ângulo de avalanche utilizada para mensurar a fluidez do pó. ....	35
Figura 3.5 – Amostras do compósito C-15Mn-5% $TiB_2$ processadas pela técnica de FSL.....	37
Figura 4.1– Fração volumétrica das fases em função da temperatura dos compósitos (a) C-1.67Ti, (b) C-1.67Ti-0.1C, (c) C-1.67Ti-0.4C, (d) C-3.35Ti, (e) C-3.35Ti-0.1C e (f) C-3.35Ti-0.4C.....	40
Figura 4.2– Ilustração esquemática da influência da adição de carbono na evolução microestrutural durante o processo de solidificação. ....	41
Figura 4.3– Fração volumétrica das partículas presentes a 500°C nos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C de acordo com as predições obtidas pelo método CALPHAD . ....	42
Figura 4.4– Temperatura de formação de equilíbrio das partículas nos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C.....	43
Figura 4.5 – Padrões de DRX dos sistemas a) REF-(x)C, b) C-1.67Ti-(x)C e c) C-3.35Ti-(x)C produzidos em forno a arco, seguido de laminação a quente e recozimento.....	45

Figura 4.6 – Imagens de MEV em sinal SE dos compósitos dos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C obtidos por fundição em forno a arco, seguido de laminação a quente e recozimento.....	47
Figura 4.7 – Mapeamento de EDS dos compósitos dos sistema a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C. ....	50
Figura 4.8 – Mapa de fases obtido através de EBSD das amostras dos sistemas (a-c) C-1.67Ti-(x)C e (d-e) C-3.35Ti-(x)C. ....	52
Figura 4.9 – Fração de fases dos compósitos dos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C determinadas por EBSD. ....	53
Figura 4.10 – Módulo de elasticidade e nanodureza dos constituintes microestruturais dos compósitos a) C-3.35Ti e b) C-3.35Ti-0.4C.....	54
Figura 4.11 - a) Densidade, b) módulo de elasticidade e c) módulo específico dos sistemas REF-(x)C, C-1.67Ti-(x)C e C-3.35Ti-(x)C.....	57
Figura 4.12 – Valores de microdureza Vickers dos aços referências e dos compósitos. ....	60
Figura 4.13 – Curvas tração-deformação de engenharia dos sistemas a) REF-(x)C, b) C-1.67Ti-(x)C e c)C-3.35Ti-(x)C. ....	62
Figura 4.14 – Padrões de difração de raios-X dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de TiB <sub>2</sub> nas condições de depósito e após o processamento termomecânico. ....	66
Figura 4.15 – Imagens de MEV em sinal BSE dos depósitos (a-b) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> e (c-d) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> .....	67
Figura 4.16 – Imagens de MEV em sinal BSE dos compósitos a-b) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e c-d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> .....	68
Figura 4.17 – Mapa de fases por EBSD dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> , b) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> , c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> . ....	69
Figura 4.18 – Imagens de a) MEV-BSE do <i>overspray</i> , b) de MEV-SE da estrutura de “gota não refundida” na microestrutura do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> e (c) seu respectivo mapa de fases de EBSD, juntamente com mapa de EDS. ....	71
Figura 4.19 – Imagens de MEV em sinal BSE das seções longitudinais dos depósitos (a) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (b) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> após os processos de laminação e recozimento. ....	72

Figura 4.20 – a) Densidades e b) módulos de elasticidades dos compósitos após a conformação termomecânica. ....	73
Figura 4.21 – Curvas tensão-deformação de engenharia com compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de TiB <sub>2</sub> . ....	74
Figura 4.22 – Curvas logarítmicas tensão-deformação verdadeira dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (b) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> . ....	76
Figura 4.23 – Curvas de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira. ....	77
Figura 4.24 – Padrões de difração de nêutrons do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> coletados durante carregamento monotônico. ....	78
Figura 4.25 – Imagens de MEV-SE da seção longitudinal dos corpos de prova tracionados dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (b) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> . ....	79
Figura 4.26 – a) Imagem de MEV-SE, b) mapeamento de fases por EBSD e c) análise de KAM da seção longitudinal do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> tracionado. ....	80
Figura 4.27 – a) Imagem de MEV-SE das superfícies fraturadas dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (b) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> , (c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> . ....	81
Figura 4.28 – a) Microdureza vickers, b) volume desgastado e taxa de desgaste específico. ....	82
Figura 4.29 – Coeficientes de atrito em função da distância percorrida dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de TiB <sub>2</sub> . ....	83
Figura 4.30 – Representação das seções transversais das trilhas de desgaste dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% vol. de TiB <sub>2</sub> . ....	84
Figura 4.31 – Imagens de MEV das superfícies das trilhas desgastadas dos compósitos (a-c) C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> e (d-f) C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub> . As imagens (b) e (e) foram adquiridas com sinal BSE, enquanto que as demais, com sinal SE. ....	85
Figura 4.32 – Imagens de MEV das superfícies das trilhas desgastadas dos compósitos (a-c) C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub> e (d-f) C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub> . As imagens (b) e (e) foram adquiridas com sinal BSE, enquanto que as demais, com sinal SE. ....	87



Figura 4.33 – Ângulo de avalanche determinado pelo ensaio de fluidez do pó com tamanho de partícula entre 20 e 63 $\mu\text{m}$ .....	90
Figura 4.34 – Distribuição de densidade e distribuição cumulativa em função do tamanho de partícula dos pós com tamanho de partículas a) < 125 $\mu\text{m}$ e b) 20-63 $\mu\text{m}$ .....	92
Figura 4.35 – Circularidade e razão de aspecto das frações de pó com tamanho de partícula a) > 125 $\mu\text{m}$ e entre b) 20 – 63 $\mu\text{m}$ . .....	93
Figura 4.36 – Imagens de MEV-SE da superfície dos pós atomizados com diâmetros nas faixas de a) > 20 $\mu\text{m}$ , b) 20 – 63 $\mu\text{m}$ , c) 63 – 90 $\mu\text{m}$ e d) 90 – 120 $\mu\text{m}$ . .....	94
Figura 4.37 – Imagens de EBSD da figura de polo inversa, mapa de fase e distribuição de tamanho de grão de pós pertencentes as faixas granulométricas de a) < 20 $\mu\text{m}$ , b) 20-63 $\mu\text{m}$ , c) 63-90 $\mu\text{m}$ e d) 90-120 $\mu\text{m}$ . Ferrita representada pela cor verde.....	96
Figura 4.38 – Padrões de DRX do pó atomizado de diferentes faixas granulométricas.....	97
Figura 4.39 – Imagens de MEV em sinal a) SE e b) BSE do pó atomizado com diâmetro entre 63 e 90 $\mu\text{m}$ . .....	97
Figura 4.40 – Mapeamento de EDS do pó atomizado com diâmetro entre 20 e 63 $\mu\text{m}$ . .....	98
Figura 4.41 – Imagens de MEV dos cubos produzidos por FSL, variando potência, velocidade de varredura e sobreposição. ....	100
Figura 4.42 – Imagens de MEV em sinal a) SE e b) BSE do material processado por FSL. ....	101
Figura 4.43 – Imagens de polo inverso da seção paralela à direção de construção do cubo processado por FSL com magnificações de a) 2kx, b) 5kx e c) 15kx. Em a) estão apresentadas as figuras de polo da ferrita e o mapa de fases, sendo a ferrita definida pela cor vermelha. ....	103
Figura 4.44 –a) Imagens de TEM-HAADF e mapeamento de EDS do compósito produzido por FSL. b) Imagem de TEM-HAADF do compósito e análise quantitativa de EDS das regiões indicadas em amarelo. ....	105

Figura 4.45 – Espectros de EELS coletados na a) região da matriz e b) na fase contínua distribuída ao longo do contorno de grão, com destaque do pico de dispersão de energia do boro.....	107
Figura 4.46 – a) Imagens de campo escuro e suas respectivas difrações de elétrons de área selecionada. b) Mapa de fases e orientação cristalográfica gerados por ASTAR .....	108
Figura 4.47 – Esquema ilustrativo do processo de solidificação do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> produzido por FSL.....	111
Figura 4.48 – Curvas tensão-deformação de engenharia obtidas por ensaios de compressão do compósito C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub> processados por FSL.....	113
Figura 4.49 - Densidade, módulo de elasticidade, módulo específico e dureza do compósito Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.67Ti-0.75B produzido pelas rotas de arc-melting (etapa 01), conformação por spray (etapa 02) e FSL (etapa 03). As retas verdes indicam as propriedades do aço não reforçado Fe-15Mn-3Al-0.1C (REF-0.1C), produzido na etapa 01.....	117

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CS	conformação por spray
FSL	fusão seletiva a laser
EDS	espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
DRX	difração de raios X
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MET	microscopia eletrônica de transmissão
EBSD	<i>electron backscatter diffraction</i>
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i>
TRIP	plasticidade induzida por transformação de fase
TWIP	plasticidade induzida por formação de maclas
$\rho_c$	densidade do compósito
$\rho_M$	densidade da matriz
$\rho_R$	densidade da partícula de reforço
$E_c$	módulo de elasticidade do compósito
$E_M$	módulo de elasticidade da matriz
$E_R$	módulo de elasticidade da partícula de reforço
$V_M$	fração volumétrica da matriz
$V_R$	fração volumétrica da partícula de reforço
$\sigma_{ys}$	limite de escoamento
$\sigma_{UTS}$	limite de resistência à tração
$\epsilon$	alongamento final
K	taxa de desgaste específico



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Em meados de 1960, a indústria automobilística se deparou com novos desafios que impuseram mudanças estruturais nos veículos em consequência de uma demanda regulatória por maior eficiência energética e segurança [1]. Os aços avançados de alta resistência (*Advanced High-Strength Steels*, AHSS) foram desenvolvidos em resposta a estes desafios, estando, atualmente, consolidados neste segmento e em permanente aprimoramento. Em específico, os aços de baixa densidade do sistema FeMnAlC se destacam pois, além de apresentarem elevada resistência e menor densidade que os aços convencionais, exibem excelente ductilidade, o que os qualifica para o uso em componentes estruturais não somente na indústria automotiva, mas também na aeronáutica e de mineração [2–5]. O elevado interesse pode ser evidenciado pelo crescimento exponencial das pesquisas científicas voltadas para os aços FeMnAlC nos últimos anos, como mostrado na Figura 1.1(a).

Enquanto a ferrita e a austenita apresentam densidade de  $7,8 \text{ g/cm}^3$  e  $8,1 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente, os aços de baixa densidade podem atingir valores de até  $6,5 \text{ g/cm}^3$  [2]. A redução da densidade é conferida, principalmente, através da adição de carbono e alumínio. Este efeito ocorre devido às menores massas atômicas desses elementos em relação ao ferro e ao fato de entrarem em solução sólida na estrutura do ferro, promovendo o aumento do parâmetro de rede da célula unitária. Entretanto, o alumínio também é responsável pela redução do módulo de elasticidade desses aços [2,6,7], limitando as aplicações. Esse efeito foi observado durante o projeto de mestrado do presente candidato, no qual um aço austenítico de excelente resistência e ductilidade foi produzido, porém, de baixo módulo específico ( $E/\rho$ ) resultante do baixo módulo de elasticidade ( $185 \text{ GPa}$ ) [7], conforme indicado pela estrela na Figura 1.1(b). Desta forma, como reportado por Chen et al. [2], as pesquisas futuras devem se concentrar em estratégias – composição e processamento – para aumentar o módulo de elasticidade, mantendo as propriedades mecânicas em níveis elevados, prospectando a situação indicada pela seta vermelha na Figura 1.1(b).

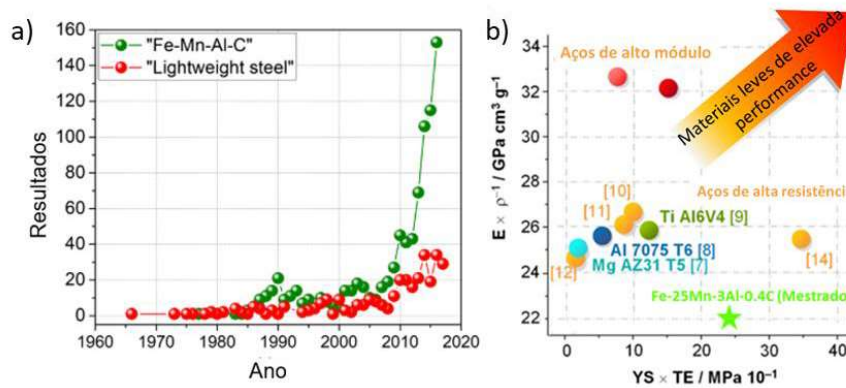


Figura 1.1 - (a) Resultados cronológicos (Scopus®) dos últimos 50 anos referente aos aços de baixa densidade e (b) mapa de propriedades de ligas de baixa densidade. Adaptado de [3,8].

Estudos direcionados para a introdução de partículas cerâmicas em matriz metálica indicam ser essa uma estratégia válida não apenas para o aumento do módulo de elasticidade de ligas metálicas, mas também para redução da densidade. Em especial, a utilização do diboreto de titânio ( $TiB_2$ ) como partícula de reforço se mostra promissora em virtude da sua excelente combinação de propriedades físicas e mecânicas [9], além da possibilidade de ser formado *in situ*. O fato de a partícula de reforço poder ser formada a partir da fase líquida torna o processamento relativamente complexo. Devido a menor densidade do  $TiB_2$ , diversos autores reportaram o fenômeno de flotação das partículas durante o processo de solidificação da liga, gerando uma microestrutura heterogênea. Em termos mecânicos, a melhor combinação de propriedades é obtida quando a microestrutura do compósito é constituída por partículas esféricas refinadas distribuídas de maneira homogênea na matriz metálica [8]. Essa condição pode ser obtida através do processamento por rotas que envolvam elevadas taxas de resfriamento, como a manufatura aditiva, ou rotas que não envolvam formação de fase líquida, como a metalurgia do pó.

Deste modo, a presente tese teve como objetivo principal o desenvolvimento e avaliação de aços de baixa densidade do sistema FeMnAlC reforçados *in situ* com  $TiB_2$ . Os compósitos foram processados por fusão à arco, conformação por spray, e fusão a laser em leito de pó (fusão seletiva a laser)

com a finalidade de avaliar a influência do processamento na microestrutura e nas propriedades finais dos compósitos.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços de baixa densidade

Os aços de baixa densidade do sistema FeMnAlC pertencem à classe de aços avançados de elevada resistência (*Advanced High-Strength Steels – AHSS*). Estas ligas apresentam densidade inferior comparado aos aços convencionais, elevada resistência específica e ductilidade, elevada tenacidade em baixas temperaturas e, em alguns casos, boa resistência à oxidação em altas temperaturas [10]. Adicionalmente, podem apresentar efeitos de indução de plasticidade decorrentes de transformação de fase (*Transformation Induced Plasticity - TRIP*) e/ou formação de maclas (*Twinning Induced Plasticity - TWIP*) [11].

A menor densidade desses aços resulta do fato de que os elementos leves (Al e C) promovem o aumento do parâmetro de rede da célula unitária e ao mesmo tempo reduzem a densidade em virtude de suas baixas massas atômicas [2]. Como observado na Figura 2.1, a densidade decresce linearmente com a adição dos elementos de liga em solução sólida, sendo o carbono e o alumínio responsáveis pelas maiores reduções relativas. O primeiro é introduzido nos interstícios, levando a uma considerável distorção da rede cristalina até mesmo em baixas concentrações, enquanto que o segundo substitui os átomos de ferro, promovendo a redução de 1,3% na densidade a cada 1% em peso adicionado [2].

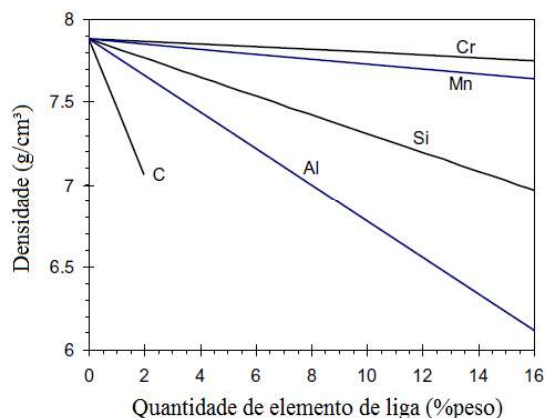


Figura 2.1 - Densidade da ferrita em função do teor de elementos de liga. Adaptado de [2].

Os teores de elementos de liga juntamente com o histórico de processamento determinam a microestrutura do aço. O carbono e o manganês são elementos responsáveis pela estabilização da austenita, enquanto o alumínio é ferritizante e, se adicionado em excesso, é responsável pela formação indesejada de fases ordenadas que possuem natureza frágil, podendo reduzir as propriedades mecânicas do material. Deste modo, os aços de baixa densidade podem apresentar microestrutura de matriz ferrítica, austenítica ou duplex, podendo ainda haver precipitação de carbonetos. Cabe ressaltar que devido à grande quantidade de elementos de liga, estes aços são susceptíveis a macrosegregação quando processados convencionalmente, sendo necessário um pós-processamento termomecânico e longos períodos de tratamento térmico para homogeneização.

Como indicado na região hachurada da Figura 2.2, essas ligas podem alcançar limite de resistência à tração próximo de 1 GPa e ductilidade superior a 60% [12–14], de forma que essa combinação de propriedades os destacam em relação aos aços convencionais, ligas de alumínio e titânio. A excelente ductilidade está associada a elevada capacidade de armazenamento de discordâncias em sua microestrutura, resultando em uma elevada taxa de encruamento, o que leva ao retardamento da instabilidade plástica [15]. Em especial, os aços de baixa densidade de matriz austenítica podem ter taxas de encruamento ainda maiores devido ao surgimento de maclas induzidas por deformação (efeito TWIP), os quais limitam a movimentação das discordâncias, sendo um efeito que leva a uma redução do tamanho de grão ao longo do processo de deformação plástica (efeito de Hall-Petch dinâmico) [16].

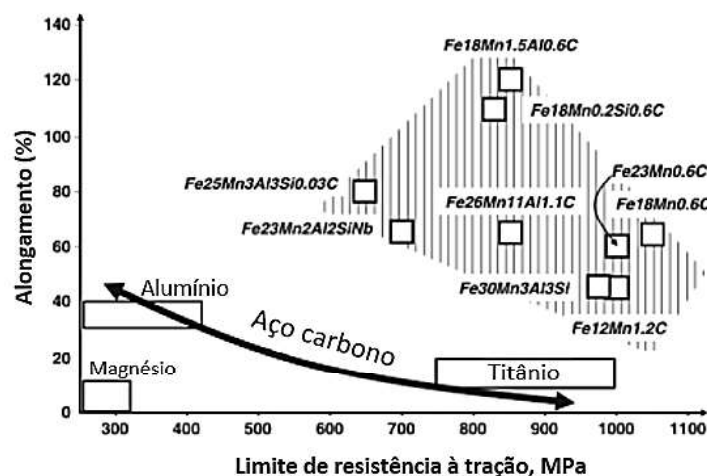


Figura 2.2 - Alongamento e limite de resistência à tração de diferentes ligas reportadas na literatura. Adaptado de [3].

A grande desvantagem destes aços está associada ao baixo módulo de elasticidade. Ao mesmo tempo em que o alumínio é responsável pela redução da densidade, ele também promove a diminuição da rigidez da liga [17], pois reduz a força de ligação Fe-Al e aumenta a distância entre os átomos de Fe e Al [18,19]. Este efeito foi constatado durante a pesquisa de mestrado do autor da presente tese, no qual os aços com 3 e 6%p. de alumínio apresentaram módulo de 185 GPa [7] e 177 GPa, respectivamente. Como mostrado na Figura 2.3, alguns autores observaram uma redução de 2 a 2,5% no módulo a cada 1% (em peso) de alumínio adicionado [2].

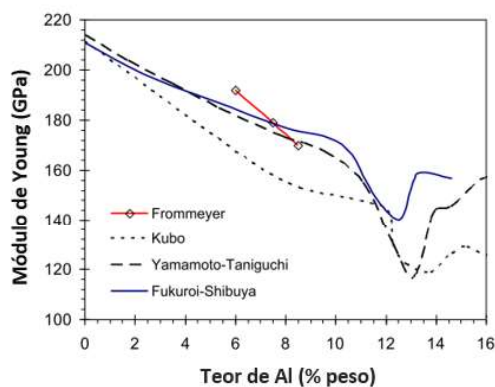


Figura 2.3 - Redução do módulo de elasticidade em função da adição de alumínio nos aços de baixa densidade. Adaptado de [2].

Diante disso, para que o emprego dos aços FeMnAlC como componentes estruturais se torne viável, é necessário que novos estudos se concentrem no desenvolvimento de estratégias que permitam aprimorar as propriedades, em especial, aumentar o módulo de elasticidade [2,20].

## 2.2 Compósitos de matriz metálica

Um compósito de matriz metálica é definido pela associação de uma matriz metálica contínua e um agente de reforço, usualmente cerâmico [21]. Quanto à estrutura, a classificação se baseia na morfologia do material empregado como reforço, isto é, a matriz metálica pode conter reforços na forma de fibras, *whiskers* ou partículas. Os materiais reforçados com fibras são os que apresentam o maior incremento nas propriedades mecânicas, porém, são altamente anisotrópicos. Os *whiskers* são fibras nanométricas de elevado custo de produção, que culminam em um considerável aumento na resistência mecânica, porém também de forma anisotrópica. O reforço particulado, por sua vez, apresenta a melhor relação entre custo e propriedades, pois, embora o aumento das propriedades mecânicas seja inferior aos demais, permite a produção de um material com menor anisotropia [22].

## 2.3 Introdução de TiB<sub>2</sub> em matrizes metálicas

A densidade e o módulo de elasticidade são propriedades intrínsecas dos materiais que podem ser manipuladas através de variáveis metalúrgicas como: composição química, fases constituintes, entre outras [23–26]. Diversos autores avaliaram a viabilidade da introdução de partículas cerâmicas em matrizes ferrosas e os resultados indicaram ser um método efetivo para acréscimo do módulo de elasticidade [27,28], surgindo, assim, a classe dos Aços de Alto Módulo (*High-Modulus Steels, HMS*). Bonnet et al. [29] consideram que essa associação resulta em propriedades físicas e mecânicas atrativas, pois, além do elevado módulo específico, possuem elevada resistência/dureza, excelente estabilidade térmica e resistência ao desgaste. Com base nesse incremento de propriedades, óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitretos (TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), boretos (TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>) e carbonetos (TiC, VC, WC, NbC) estão sendo incorporados em matrizes

metálicas utilizando diversas rotas de processamento como, metalurgia do pó, sínteses autopropagáveis em alta temperatura, redução carbotérmica e aluminotérmica, além do processamento a partir do metal líquido [28]. Entretanto, melhorar as propriedades físicas, isto é, aumentar o módulo de elasticidade e diminuir a densidade, sem sacrificar as propriedades mecânicas, principalmente a ductilidade, adiciona ainda mais complexidade ao já desafiador processo de desenvolvimento da liga.

O diboreto de titânio ( $\text{TiB}_2$ ) é apontado por muitos autores como sendo a partícula de reforço de maior eficácia para promoção do aumento do módulo de elasticidade de ligas metálicas [8,27,30]. Este intermetálico exibe simetria hexagonal com grupo espacial  $P6/mmm$  [31] e se destaca em relação às outras partículas cerâmicas devido a sua excelente combinação de propriedades (Tabela 2.1), tais como: alto módulo de elasticidade, elevada dureza, elevado ponto de fusão. Quando na condição de única fase, é extremamente frágil, limitando as possíveis aplicações estruturais. Em contrapartida, quando empregado como fase de reforço dispersa em uma matriz dúctil, torna-se uma alternativa viável para inúmeras aplicações. Além disso, apresenta baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica, o que é fundamental para uma boa estabilidade da interface partícula-matriz.

Tabela 2.1 - Propriedades do diboreto de titânio [9,32].

Temperatura de fusão	3127 °C
Densidade	4,5 – 4,62 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidade	530 GPa
Dureza	33 GPa
Coeficiente de expansão térmica	4,46 – 9,2x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

Além de suas excelentes propriedades, o  $\text{TiB}_2$  se destaca, pois permite a síntese de compósitos *in situ* por meio da metalurgia líquida, como é possível observar na isopleta apresentada na Figura 2.4a. Contudo, durante o processamento por rotas que envolvem baixas ou intermediárias taxas de resfriamento, os boretos formados de maneira primária (composições hiper-

eutéticas) flotarão formando clusters, gerando uma microestrutura não homogênea [27], como mostrado na Figura 2.4b. Além disso, o intermetálico frágil pode se tornar grosseiro, atuando como sítio de nucleação de trincas [28], levando a um comportamento mecânico não satisfatório. Neste contexto, o controle do processo de solidificação se torna necessário para a otimização de suas propriedades.

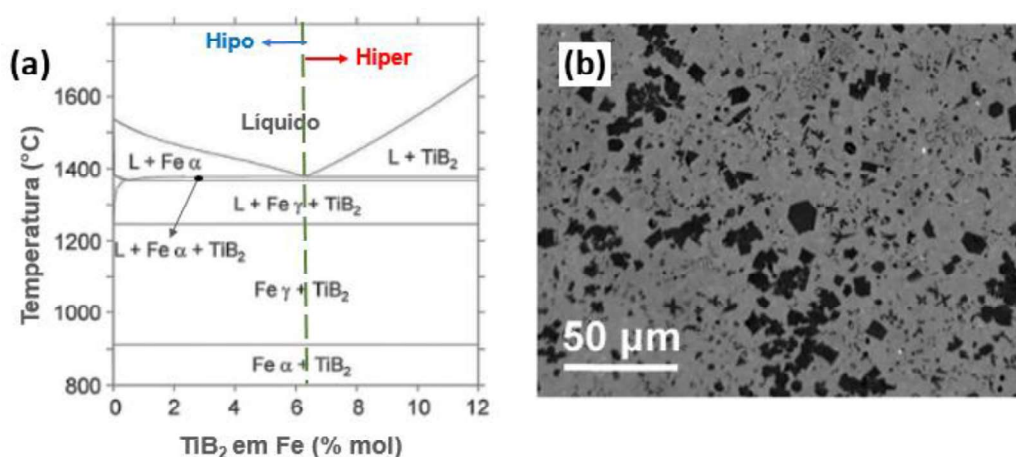


Figura 2.4 – (a) Isopleta Fe-TiB<sub>2</sub> calculada pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando a base de dados TCFE7. (b) Micrografia do compósito Fe-10.10%p.Ti-3.86%p.B (20% vol. TiB<sub>2</sub>) processado por fundição convencional. Ambas imagens adaptadas de [28].

A Figura 2.5 apresenta previsões de módulo de elasticidade e densidade conforme o teor de TiB<sub>2</sub> é acrescido na matriz ferrosa, demonstrando a efetividade no aumento do primeiro e no decréscimo do segundo [27]. Em concordância, Huang et al. [33] observaram que 14% em volume de partículas de TiB<sub>2</sub> no aço Fe-6Ti-2.2B-0.2Nb promoveu o incremento do módulo de elasticidade em 14.5%. Em um outro estudo, Rana et al. [26] avaliaram um compósito de matriz ferrítica com 12,7% de fração volumétrica de partículas e módulo de elasticidade de 250 GPa, sendo 19% superior ao aço ferrítico de referência. Após o processo de laminação a quente e a frio, houve um decréscimo deste valor devido à delaminação da interface matriz/partícula e fragmentação das partículas, porém ainda assim permanecendo superior ao aço de referência. A deterioração das propriedades mecânicas após o processamento pode ser evitada através do

refino das partículas cerâmicas e pelo emprego de uma matriz de elevada ductilidade, a qual é capaz de absorver uma maior quantidade de energia, como a dos aços do sistema FeMnAlC.

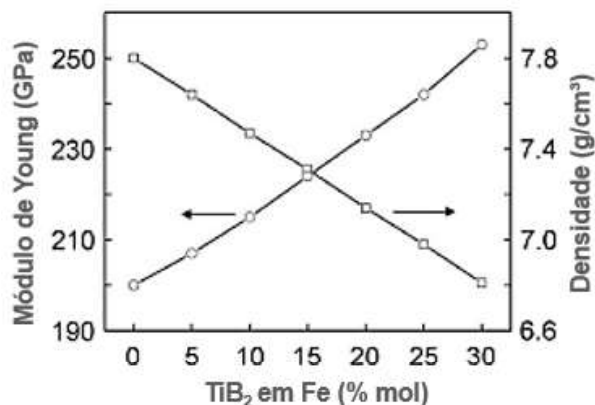


Figura 2.5 – Predição do módulo de elasticidade (Halpin-Tsai [34]) e da densidade (regra da mistura) em função do teor do diboreto de titânio em matriz ferrítica. Adaptado de [27].

A teoria elástica clássica presume que o módulo de elasticidade de compósitos permanece inalterado quando a fração volumétrica do reforço é fixada [35]. Porém, o tamanho e a morfologia do reforço influenciam significativamente nas propriedades mecânicas. As melhores combinações de limite de escoamento e ductilidade são obtidas na condição de partículas esféricas refinadas e distribuídas homoganeamente na matriz [8]. Springer et al. [28] avaliaram a influência da taxa de resfriamento no tamanho das partículas, morfologia, distribuição e suas implicações nas propriedades mecânicas em aços FeTiB. Os autores observaram que o aumento da taxa de resfriamento leva a degeneração da morfologia lamelar eutética e refino das partículas primárias. A composição hiper-eutética se destacou devido ao seu maior módulo específico ( $E/\rho$ ), entretanto, processamentos envolvendo taxas de resfriamento intermediárias ( $VIM: \sim 10 \text{ Ks}^{-1}$ ) resultaram em uma microestrutura desfavorável, visto que houve a flotação (induzida pela diferença de densidade) e aglomeração das partículas mais grosseiras. Em taxas de resfriamento muito baixas ( $DSC: 0,016 \text{ Ks}^{-1}$ ), as partículas primárias de  $TiB_2$  flotaram, gerando uma camada

superficial de elevada dureza e o bulk constituído por uma microestrutura eutética micrométrica distribuída homogeneamente. Em termos tecnológicos, a camada superficial pode ser removida ou mantida quando o interesse é controlar a resistência ao desgaste. Acerca dos valores de microdureza, para a composição hipo-eutética, os valores aumentaram e permaneceram entre 190 HV a 480 HV conforme o aumento da taxa de resfriamento, enquanto para a composição hiper-eutética, o valor ficou aproximadamente constante (400 HV), conforme ilustrado na Figura 2.6.

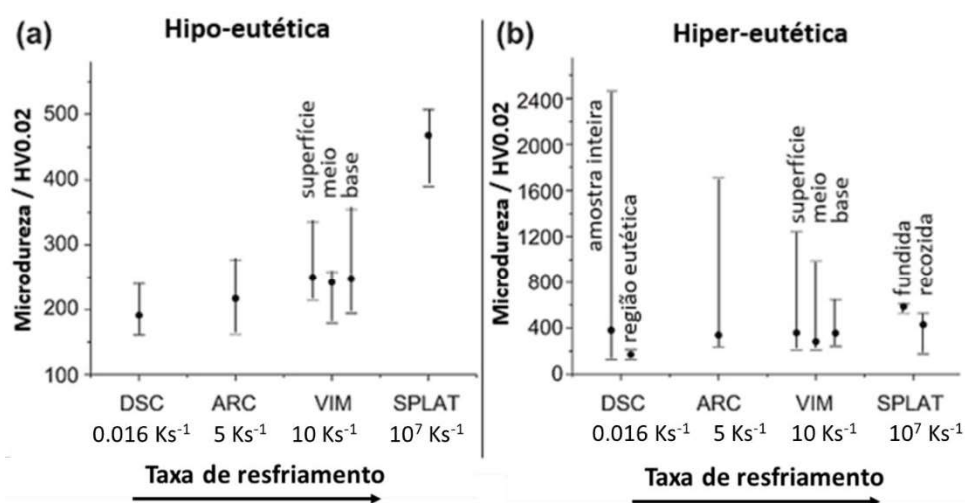


Figura 2.6 – Valores de microdureza das composições hipo e hiper-eutética processadas por diferentes taxas de resfriamento. Adaptado de [28].

Recentemente, Springer et al. [36] avaliaram a influência de elementos de liga (Ni, Co, Mn, Al, Si, Cr, Mo, W, V, Ta, Nb e Zr) na composição química das partículas de TiB<sub>2</sub> e da matriz do aço Fe-10,1Ti-3,86B. Enquanto alguns desses elementos como W, V, Ta e Nb foram solubilizados gradualmente pelas partículas, levando a formação de um gradiente composicional, o Al e o Mn permaneceram na matriz (Figura 2.7), o que é extremamente importante para os aços FeMnAlC, visto que não há evidências de formação de intermetálicos entre Ti e Al, ou Mn. Além disso, a permanência desses elementos na matriz é fundamental para a redução da densidade da liga e para a atuação dos mecanismos de incremento de plasticidade, como os efeitos TRIP e TWIP [7,37].



Em complementação ao estudo anterior, Springer et al. [38] concluíram que a adição de Mn (10%, 20% e 30%) não exerce influência na morfologia e tampouco na fração de  $TiB_2$  formada. Entretanto, o C, elemento este presente nos aços de baixa densidade, reage com o Ti, formando TiC e, conseqüentemente, outros boretos, como o  $(Fe,Mn)_2B$  [39]. Diante disso, o teor de C no aço de baixa densidade deve ser determinado cuidadosamente, de forma a controlar a fração de TiC formada.

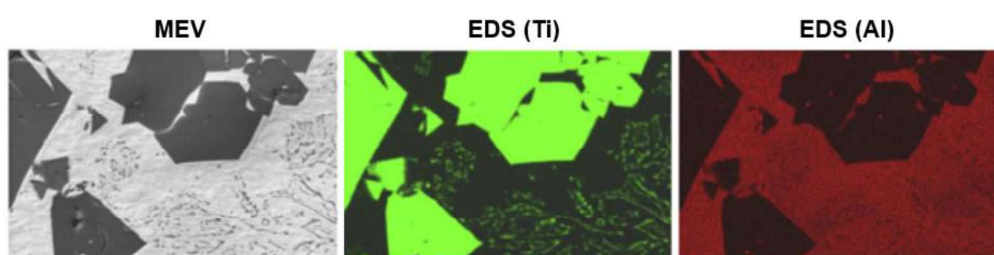


Figura 2.7 – Análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) dos elementos titânio e alumínio no aço Fe-10.1Ti-3.86B. Adaptado de [36].

Em síntese, a introdução do diboreto de titânio em matriz metálica está em destaque na comunidade científica, sendo que os principais estudos foram voltados para o sistema Fe-TiB<sub>2</sub>. Os aços de baixa densidade do sistema FeMnAlC, por sua vez, também estão em destaque no cenário atual, entretanto, seu baixo módulo de elasticidade se torna um obstáculo para sua aplicabilidade. Desta forma, o estudo envolvendo a introdução de TiB<sub>2</sub> como partícula de reforço em aços de baixa densidade, explorando diversas condições de processamento se mostra promissor e viável para a produção de um compósito de baixa densidade e com módulo de elasticidade satisfatório para aplicações estruturais.

## 2.4 Rotas de processamento

Conforme mencionado, a melhor combinação de propriedades em materiais reforçados é obtida quando as partículas se encontram refinadas e distribuídas homogeneamente na matriz metálica. Nesta seção estão descritas

rotas que possuem elevado potencial para a produção de compósitos com propriedades otimizadas.

### 2.4.1 Conformação por spray

A conformação por spray (CS) é uma técnica avançada de processamento de materiais metálicos, a qual pode ser dividida em duas etapas. A primeira etapa é caracterizada pela passagem do metal líquido pelo bocal de atomização, onde um fluxo de gás pressurizado irá atomizar o material, gerando gotas de diferentes tamanhos [40]. A etapa posterior consiste na deposição do metal, isto é, abaixo do bocal de atomização existe um substrato que irá interromper a trajetória das gotas geradas anteriormente, levando a formação do depósito.

Durante a primeira etapa, o fluxo de gás em alta pressão propicia uma alta taxa de resfriamento -  $10^2$  a  $10^6$  K/s, dependendo do tamanho da partícula - de forma que diversas gotas atingirão o substrato nos estados sólido, líquido ou semissólido, podendo ser aderidas ao substrato ou perdidas na forma de *overspray* e/ou *splats*. Desta forma, gotas com diversas condições térmicas contribuirão para a formação do depósito, o qual possuirá uma temperatura de equilíbrio ( $T_{eq}$ ) associada a uma determinada fração sólida de equilíbrio ( $f_{eq}$ ). Na etapa de consolidação do depósito, as partículas com temperaturas superiores a  $T_{eq}$  (gotas grandes) irão sofrer resfriamento, enquanto gotas com temperatura inferior (gotas pequenas) serão reaquecidas podendo ser refundidas parcialmente. Cabe salientar que a gota que se solidifica antes de alcançar o depósito terá a interface de solidificação instável, concebendo uma microestrutura dendrítica. Todavia, se aderida ao depósito, a gota será refundida parcialmente e resfriada a uma taxa entre  $0,1 - 10^2$  K/s, gerando assim grãos equiaxiais no depósito ao final do processo.

No caso dos aços do sistema Fe-TiB<sub>2</sub>, as partículas refinadas de diboreto de titânio podem ser formadas durante a primeira etapa do processo (juntamente com fases metaestáveis [41]) e/ou no estágio de deposição. Deste modo, o compósito será constituído por partículas nanométricas de boretos distribuídas homogeneamente pela matriz, como observado por Springer et al. [8] no aço Fe-TiB<sub>2</sub> ferrítico de composição eutética, apresentado na Figura 2.8. Neste mesmo

estudo, os autores processaram o mesmo aço em condições convencionais (taxa de resfriamento de  $10 \text{ Ks}^{-1}$ ), sendo que as partículas de reforço apresentaram morfologia irregular com diâmetro entre 1 e  $15 \mu\text{m}$ , contrastando com a morfologia esférica e diâmetro de 50-200 nm das partículas formadas no depósito conformado por spray. Com tensão de escoamento e limite de resistência à tração duas vezes maiores, além do módulo de Young 13% superior, o aço processado por CS se sobressaiu em relação ao produzido convencionalmente, sem, contudo, comprometer a ductilidade.

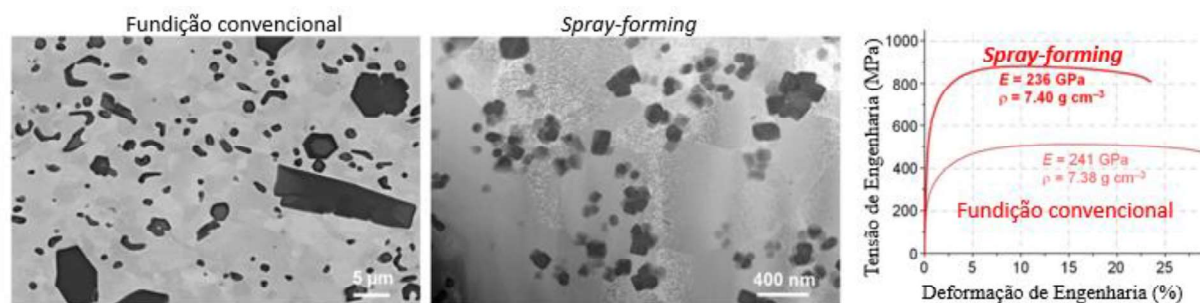


Figura 2.8 - Microestruturas do aço Fe-6.38Ti-2.4B processado por fundição convencional e CS, juntamente às curvas tensão-deformação de engenharia. Adaptado de [8].

#### 2.4.2 Manufatura aditiva: fusão seletiva a laser

A manufatura aditiva envolve processos do tipo *bottom-up*, nos quais as peças são produzidas camada por camada [42]. Esta rota está em ascensão no escopo de materiais metálicos devido a sua versatilidade, possibilitando a produção de peças de dimensões variáveis, geometrias complexas e que necessitam de elevada precisão dimensional. Atualmente, as indústrias biomédica, automotiva e aeroespacial são as principais consumidoras de peças fabricadas por manufatura aditiva para a produção de seus produtos.

Os processos de manufatura aditiva podem ser classificados de acordo com a fonte de energia, o sistema de alimentação e o volume do componente empregados. No presente projeto, a técnica de interesse é a Fusão Seletiva a Laser (FSL) ou fusão de leito de pó a laser, habitualmente utilizada para aços [43]. Neste método, uma camada de pó da liga é depositada sobre uma

plataforma e fundida através da aplicação direcional do laser. Em seguida, uma nova camada de pó é depositada sobre a região pré-fundida e, novamente, o laser é direcionado para a fabricação de uma nova seção. Cada camada é uma fina seção do modelo, sendo que quanto mais fina esta for, mais próxima do modelo será a peça final. Este processo se repete sucessivamente até a obtenção da peça final na geometria pré-estabelecida [42–44]. A Figura 2.9 ilustra esquematicamente o processamento pela técnica de FSL.

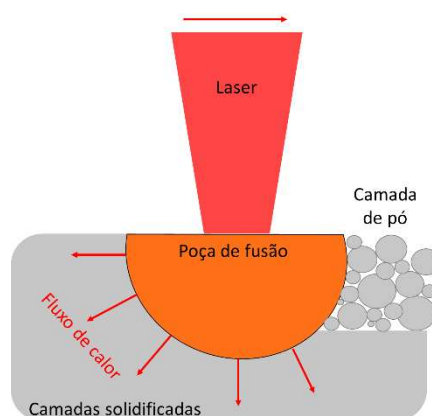


Figura 2.9 – Esquema ilustrativo da técnica de FSL.

Os principais desafios dessa técnica estão associados a obtenção de peças com elevada densificação e livre de defeitos (trincas, delaminações, porosidade). Essas características podem ser controladas através dos parâmetros de processo, como: potência, velocidade de varredura, espaçamento entre camadas, espessura de camada, estratégia de varredura, entre outros [44,45]. Além disso, as propriedades do pó empregado, como morfologia, distribuição de tamanho de partícula e fluidez, também são determinantes para este tipo de processamento.

A FSL é categorizada como um processo de solidificação rápida, ou seja, fora da condição de equilíbrio, apresentando elevados gradientes térmicos e taxas de resfriamento que podem atingir valores superiores a  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$  [42,46,47]. A incidência do laser sobre a camada de pó depositada leva a formação da poça de fusão, a qual é composta pelo metal líquido proveniente do pó depositado e da camada anterior parcialmente refundida. Além disso, o calor gerado pela

passagem do laser pode afetar a microestrutura das camadas solidificadas anteriormente, gerando a região denominada como zona termicamente afetada (ZTA). Mudanças microestruturais na ZTA, como crescimento de grão, precipitação e transformações de fase, são comumente observadas.

Apesar do processo de FSL envolver refusões e repetidos ciclos térmicos, a solidificação segue um modelo consolidado [48]. O tamanho do grão é determinado pelo produto do gradiente térmico ( $G$ ) e da velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido ( $V$ ). Já a morfologia da estrutura de solidificação é determinada pela razão entre  $G$  e  $V$ . Em elevados  $G/V$  (isto é, alto gradiente e baixa velocidade da interfase sólido-líquido) a estrutura é planar. À medida que a razão é diminuída, as estruturas variam entre celular, colunar dendrítica e equiaxial dendrítica.

No processo de FSL a solidificação se inicia no limite da poça de fusão e é direcionada para o centro da poça. Devido a nucleação heterogênea e aos elevados gradientes térmicos envolvidos, existe uma forte tendência de um crescimento epitaxial a partir dos grãos parcialmente refundidos da camada anteriormente solidificada [49]. Esta condição leva a formação de grãos colunares que crescem perpendicularmente ao limite da poça e ao longo do gradiente máximo de temperatura, como mostrado na Figura 2.10. Essa estrutura de solidificação induz a formação de uma microestrutura anisotrópica [50]. A presença de grãos colunares em grandes quantidades pode levar a deterioração das propriedades mecânicas das ligas. Entretanto, estudos recentes [51–54] indicam que a FSL possibilita a obtenção de uma microestrutura constituída por grãos equiaxiais refinados, homogêneos e sem textura quando empregado no processamento de ligas metálicas reforçadas por partículas. A presença destes compostos favorece então a isotropia e possibilita o incremento das propriedades mecânicas.

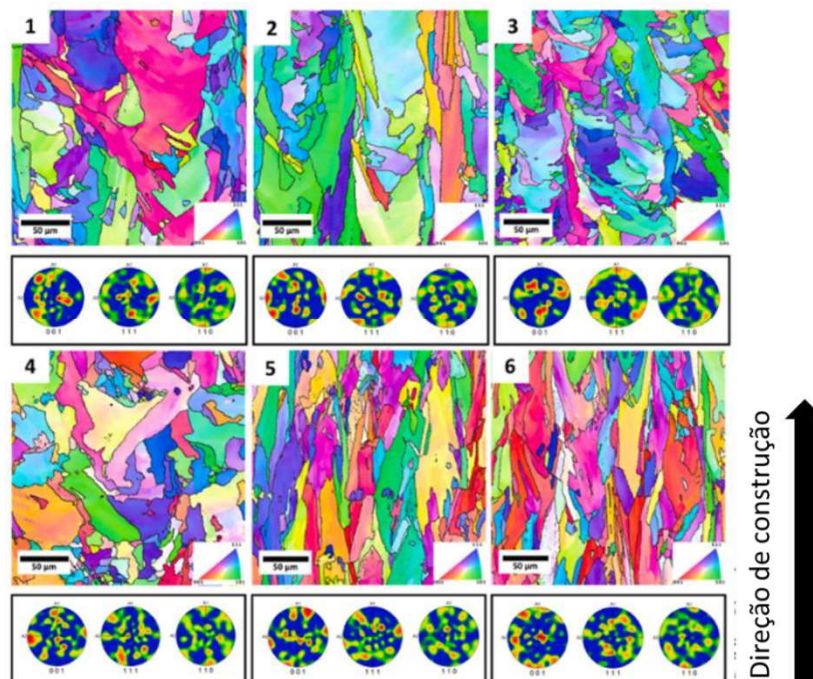


Figura 2.10 - Imagens de EBSD-IPF e figuras de polo de um aço FeMnAlC processado pela rota de FSL com a combinação de diferentes parâmetros de processo. Adaptado de [55].

Um recente trabalho [41] avaliou o processamento por FSL de aços Fe-Ti-B e obteve como produto final um aço rígido, leve e resistente. A pré-liga foi preparada, em seguida, refundida, atomizada e, por fim, a peça foi fabricada pelo método FSL. Os autores observaram que os boretos grosseiros formados durante o processo de fundição convencional para obtenção da pré-liga se tornaram nanométricos ( $\approx 80$  nm de diâmetro) após o processo de FSL, demonstrando a efetividade da técnica no refino microestrutural. A Figura 2.11 ilustra esquematicamente as alterações ocorridas em cada etapa de processamento.

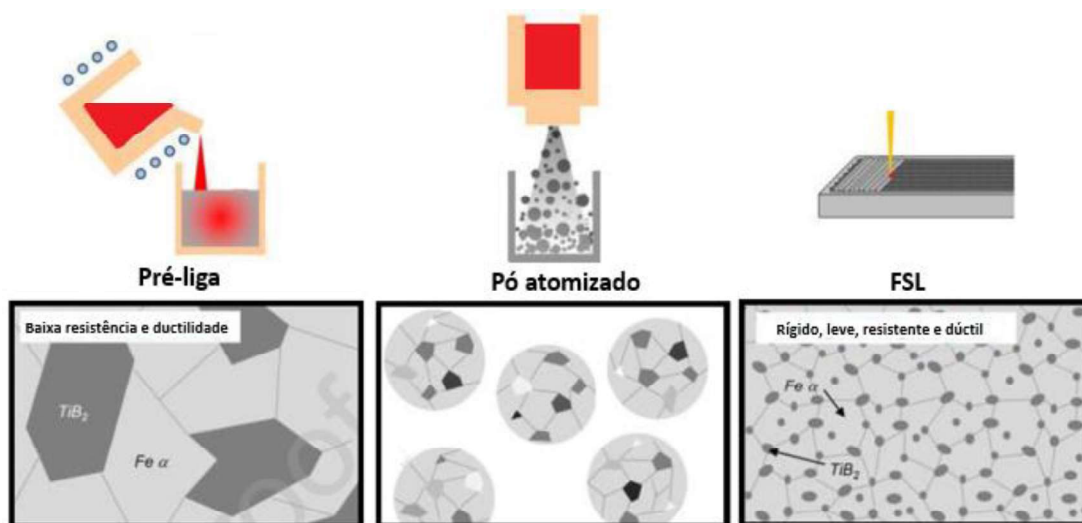


Figura 2.11 - Ilustração das microestruturas resultantes ao decorrer dos processos. Adaptado de [41].

Yang et al. [56] explicam que a formação de grãos equiaxiais refinados em metais reforçados pode ocorrer devido à nucleação heterogênea sobre as partículas de reforço e ao ancoramento dos contornos de grão (efeito de Zener). Desta forma, o crescimento do grão colunar é interrompido pelo grande número de grãos equiaxiais nucleados à frente da interface de solidificação. Quanto maior for a quantidade de partículas de reforço, mais obstáculos para o movimento do contorno de grão e, conseqüentemente, mais lento será o crescimento do grão colunar [53]. O crescimento mais lento da frente de solidificação leva à formação de uma região de superresfriamento à frente da interface sólido-líquido que propicia a nucleação de novos grãos. Assim, o efeito combinado da presença de potenciais sítios de nucleação e um líquido superresfriado à frente da interface sólido-líquido permitiria a redução do tamanho dos grãos colunares e, conseqüentemente, o refino microestrutural, como mostrado nas Figuras 2.12a e 2.12b. Quanto ao superresfriamento, pode ser térmico ou constitucional, ou ambos, sendo que este tópico ainda está em discussão na comunidade científica.

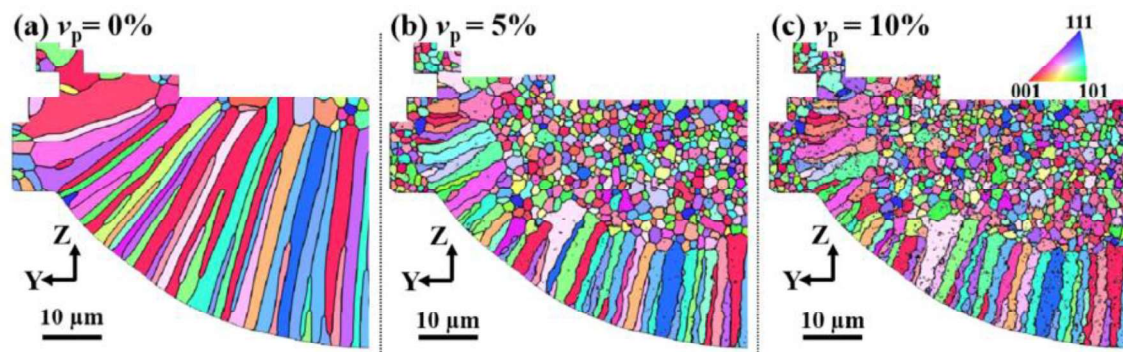


Figura 2.12 - Simulação das morfologias dos grãos das poças de fusão sob diferentes frações volumétricas de  $\text{TiB}_2$  ( $v_p$ ). a) 0%vol., b) 5%vol. e c) 10%vol. [56]

Salman et al. [57] investigaram a influência da adição de 2,5% e 5% em volume de  $\text{TiB}_2$  na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L produzido por FSL. Como mostrado na Figura 2.13, a adição de partículas nanométricas de  $\text{TiB}_2$  não alterou a formação da morfologia celular observada no plano perpendicular à direção de construção, mas culminou no significativo refino microestrutural, visto que o tamanho médio do grão celular foi reduzido de 527 nm a 46 nm e 32 nm, à medida que se adicionou 2,5% e 5% de  $\text{TiB}_2$ , respectivamente. Em síntese, os autores observaram que a distribuição uniforme das nanopartículas cerâmicas (50 – 100 nm) ao longo dos contornos de grão juntamente com o refino da microestrutura, contribuíram para o aumento da resistência sem comprometer a ductilidade. A mesma distribuição homogênea e refinamento estrutural foi identificado por AlMangour et al.[58] no compósito H13- $\text{TiB}_2$  processado por FSL e os autores ainda constataram que o material apresentou resistência ao desgaste muito superior ao aço H13 sem o reforço.



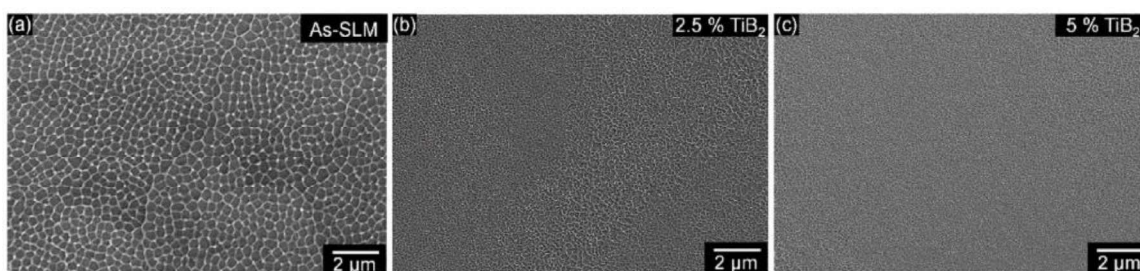


Figura 2.13 - – Microestrutura do aço inoxidável 316L processado por manufatura aditiva (a) sem adição de  $TiB_2$  e com adição de (b) 2,5% e (c) 5% em volume de  $TiB_2$  [57].

Com o intuito de elevar as propriedades mecânicas e de desgaste de uma liga TNTZ ( $\beta$ -Ti), Batalha et al. [59] produziram um compósito a partir da mistura mecânica dos pós de TNTZ e de  $TiB_2$ . Embora tenha ocorrido uma reação entre a matriz de Ti e as partículas de  $TiB_2$  durante o processo de FSL, levando à formação de TiB, o compósito apresentou maior isotropia, grãos mais refinados e maior limite de escoamento que a liga TNTZ processada da mesma maneira, porém, sem adição das partículas de reforço.

Ainda que sem a adição de partículas cerâmicas, Yan et al. [60] foram os primeiros a processar um aço FeMnAlC por FSL. A microestrutura foi constituída por grão equiaxiais e colunares dendríticos, resultando em uma elevada microdureza e baixo coeficiente de fricção. O método de FSL também foi empregado para manufatura de aços alto manganês [61], sendo que as ligas produzidas apresentaram ductilidade superior a 20%, com atuação de mecanismos de incremento de plasticidade (efeito TRIP e TWIP).

Diante disso, os resultados na literatura apontam que a manufatura aditiva é uma rota promissora para a produção de aços reforçados por partículas cerâmicas e, portanto, também será uma rota avaliada neste trabalho.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta de maneira sintetizada as etapas e as metodologias aplicadas no desenvolvimento do trabalho. Afim de facilitar a discussão, o presente trabalho foi seccionado em 3 etapas. A primeira consistiu na avaliação da influência do carbono na microestrutura e nas propriedades dos compósitos produzidos por fusão a arco. Na segunda etapa foram analisados o efeito da constituição da matriz e da fração de partículas de reforço nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais processados por CS. Na etapa 03, avaliou-se o efeito da aplicação de uma elevada taxa de resfriamento na microestrutura e nas propriedades do compósito selecionado.

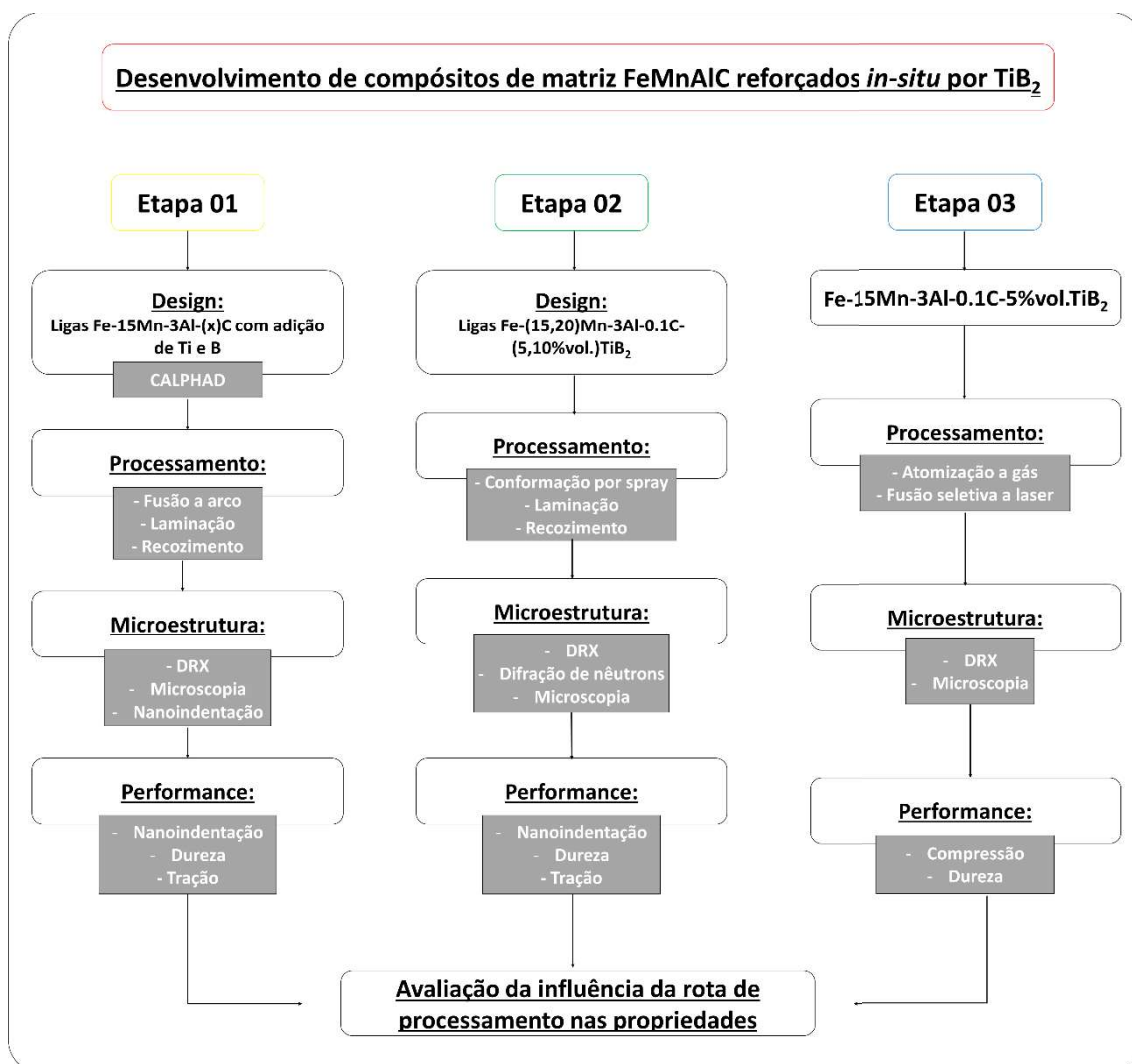


Figura 3.1 – Fluxograma representativo das etapas e metodologias empregadas no desenvolvimento do presente trabalho.

### 3.1 Etapa 01: Avaliação da influência do teor de carbono na formação de $TiB_2$

#### 3.1.1 Cálculos termodinâmicos – Método CALPHAD

Esta primeira etapa teve como objetivo selecionar composições do sistema FeMnAlC-TiB<sub>2</sub> visando a formação de 5% e 10% em volume de TiB<sub>2</sub> através do método CALPHAD. Para isso foi necessário avaliar a influência do teor de carbono (0, 0.1 e 0.4%p.) na formação *in situ* das partículas de reforço desejadas (TiB<sub>2</sub>). Os cálculos termodinâmicos foram realizados através da base de dados PanFe2020 do software Pandat, e as bases TCFE7 e TCFE9 do software Thermo-Calc®. Os diagramas gerados foram confrontados com resultados reportados na literatura e a base TCFE9 foi selecionada para o prosseguimento da pesquisa, uma vez que se mostrou mais satisfatória para descrever o sistema FeMnAlC-TiB<sub>2</sub>.

Com base nos resultados obtidos em estudos anteriores [7], os teores de manganês e alumínio foram fixados em 15% e 3% em peso, respectivamente. Os teores de titânio e boro avaliados seguiram a estequiometria atômica de 1:2, de acordo com a estrutura do TiB<sub>2</sub>. A Tabela 3.1 apresenta as composições nominais em peso dos compósitos e seus respectivos aços referências não reforçados, isto é, aços FeMnAlC sem adição de titânio e boro. Afim de facilitar as discussões, os compósitos serão denominados através da letra “C” seguido dos teores de titânio e carbono, enquanto que os aços de referência, através de “REF” e o teor de carbono, conforme indicado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1– Composição nominal em porcentagem em peso dos compósitos e dos aços de referência selecionados através do método CALPHAD.

	<b>Denominação</b>	<b>Composição (%p.)</b>
Fe-15Mn-3Al-(x)C	REF-0C	Fe-15Mn-3Al
	REF-0.1C	Fe-15Mn-3Al-0.1C
	REF-0.4C	Fe-15Mn-3Al-0.4C
Fe-15Mn-3Al-(x)C-1.67Ti-0.75B	C-1.67Ti	Fe-15Mn-3Al-1.67Ti-0.75B
	C-1.67Ti-0.1C	Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.67Ti-0.75B
	C-1.67Ti-0.4C	Fe-15Mn-3Al-0.4C-1.67Ti-0.75B
Fe-15Mn-3Al-(x)C-3.35Ti-1.51B	C-3.35Ti	Fe-15Mn-3Al-3.35Ti-1.51B
	C-3.35Ti-0.1C	Fe-15Mn-3Al-0.1C-3.35Ti-1.51B
	C-3.35Ti-0.4C	Fe-15Mn-3Al-0.4C-3.35Ti-1.51B

### 3.1.2 Processamento

Afim de validar as predições termodinâmicas, as composições foram produzidas em forno a arco voltaico da marca *Bühler* e modelo *Hechingen* D72379 sob atmosfera inerte de argônio, disposto no Laboratório de Materiais Nanocristalinos I do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar). Para a produção de lingotes de 40 gramas, foram utilizados ferro eletrolítico, manganês e alumínio de elevada pureza e os binários Fe-Ti, Fe-B e Fe-C como matérias-primas. Com o intuito de promover uma maior homogeneidade microestrutural, os lingotes foram tratados termicamente a 1000°C por 5 horas em um forno EDG 3000 com atmosfera controlada. Em seguida, os materiais foram laminados a quente, utilizando um laminador duo reversível da marca FENN, disposto no Laboratório de Conformação Mecânica e Tratamento Térmicos (DEMa-UFSCar). Nesta etapa foram realizados pequenos passes de redução com consecutivos intervalos de reaquecimento dos lingotes a 1000°C. A finalidade da conformação mecânica foi, além de garantir uma maior homogeneidade química, produzir chapas com 2 milímetros de espessura, como mostrado na Figura 3.2, para posterior usinagem de corpos de prova de tração e para ensaios de determinação de módulo de elasticidade através da Técnica de Excitação por Impulso (TEI). Após

a laminação, as chapas foram novamente tratadas termicamente a 1000°C por 20 minutos para recristalização microestrutural.

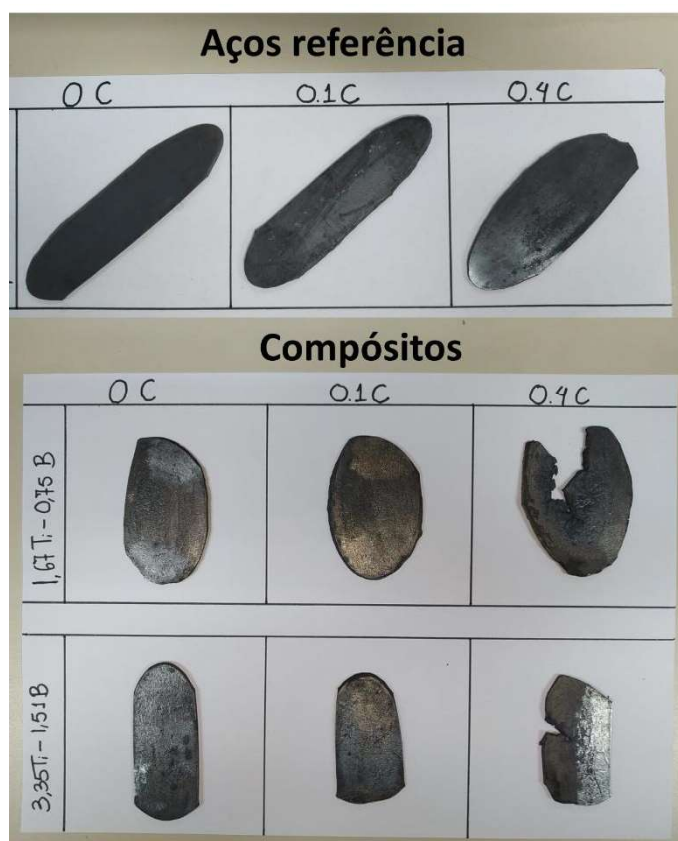


Figura 3.2 - Aços referências e compósitos após o processo de laminação a quente.

### 3.1.3 Caracterização microestrutural

As composições químicas foram determinadas através da combinação de três técnicas. O carbono foi quantificado por combustão e absorção de infravermelho através do equipamento LECO CS-844. O titânio e boro foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) utilizando o equipamento Thermo iCAP 7000. Através de uma análise estatística, os teores de Mn e Al foram estipulados pela técnica de microanálise por (EDS).

A identificação inicial das fases foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance ECO operando com energia de Cu-K $\alpha$ . As análises foram realizadas para ângulos de Bragg

entre 20° e 90°, utilizando um passo de 0.02° e velocidade de varredura de 0.02 s<sup>-1</sup>. Os padrões de difração foram indexados com auxílio dos softwares VESTA.

A microestrutura foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando microscópios Philips XL-30 FEG disposto no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – UFSCar) e Zeiss AURIGA Compact acoplado com detectores Oxford X-Max<sup>N</sup> (EDS) e Oxford NordlysNano (EBSD), alocado no Serviço de Microscopia Eletrônica da Universidade Politécnica de Valência. A preparação metalográfica se deu por embutimento das amostras em baquelite, seguido de lixamento com lixa d'água entre as granas de 120 a 2000. O polimento se deu apenas com alumina 1 µm para análises convencionais, enquanto que as amostras destinadas a caracterização por EBSD foram polidas em uma suspensão de sílica coloidal (40 nm) usando o equipamento VibroMet 2.

#### **3.1.4 Caracterização física e mecânica**

A técnica de nanoindentação foi utilizada para mensurar o módulo de elasticidade e dureza das diferentes partículas formadas, usando o equipamento NANO G200 – MTS com indentador do tipo Berkovich, disposto no Instituto de Tecnologia de Materiais da Universidade Politécnica de Valência (ITM-UPV). Empregando o modo de medição de rigidez contínua (*Continuous Stiffness Measurement – CSM*) com amplitude de 2 nm e frequência de 45 Hz, matrizes de 40 µm x 40 µm foram geradas nas amostras C-3.35Ti e C-3.35Ti-0.4C, totalizando 64 indentações por matriz. Como o equipamento não possui precisão suficiente para realizar a indentação em uma região micrométrica específica, as amostras citadas acima foram selecionadas devido a maior quantidade de partículas formadas e, portanto, maior probabilidade de que as indentações coincidissem com as mesmas. Com o intuito de reduzir o efeito da matriz ferrosa nas medidas de módulo e dureza, os ensaios foram configurados com penetração fixa de 250 nm. Análises de MEV foram realizadas nas regiões das indentações para identificar as partículas penetradas. Os módulos de elasticidade globais foram determinados pela técnica de excitação por impulso

(ASTM E1876-22) através do equipamento Sonelastic® – ATCP e a densidade através do princípio de Arquimedes.

Os valores de microdureza Vickers foram determinados através de um microdurômetro da marca Shimadzu – HMV-G, aplicando uma carga de 300 gramas (2.942 N) por 15 segundos. O limite de escoamento, limite de resistência a tração e alongamento foram determinados através de ensaios de tração a temperatura ambiente realizados em uma máquina de ensaios universais da marca Shimadzu AG-X e conduzidos a uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A deformação foi aferida através de um vídeo extensômetro modelo TRViewX Shimadzu. Devido as pequenas dimensões das chapas laminadas, três corpos de prova de cada composição foram usinados para a realização de ensaios de tração como mostrado na Figura 3.3.

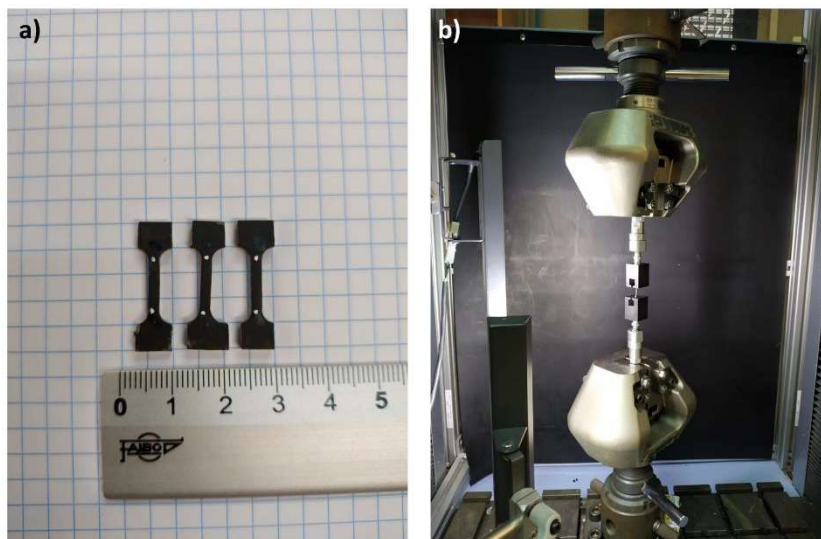


Figura 3.3 - (a) Corpos de prova de tração e dispositivo acoplado a máquina de ensaios universais para realização de ensaios de tração em corpos de prova pequenos.



### 3.2 Etapa 02: Avaliação da influência da matriz e da fração volumétrica de TiB<sub>2</sub>

Nesta etapa foi avaliada a influência da constituição da matriz e da fração de partículas de reforço nas propriedades dos compósitos. Fixando o teor de carbono de acordo com as conclusões da etapa 01, variou-se o teor de Mn em dois níveis com o objetivo de se obter compósitos de diferentes matrizes. O teor de Mn de 15%p. foi selecionado para produzir materiais com matriz ferrítica, enquanto que o teor de 20%p., para obtenção de uma matriz austenítica. Para cada tipo de matriz, teores de Ti e B foram adicionados para formação de 5% e 10% em volume de TiB<sub>2</sub>. Com a finalidade de se evitar a formação de outros boretos, o Ti foi adicionado com 10% em excesso em relação a proporção estequiométrica com o boro. A Tabela 3.2 apresenta as nomenclaturas, composições nominais dos compósitos avaliados, e os valores de densidade e módulo de elasticidade teóricos.

Tabela 3.2 – Valores de densidade e módulos de elasticidades teóricos.

Denominação	Composição (%p.)	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade teórico (GPa)
C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub>	Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.84Ti-0.75B	7,33	209
C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub>	Fe-15Mn-3Al-0.1C-3.68Ti-1.51B	7,18	221
C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub>	Fe-20Mn-3Al-0.1C-1.84Ti-0.75B	7,40	200
C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub>	Fe-20Mn-3Al-0.1C-3.68Ti-1.51B	7,25	213

Os valores de densidade foram calculados a partir da Equação 3.1, a qual parte do princípio que as propriedades efetivas do compósito são definidas pelas propriedades e frações volumétricas das fases que o constituem.

$$\rho_C = \rho_M V_M + \rho_R V_R \quad (3.1)$$

Onde  $\rho_C$ ,  $\rho_M$  e  $\rho_R$  representam as densidades do compósito, da matriz e da partícula de reforço, respectivamente. Já  $V_M$  corresponde à fração volumétrica da matriz e  $V_R$ , à fração volumétrica da partícula de reforço.

O módulo de elasticidade teórico foi calculado com base no modelo de Halpin-Tsai [34], a qual, dentre os modelos micromecânicos, é um dos mais aplicados em compósitos de matriz metálica e é dada pela equação 3.2.

$$E_C = \frac{E_M + 2V_R(E_R - E_M)}{1 + V_R(E_R - E_M)/E_M} \quad (3.2)$$

Onde  $E_C$ ,  $E_M$  e  $E_R$  representam os módulos de elasticidade do compósito, da matriz e da partícula de reforço, respectivamente. Os valores aplicados nas equações (3.1) e (3.2), correspondente as propriedades que constituem o compósito, foram selecionadas com base na etapa 01, e na literatura, estando apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades utilizadas para a determinação das densidades e dos módulos de elasticidade teóricos.

$\rho_{Fe-\alpha}^*$	$\rho_{Fe-\gamma}^*$	$E_{Fe-\alpha}^*$	$E_{Fe-\gamma}$ [7]	$E_{TiB_2}$ [9]
7,48 g/cm <sup>3</sup>	7,55 g/cm <sup>3</sup>	195 GPa	185 GPa	500 GPa

\* Dados extraídos da etapa 01.

### 3.2.1 Processamento

Os compósitos foram produzidos pela rota de CS em um equipamento de escala laboratorial disposto no Laboratório de Fundição (DEMa-UFSCar). Utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 3.4, cargas de 4,5 kg de material foram utilizadas para produção dos depósitos, sendo as cargas compostas pelas mesmas matérias-primas indicadas na seção 3.1.2, com exceção do ferro eletrolítico.

Tabela 3.4 - Parâmetros utilizados na CS dos compósitos.

Distância de voo	350 mm
Frequência de rotação do substrato	20 rpm
Pressão de atomização (nitrogênio)	10 bar
Bocal de atomização	6 mm
Temperatura de vazamento	1600 °C

Embora essa rota tenha sido selecionada devido a possibilidade de gerar compósitos de microestrutura refinada e com elevada homogeneidade química [8,62], houve a formação de estruturas complexas e aglomeração de partículas. Foi destacado anteriormente que a distribuição das partículas de reforço é um dos fatores que influenciam o comportamento mecânico dos compósitos. Desta forma, após o processamento por conformação por spray, fez-se necessário a inclusão de uma nova etapa para diminuir a heterogeneidade microestrutural.

Assim, a laminação a quente seguida de tratamento térmico de recozimento foi empregada. Os depósitos foram laminados a 1000°C em um laminador duo reverso da marca FENN, com repetidas pausas entre passes para reaquecimento do material. Após a obtenção de chapas com espessura final de 2,5 milímetros (equivalente a uma redução de área de aproximadamente 75%), as mesmas foram recozidas em um forno a 1000°C por 20 minutos e resfriadas em água. Ambos os equipamentos estão dispostos no Laboratório de Conformação Mecânica e Tratamentos Térmicos (DEMa-UFSCar).

### 3.2.2 Caracterização microestrutural

Semelhante a etapa 01, as composições químicas foram determinadas através das técnicas de combustão e quantificação por absorção de infravermelho, ICP-OES e EDS. A técnica de DRX também foi empregada utilizando o difratômetro Bruker D8 Advance ECO operando nas mesmas condições apresentadas na seção 3.1.3.

A difração de nêutrons *in situ* foi empregada com a finalidade de avaliar as transformações durante os ensaios de tração do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>. As análises foram realizadas através do difratômetro TAKUMI, disposto na linha 19

da Instalação Experimental de Materiais e Ciências da Vida (*Materials and Life Science Experimental Facility - MLF*) localizada no Complexo de Pesquisa do Acelerador de Prótons do Japão (J-PARC). O eixo de carregamento e, portanto, o corpo de prova foi alinhado a 45° em relação ao feixe de nêutrons incidente. Dois conjuntos de detectores, instalados a  $\pm 90^\circ$  em relação ao feixe incidente, coletaram os nêutrons difratados com vetor de dispersão paralelo e normal ao eixo de carregamento. Devido a limitações na geometria do corpo de prova, o ensaio foi realizado até 20% de deformação.

A técnica de MEV foi empregada para avaliação microestrutural dos compósitos em diferentes condições. Foram utilizados os microscópios: FEG XL30 Phillips, Mira TESCAN, ULTRA 55 Zeiss, e AURIGA Compact Zeiss. As caracterizações por EBSD foram realizadas através do detector NordlysNano – Oxford acoplado ao último microscópio listado. A preparação metalográfica se deu de maneira similar à descrita na etapa 01.

### **3.2.3 Caracterização física e mecânica**

A partir das amostras laminadas e recozidas, foram determinadas as densidades através do método de Arquimedes, e os módulos de elasticidade pela Técnica de Excitação por Impulso, usando o equipamento Sonelastic® - ATCP. A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de tração conduzidos à temperatura ambiente, utilizando uma Instron 5500R com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e extensometria ótica. Quatro corpos de prova de cada compósito foram ensaiados em conformidade com a norma ASTM E8/E8M [63]. Caracterizações microestruturais foram realizadas na seção longitudinal e nas superfícies de fraturas dos corpos de prova tracionados com o intuito de avaliar o comportamento da matriz e das partículas de reforço mediante a deformação. A partir das curvas tensão-deformação foram determinadas as curvas de taxa de encruamento ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) e obtenção do coeficiente de encruamento de cada compósito.

Adicionalmente, foram realizados ensaios tribológicos do tipo esfera em placa, no modo recíproco, nas superfícies polidas das amostras laminadas, utilizando um equipamento *Plint and Partners* – TE 67 COMPENDX disposto no

Laboratório de Ensaio de Desgaste (DEMa-UFSCar). Esses ensaios foram realizados em conformidade com a norma ASTM G133-05, com exceção da utilização de esferas de alumina de 5 mm de diâmetro, ao invés de 4,76 mm. As trilhas foram feitas paralelamente à direção de laminação. As condições empregadas nos ensaios tribológicos estão sintetizadas na Tabela 3.5. Os testes foram realizados em triplicata com a finalidade de assegurar a repetibilidade dos resultados.

Tabela 3.5 – Condições empregadas nos ensaios tribológicos.

Carga	25 N
Comprimento da trilha	10 mm
Distância percorrida	100 m
Frequência	5 Hz
Velocidade de deslizamento	0,1 ms <sup>-1</sup>
Umidade relativa	50 ± 10%
Temperatura	25°C

O coeficiente de atrito foi calculado de maneira automática pelo equipamento, visto que o mesmo possui uma célula de carga que mensura a força de resistência ao movimento ao longo de toda distância percorrida. As superfícies desgastadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, através do equipamento PHILLIPS FEG-XL 30, disposto no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa). A perda volumétrica foi determinada através de microscopia confocal, utilizando o equipamento *Alicona InfiniteFocus SL* disposto no Departamento de Engenharia Mecânica – UFSCar. A taxa de desgaste específica (K) foi determinada através da equação 3.3:

$$K = \frac{V}{F \times L} \quad (3.3)$$

Dado que “V” corresponde ao volume removido (mm<sup>3</sup>), “F” é a força normal aplicada (N) e “L” é distância percorrida (m).

### 3.3 Etapa 03: Processamento pela técnica de FSL

Após os processos de *design* e otimização de composições e propriedades realizados nas etapas anteriores, o compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> foi selecionado para o prosseguimento do estudo. Dessa maneira, a presente etapa teve como objetivo a avaliação do efeito de elevadas taxas de resfriamento associadas aos processos de atomização e FSL na microestrutura e nas propriedades do compósito.

#### 3.3.1 Atomização a gás e classificação do pó

Lingotes de C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> (Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.67Ti-0.75B) foram produzidos por fundição convencional, a partir das mesmas matérias-primas reportadas na Etapa 02. O material foi atomizado a gás em um equipamento disposto no Instituto Leibniz de Tecnologia de Materiais (*Leibniz - Institut für Werkstofforientierte Technologien*, IWT, Bremen, Alemanha). Os parâmetros de processamento estão descritos na Tabela 3.6. Um total de 2,6 kg de pó foram obtidos a partir da atomização de um lingote de 2,9 kg.

Tabela 3.6 – Parâmetros de processo utilizados na atomização a gás

Temperatura de vazamento	1720°C
Superaquecimento	220°C
Gás de atomização	Nitrogênio
Pressão de atomização	16 bar
Diâmetro do bocal de atomização	2.5 mm

O pó foi inicialmente peneirado abaixo de 250 µm para remoção das partículas mais grosseiras. Em sequência, seguiu para o peneiramento vibratório em um equipamento Retsch Vibro, de acordo com a seguinte classificação: 0 - 20 µm; 20 – 63 µm; 63-90 µm e 90 – 125 µm. A fração de pó com tamanho de partícula entre 20 – 63 µm foi selecionada para produção de amostras pela rota de FSL. As distribuições do tamanho de partícula foram medidas por difração a laser, através do equipamento Malvern Mastersize 2000. A circularidade e a

razão de aspecto foram determinadas através de análises estatísticas de imagens usando o sistema de medição ótica Malvern Morphologi G3.

A fluidez do pó destinado ao processamento por FSL foi avaliada por diferentes métodos. A técnica de *Hall Flow* foi empregada utilizando um funil com bocal de 5 mm e 50 g de amostra de pó, em concordância com a norma ISSO 4490. A técnica de *Tap Density* foi aplicada através do equipamento JET STAV II, de acordo com a norma DIN ISSO 3953, com frequência de 5 batidas por segundo, totalizando 3000 batidas. O ângulo de avalanche foi determinado através de um dispositivo desenvolvido pelo Instituto Leibniz - IWT (Bremen, Alemanha), o qual associa um tambor rotativo e uma câmera para a aquisição de imagens. Conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.4, nesta técnica são medidos os ângulos de avalanche ( $\alpha$ ) em repouso após sucessivos eventos de rotação do tambor no qual o pó está contido. Uma câmera associada ao sistema é responsável por capturar os eventos de avalanche e os ângulos foram determinados através do software ImageJ.

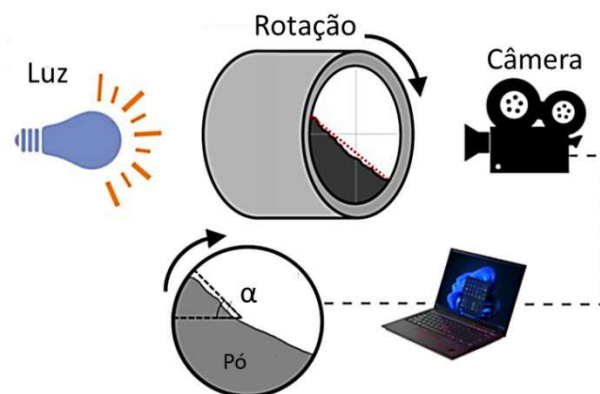


Figura 3.4 – Esquema ilustrativo da técnica de determinação do ângulo de avalanche utilizada para mensurar a fluidez do pó.

As diferentes faixas granulométricas foram caracterizadas por difração de raios X e MEV. A segunda técnica foi utilizada para análise da morfologia superficial e da microestrutura da seção transversal das partículas. A técnica de EBSD também foi empregada na seção transversal com o intuito de analisar a distribuição de tamanho de grão.

### 3.3.2 Processamento

O processamento por FSL foi realizado no IWT-Bremen em uma máquina AconityMINI equipada com um feixe de laser de fibra de itérbio com diâmetro de 63  $\mu\text{m}$  e com um sistema de aquecimento de substrato. Baseando-se no modelo Box-Behnken, a potência variou em 118, 158 e 197 W, a velocidade de varredura em 600, 900 e 1200 mm/s e o *hatching spacing* em 30, 60 e 90  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Tabela 3.7. A espessura de camada foi fixada em 30  $\mu\text{m}$  e a rotação bidirecional de 67° entre camadas foi adotada como estratégia de varredura. Cubos de dimensões de 5x5x5 mm foram impressos a partir do pó com faixa granulométrica de 20-63  $\mu\text{m}$ . Não foi possível a realização de um processo de otimização de parâmetros mais criteriosa devido à pequena quantidade de pó disponível. Diante disso, após análises em microscopia ótica e eletrônica, a condição com ausência de trincas e menor porosidade foi selecionada para a produção dos corpos de prova.

Tabela 3.7 – Parâmetros utilizado no processamento por FSL

Condição	Potência [W]	Velocidade [mm/s]	Sobreposição [ $\mu\text{m}$ ]
1	118	600	60
2	197	600	60
3	118	1200	60
4	197	1200	60
5	118	900	30
6	197	900	30
7	118	900	90
8	197	900	90
9	158	600	30
10	158	1200	30
11	158	600	90
12	158	1200	90
13	158	900	60
14	158	900	60
15	158	900	60
16	158	900	60
17	158	900	60
18	158	900	60
19	158	900	60
20	158	900	60



Inicialmente, foram impressos 9 corpos de prova de tração e 3 barras de seção retangular destinadas ao ensaio não-destrutivo para a obtenção do módulo de elasticidade dinâmico. Entretanto, durante o processo de corte por eletroerosão para remoção das amostras do substrato, trincas foram formadas e/ou propagadas, comprometendo a integridade das peças. A estratégia encontrada foi imprimir corpos de prova cilíndricos para compressão (3 mm de diâmetro por 7 mm de altura) e blocos de dimensões 5x5x15 para determinação da densidade e do módulo de elasticidade. A Figura 3.5 mostra as amostras impressas para avaliação dos parâmetros e para a caracterização física e mecânica.

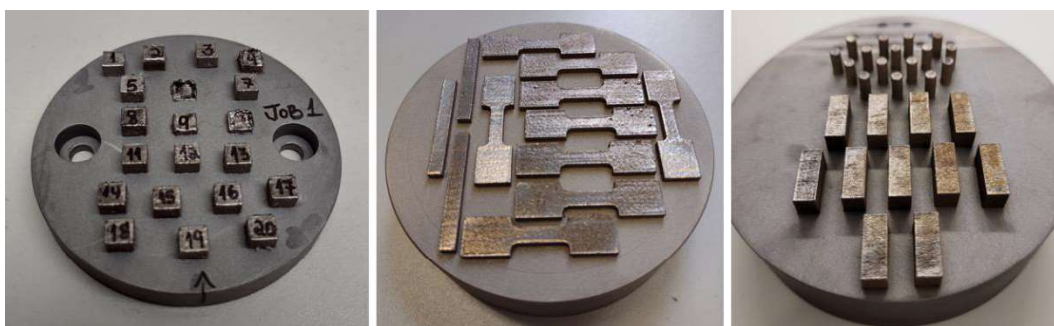


Figura 3.5 – Amostras do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> processadas pela técnica de FSL.

### 3.3.3 Caracterização microestrutural

De maneira análoga as etapas anteriores, a composição química da peça impressa foi determinada através das técnicas de EDS, ICP-OES e absorção de infravermelho, estando os resultados apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Composição química do material produzido por FSL.

Material	Mn	Al	C	Ti	B	Fe
C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub>	12.3	2.5	0.1	1.8	0.8	Bal.

A microestrutura dos pós atomizados e das amostras processadas por FSL foram analisadas através da técnica de MEV. Foi utilizado o microscópio MIRA TESCAN integrado com os detectores de EBSD XFlash<sup>®</sup> 6I30 – Bruker, e

de EDS e-Flash<sup>FS</sup> – Bruker. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi empregada, utilizando o equipamento FEI Tecnai modelo G2F20. O sistema de mapeamento de orientação cristalográfica (ASTAR) associado ao microscópio foi utilizado com a finalidade de identificar as nanoestruturas obtidas. Além disso, técnica de Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS) foi aplicada com o intuito de avaliar a disposição do boro na microestrutura.

### **3.3.4 Caracterização física e mecânica**

As densidades dos blocos impressos foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. Alguns blocos tiveram suas dimensões reduzidas para 5x3x15mm (através de uma fresadora) para otimizar o ensaio de excitação por impulso (Sonelastic<sup>®</sup> - ATCP), utilizado para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos.

Ensaio de compressão nos corpos de prova cilíndricos foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM- UFSCar) em uma máquina de ensaios universais Instron 5900R, equipada com vídeo extensômetro Instron – Advanced Video Extensometer. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , em conformidade com a norma ASTM E9-09. A microdureza Vickers foi determinada utilizando um microdurômetro Shimadzy – HMV-G, com aplicação de uma carga de 300 gramas por 15 segundos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Etapa 01 - Avaliação da influência do teor de carbono na formação de TiB<sub>2</sub>.

#### 4.1.1 Método CALPHAD

A Figura 4.1 apresenta o caminho de solidificação dos compósitos listados na Tabela 3.1 na condição de equilíbrio termodinâmico. Conforme mostrado na Figura 4.1a e Figura 4.1d, os cálculos termodinâmicos indicam que nos compósitos sem carbono, ou seja, C-1.67Ti e C-3.35Ti, TiB<sub>2</sub> é nucleado a partir do líquido, correspondendo a única fase de reforço formada. Em ambas as composições, a solidificação se inicia pela formação de ferrita delta. Por volta de 1200°C existe uma reação semelhante a peritética (reação 4.1) na qual a ferrita primária é totalmente consumida. Em 1100°C todo líquido é consumido e as frações volumétricas de 5% e 10% de TiB<sub>2</sub> são atingidas em C-1.67Ti e C-3.35Ti, respectivamente, mantendo-se constantes até baixas temperaturas. Abaixo de 700°C, a austenita é consumida para formação de ferrita.



As previsões mostradas na Figura 4.1b e Figura 4.1e indicam que a presença de carbono influi de maneira significativa na formação de TiB<sub>2</sub>. O processo de solidificação de C-1.67Ti-0.1C também se inicia com a formação de ferrita, entretanto, ao invés de TiB<sub>2</sub>, a segunda fase nucleada passa a ser TiC. Em C-3.35Ti-0.1C, a nucleação de ferrita e TiC ocorrem praticamente simultaneamente. Aumentando o teor de carbono para 0,4%p., TiC torna-se a fase primária em ambos os sistemas, como mostrado na Figura 4.1c e Figura 4.1f.

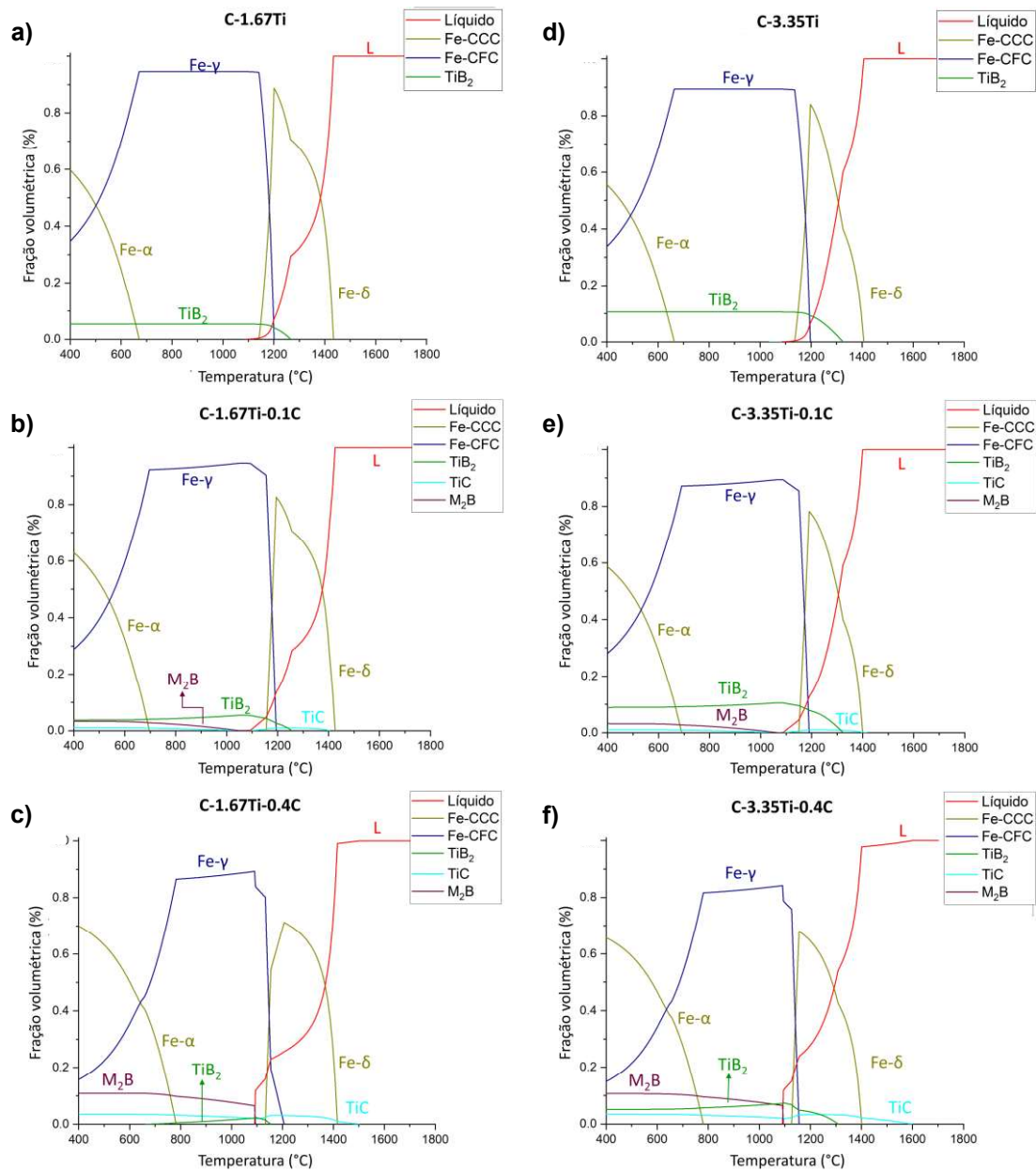


Figura 4.1– Fração volumétrica das fases em função da temperatura dos compósitos (a) C-1.67Ti, (b) C-1.67Ti-0.1C, (c) C-1.67Ti-0.4C, (d) C-3.35Ti, (e) C-3.35Ti-0.1C e (f) C-3.35Ti-0.4C.

Devido a nucleação de TiC, a quantidade de titânio disponível para formação de TiB<sub>2</sub> é reduzida e, conseqüentemente, o boro passa a estar em excesso no sistema. Com o líquido enriquecido em boro, o processo de solidificação continua até atingir a temperatura no qual esse elemento se combina com o ferro e manganês. Desta forma, todo o líquido remanesce é consumido na formação do boreto (Fe,Mn)<sub>2</sub>B (M<sub>2</sub>B). O efeito do carbono na

evolução microestrutural dos compósitos está esquematicamente representado na Figura 4.2.

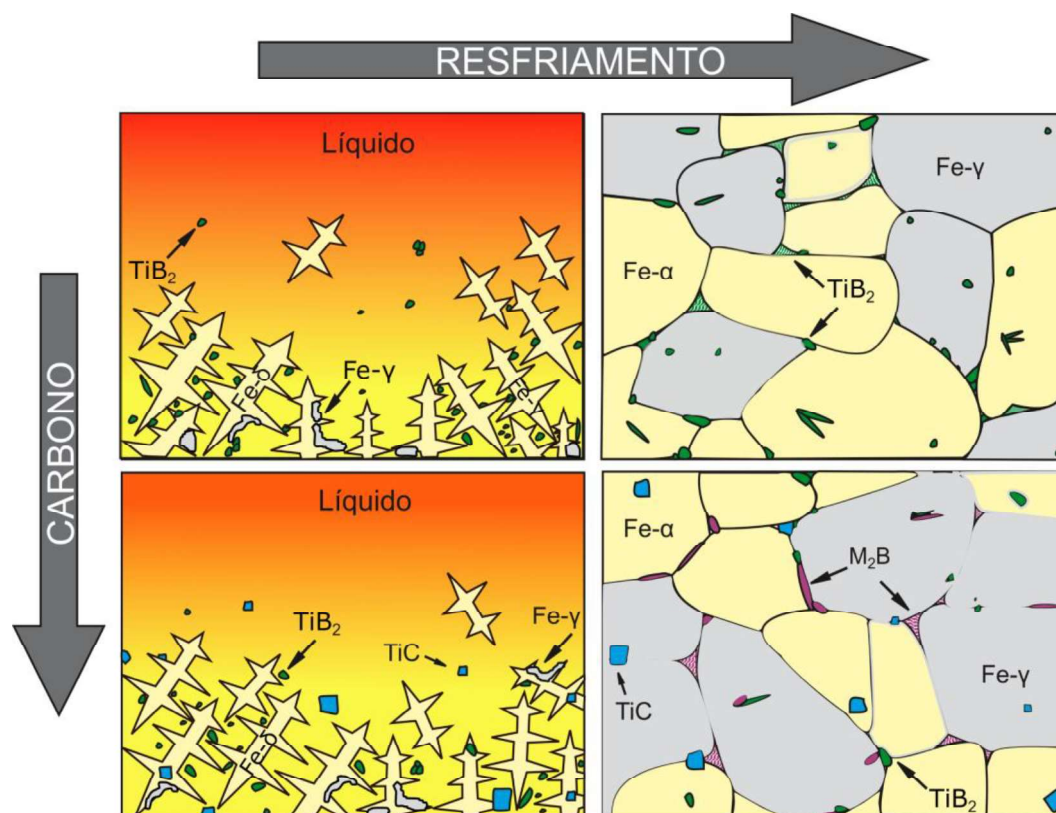
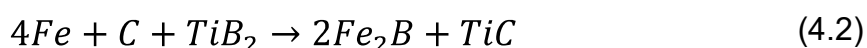


Figura 4.2– Ilustração esquemática da influência da adição de carbono na evolução microestrutural durante o processo de solidificação.

Além disso, as previsões apontam que a introdução de carbono no sistema leva a alteração da fração volumétrica das partículas através de reações no estado sólido. Como é observado nos compósitos com 0,1%p. e 0,4%p. de carbono, abaixo da temperatura *solidus* a quantidade de  $TiB_2$  é reduzida, enquanto se aumenta a de  $TiC$  e  $M_2B$ . Possivelmente o carbono em solução sólida na austenita passa a interagir com  $TiB_2$  de acordo com a reação (4.2) proposta por Degnan et al. [64]



A Figura 4.3 representa a fração volumétrica das partículas formadas a  $500^\circ C$  em função do teor de carbono nos sistemas C-1.67Ti-(x)C e C-3.35Ti-(x)C. É possível observar com clareza a tendência de redução da quantidade de

TiB<sub>2</sub> e aumento de TiC e M<sub>2</sub>B à medida que o teor de carbono é acrescido. Ao introduzir 0.4%p de carbono no sistema, a formação de TiB<sub>2</sub> foi totalmente suprimida no C-1.67Ti-0.4C e reduzida pela metade no C-3.35Ti-0.4C. As frações de TiC e M<sub>2</sub>B obtidas foram equivalentes para ambos os sistemas, sendo igual a 3,5%vol. e 11%vol. respectivamente.

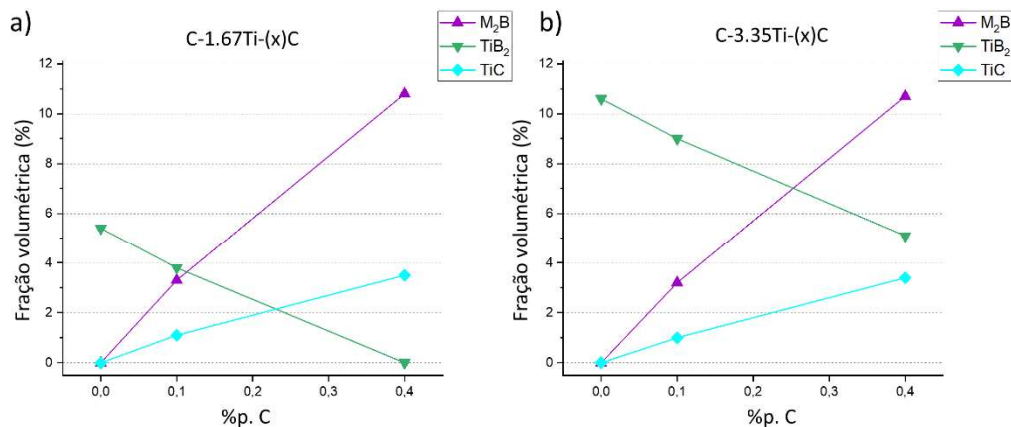


Figura 4.3– Fração volumétrica das partículas presentes a 500°C nos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C de acordo com as previsões obtidas pelo método CALPHAD .

Conforme as previsões apresentadas na Figura 4.1b e Figura 4.1e, a adição de 0,1%p. de carbono não leva a alterações significativas nas temperaturas *liquidus* e *solidus* quando comparado com os sistemas sem carbono. Entretanto, a introdução de 0,4%p. C levou a um aumento significativo da temperatura *liquidus* de maneira que os intervalos de solidificação atingiram os valores aproximados de 400K e 500K em C-1.67Ti-0.4C e C-3.35Ti-0.4C, respectivamente. Este aumento é explicado pelo fato de que o carboneto se torna a fase primária e sua temperatura de nucleação aumenta com o incremento do teor de carbono, como mostrado na Figura 4.4. Em contrapartida, a temperatura de formação de TiB<sub>2</sub> é diminuída. A temperatura de formação de M<sub>2</sub>B se mantém aproximadamente constante para os dois sistemas independentemente do teor de carbono.

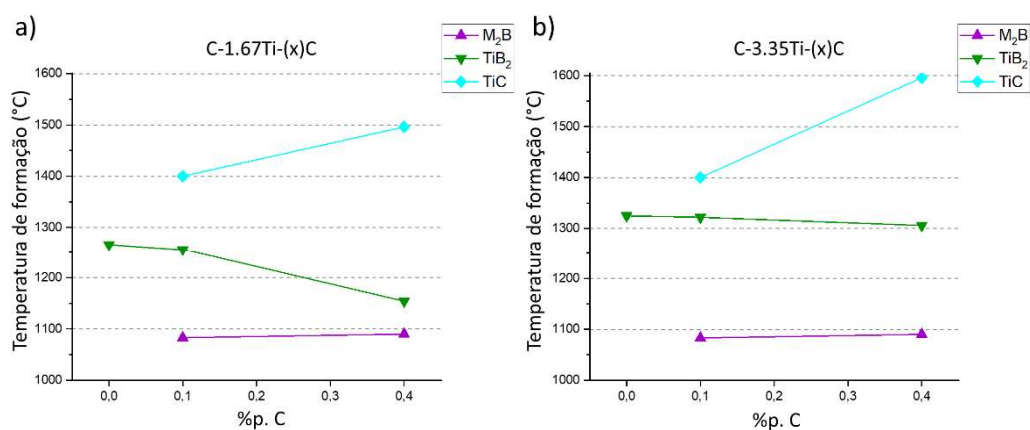


Figura 4.4– Temperatura de formação de equilíbrio das partículas nos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C.

Em relação a constituição da matriz ferrosa, os cálculos mostram que o aumento de titânio e boro não exercem influência significativa. Embora o carbono seja um elemento austenitizante, sua adição reduziu o intervalo de temperatura de um material com matriz totalmente austenítica, aumentando a temperatura da transformação austenita-ferrita.

#### 4.1.2 Caracterização microestrutural

A Tabela 4.1 apresenta as composições químicas dos compósitos produzidos por fusão a arco, demonstrando bastante proximidade com as composições nominais.

Tabela 4.1 – Composição química dos aços referencias e dos compósitos

<b>Material</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>C</b>	<b>Ti</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>
REF-0C	14.9	2.5	<0.01	-	-	Bal.
REF-0.1C	15.5	2.5	0.11	-	-	Bal.
REF-0.4C	15.8	2.6	0.39	-	-	Bal.
C-1.67Ti	15.2	2.8	<0.01	1.44	0.72	Bal.
C-1.67Ti-0.1C	15.1	3.1	0.13	1.62	0.76	Bal.
C-1.67Ti-0.4C	15.1	2.9	0.38	1.39	0.67	Bal.
C-3.35Ti	14.9	3.1	0.02	3.28	1.32	Bal.
C-3.35Ti-0.1C	14.8	3.3	0.12	2.90	1.18	Bal.
C-3.35Ti-0.4C	15.6	3.4	0.36	2.67	1.52	Bal.

A Figura 4.5 apresenta os padrões de DRX dos materiais laminados e recozidos. O aço de referência livre de carbono, REF-0C, apresenta microestrutura totalmente ferrítica. À medida que se aumenta o teor de carbono, inicia-se a formação de austenita até se atingir um aço majoritariamente austenítico em REF-0.4C.

No sistema C-1.67Ti-(x)C, Figura 4.5b, o compósito sem carbono possui matriz ferrítica e os picos de  $TiB_2$  foram identificados. Com a adição de 0,1 %p. de carbono, a matriz passa a ser constituída por ferrita e austenita e os picos de  $TiB_2$  se mantiveram. A elevação do teor de carbono para 0,4%p. resultou na formação de  $TiC$  e  $M_2B$ , enquanto que a formação de  $TiB_2$  foi suprimida ou reduzida a frações não identificáveis pela técnica de DRX.



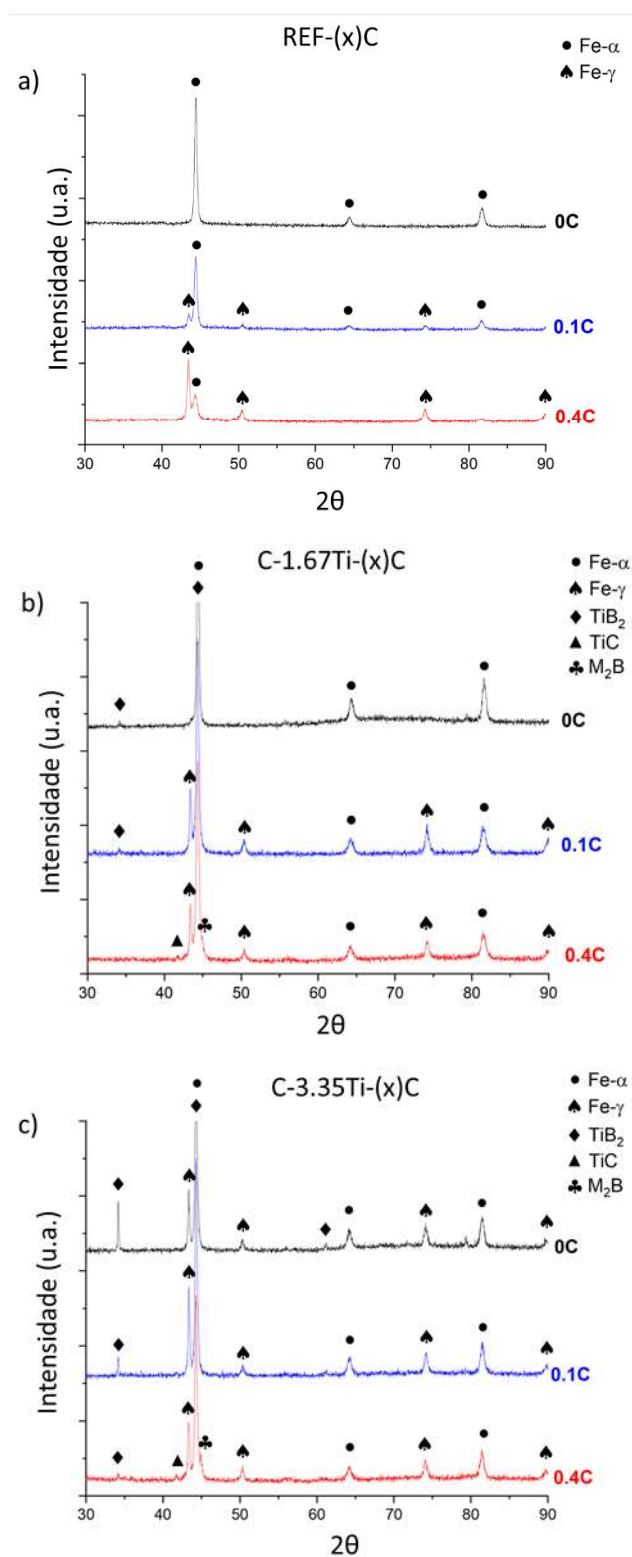


Figura 4.5 – Padrões de DRX dos sistemas a) REF-(x)C, b) C-1.67Ti-(x)C e c) C-3.35Ti-(x)C produzidos em forno a arco, seguido de laminação a quente e recozimento.

O mesmo comportamento foi observado nos compósitos do sistema C-3.35Ti-(x)C, Figura 4.5c, isto é, redução de intensidade dos picos de  $TiB_2$  e surgimento dos picos de TiC e  $M_2B$  em consequência do aumento do teor de carbono. Todavia, diferentemente do C-1.67Ti-0.4C, a formação de  $TiB_2$  não foi totalmente suprimida em C-3.35Ti-0.4C, em concordância com as previsões termodinâmicas. Em relação a matriz, diferentemente de REF-0C e C-1.67Ti-0C, em C-3.35Ti-0C a fase austenita foi identificada.

A Figura 4.6 apresenta as microestruturas dos compósitos estudados. É possível observar que o material C-1.67Ti é constituído por finas partículas de  $TiB_2$  com morfologias irregulares e arredondas que se aglomeraram e formaram uma estrutura de rede nas regiões dos contornos de grão da matriz ferrosa. As mesmas características foram observadas na amostra C-1.67Ti-0.1C. A microestrutura do compósito C-1.67Ti-0.4C é caracterizada por partículas de TiC e  $M_2B$ , identificadas pelas setas ciano e roxa na Figura 4.6a. Como previsto pelo método CALPHAD, TiC é formado de maneira primária durante a solidificação, o que justifica o tamanho grosseiro ( $\sim 5 \mu m$ ) e a morfologia facetada. É importante destacar que a identificação das fases foi realizada através de mapeamentos de EDS que serão apresentados futuramente.

Além de impactar na fração das partículas formadas, o aumento dos teores de titânio e boro alterou seus tamanhos e distribuições, como mostrado na Figura 4.6b. A microestrutura do compósito C-3.35Ti é constituída por partículas de  $TiB_2$  arredondadas e com formato de ripas com comprimento de 15  $\mu m$ . Como indicado pelos cálculos termodinâmicos, a nucleação de  $TiB_2$  em temperaturas mais elevadas permite que as partículas cresçam, gerando estruturas maiores em relação as observadas na amostra C-1.67Ti. No compósito C-3.35Ti-0.1C partículas facetadas de TiC cercadas por  $TiB_2$  foram identificadas. A introdução de 0,4%p. de carbono gerou uma microestrutura complexa com elevada fração de partículas.

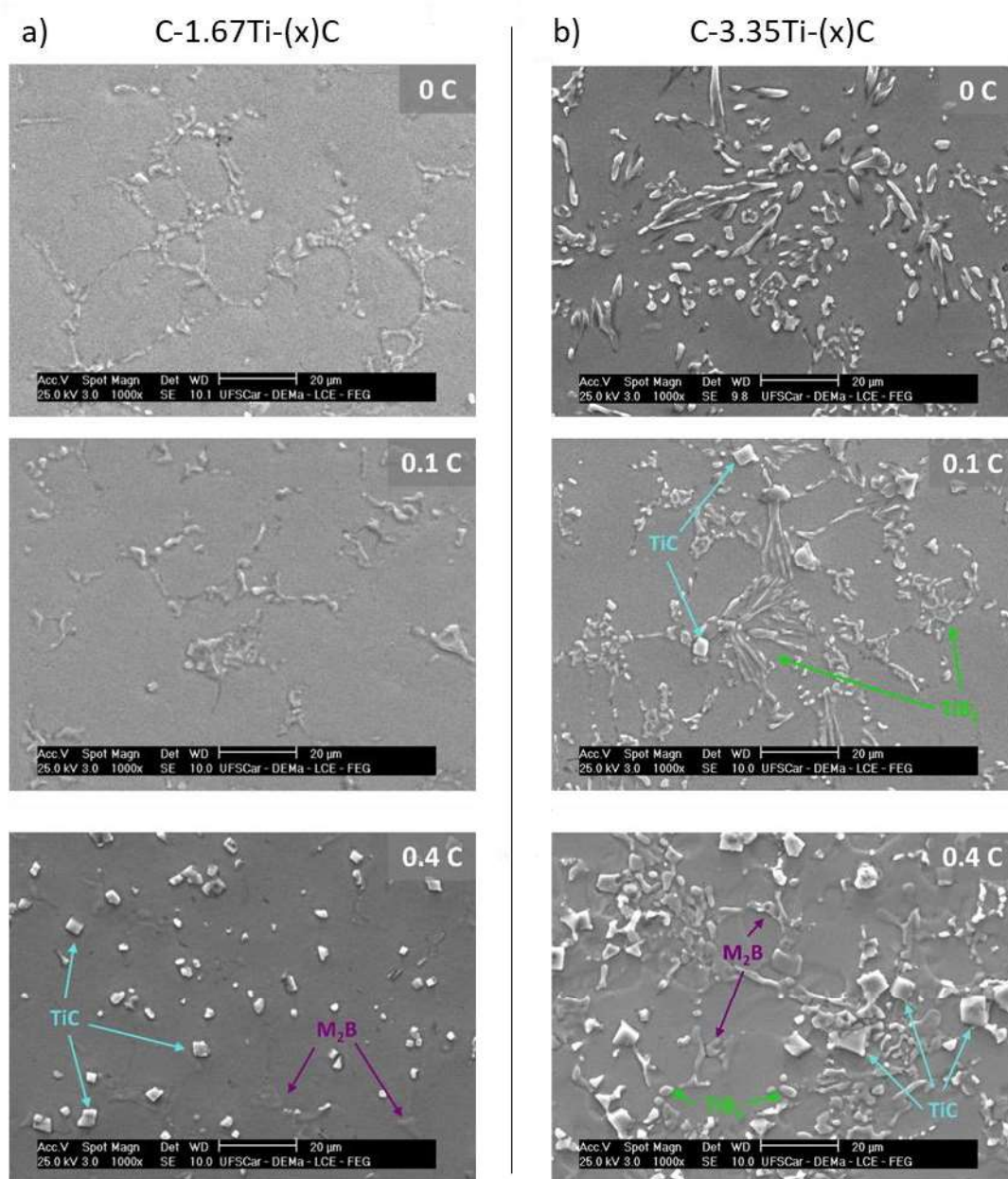


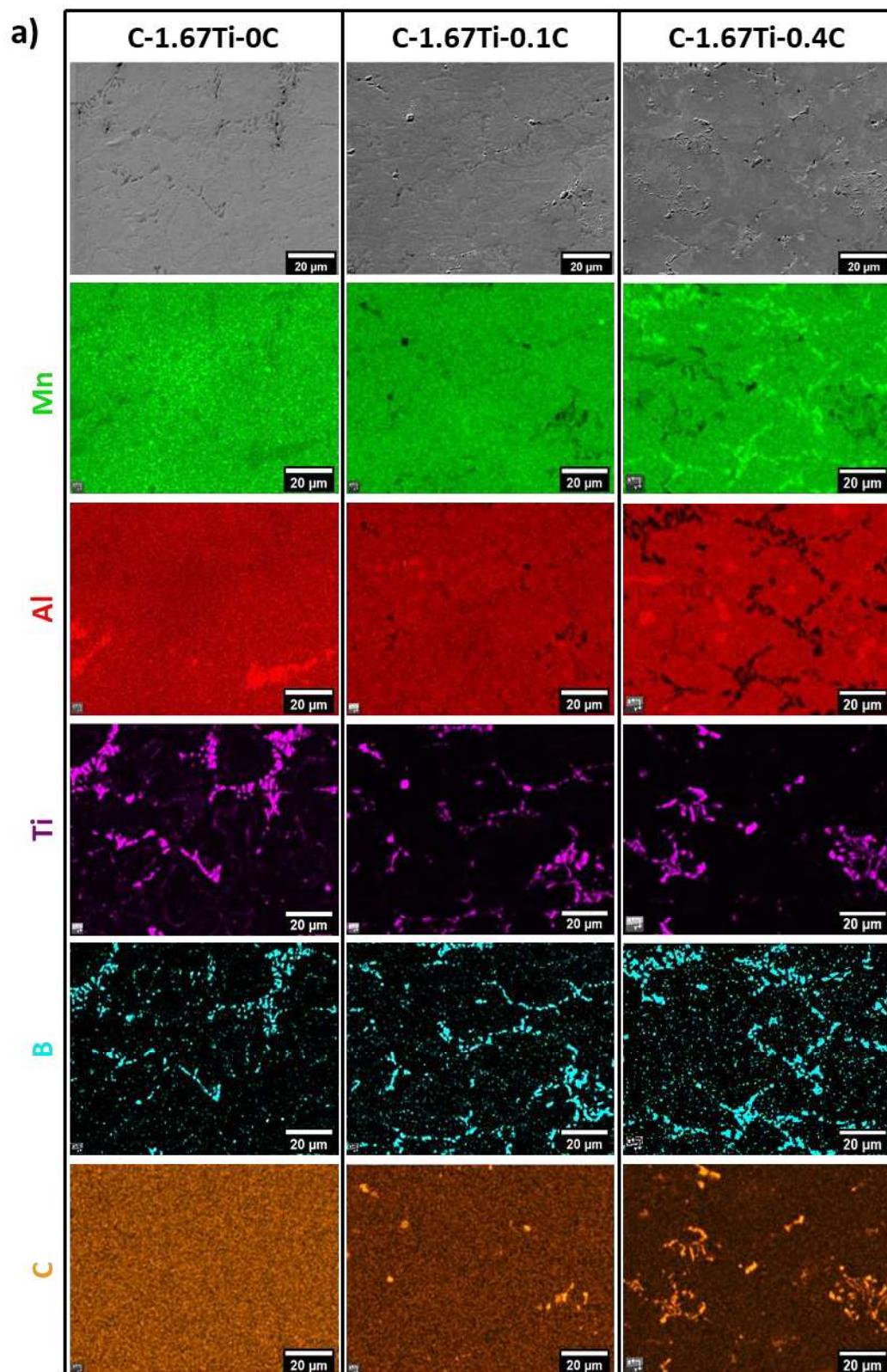
Figura 4.6 – Imagens de MEV em sinal SE dos compósitos dos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C obtidos por fundição em forno a arco, seguido de laminação a quente e recozimento.

As imagens apresentadas na Figura 4.7 sugerem que o processo de laminação não resultou na fratura de partículas e nem descolamento da interface matriz-partícula, efeitos esses reportados por Rana et al. [26]. Provavelmente, a integridade das partículas foi assegurada pela elevada ductilidade da matriz FeMnAlC, que foi capaz de absorver toda a deformação imposta. A formação de

vazios provenientes do descolamento da interface matriz-partícula durante o processo de conformação mecânica foi reportado em trabalhos que utilizaram a mistura de pós (metalurgia do pó) para se obter os compósitos [65,66]. A ausência desse defeito pode ser atribuída à ligação interfacial superior nos compósitos produzidos a partir da metalurgia líquida.

A Figura 4.7 apresenta os mapeamentos de EDS dos compósitos. Devido a impossibilidade da quantificação do carbono e do boro (limitação da técnica de EDS), as análises qualitativas foram cruciais para compreensão da microestrutura. O mapeamento da amostra C-1.67Ti (Figura 4.7a) aponta que o titânio e o boro estão concentrados nas regiões das partículas, enquanto que o alumínio e o manganês estão distribuídos pela matriz ferrosa. O mapeamento do compósito C-1.67Ti-0.1C é similar ao anterior, com exceção da pequena concentração de carbono referente às partículas de TiC. No C-1.67Ti-0.4C, por sua vez, o titânio está sobreposto ao carbono, enquanto que o manganês está concentrado nas regiões ricas em boro, demonstrando que o  $M_2B$  predito pelo método CALPHAD realmente corresponde ao boreto  $(Fe,Mn)_2B$ . Como o manganês é um elemento austenitizante, a formação desse boreto reduz sua concentração na matriz, explicando o motivo, portanto, da adição de carbono reduzir o intervalo de temperatura de estabilidade da austenita observado nos cálculos termodinâmicos.

Em relação a constituição das partículas, o mapeamento de EDS dos compósitos C-3.35Ti-(x)C (Figura 4.7b) convergem para os resultados do sistema anterior. Nas amostras C-3.35Ti e C-3.35Ti-0.1C, a distribuição de alumínio e manganês na matriz não aparenta estar relacionada com presença de  $TiB_2$  e TiC. Já para o compósito C-3.35Ti-0.4C, o manganês está concentrado na matriz ao redor das partículas de  $M_2B$ .



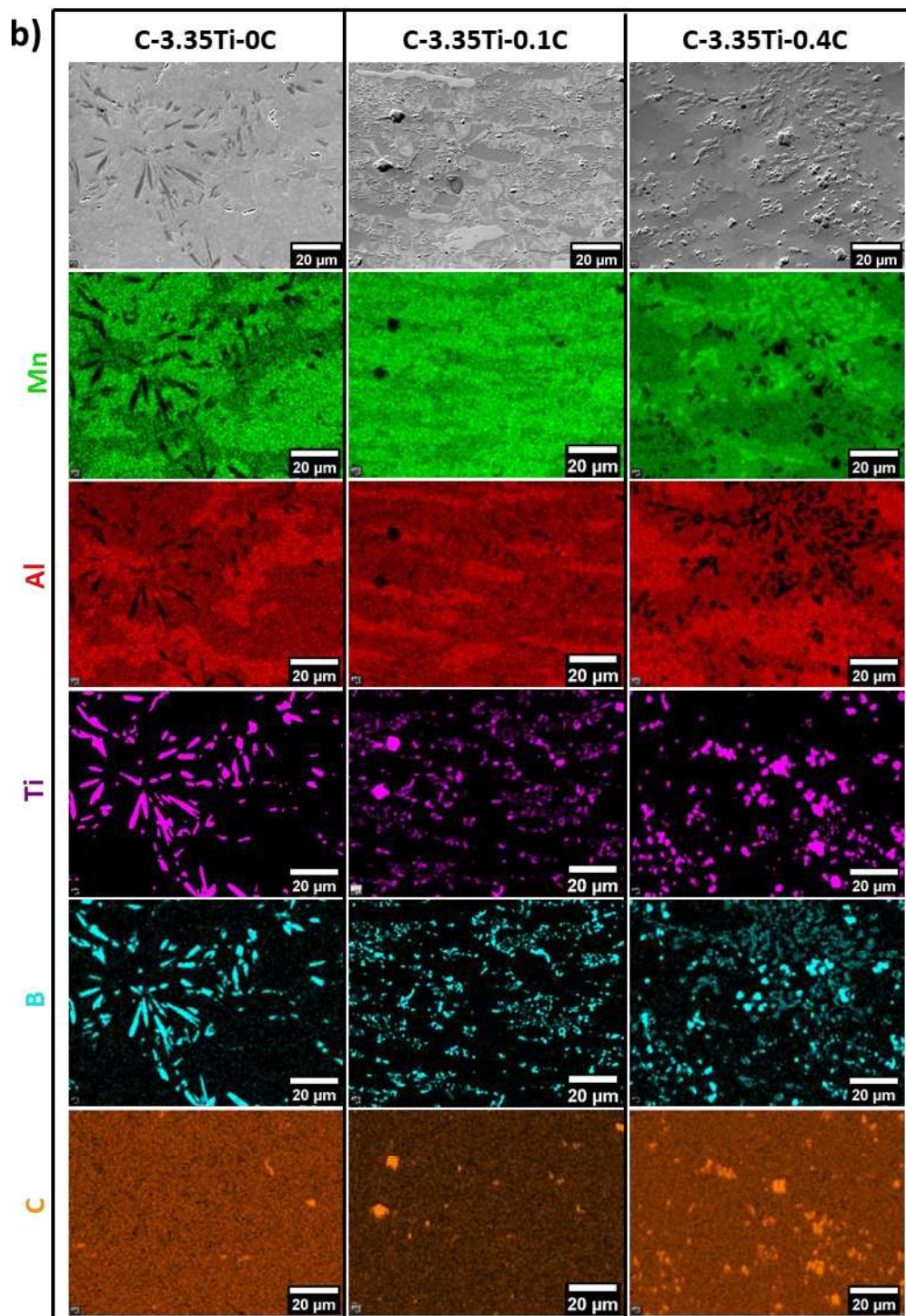


Figura 4.7 – Mapeamento de EDS dos compósitos dos sistema a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C.

A presença de clusters de partículas observados é consequência dos elevados intervalos de solidificação (principalmente nas composições com maior

teor de carbono), o qual permite que as partículas formadas a partir da fase líquida se aglomerem durante o processo de solidificação, graças ao processo de flotação induzida pela densidade [28,36].

Com a finalidade de estimar a fração de fases formadas, análises de EBSD foram realizadas nas mesmas regiões dos mapeamentos de EDS. Como mostrado na Figura 4.8a, a microestrutura do compósito C-1.67Ti é constituída por uma matriz ferrítica refinada com partículas de  $TiB_2$  distribuídas ao longo dos contornos de grão. De acordo com alguns trabalhos [67–69],  $TiB_2$  atua com um eficiente refinador de grãos, dependendo de seu tamanho. No caso do compósito C-3.35Ti, Figura 4.8d, as ripas grosseiras não foram eficazes no refino microestrutural, de modo que os grãos mais grosseiros de ferrita e austenita foram formados. Além disso, a distribuição de ferrita e austenita pode ser correlacionada com a distribuição dos elementos apresentada na Figura 4.7, de maneira que o alumínio se encontra concentrado na primeira fase, enquanto que o manganês, na segunda.

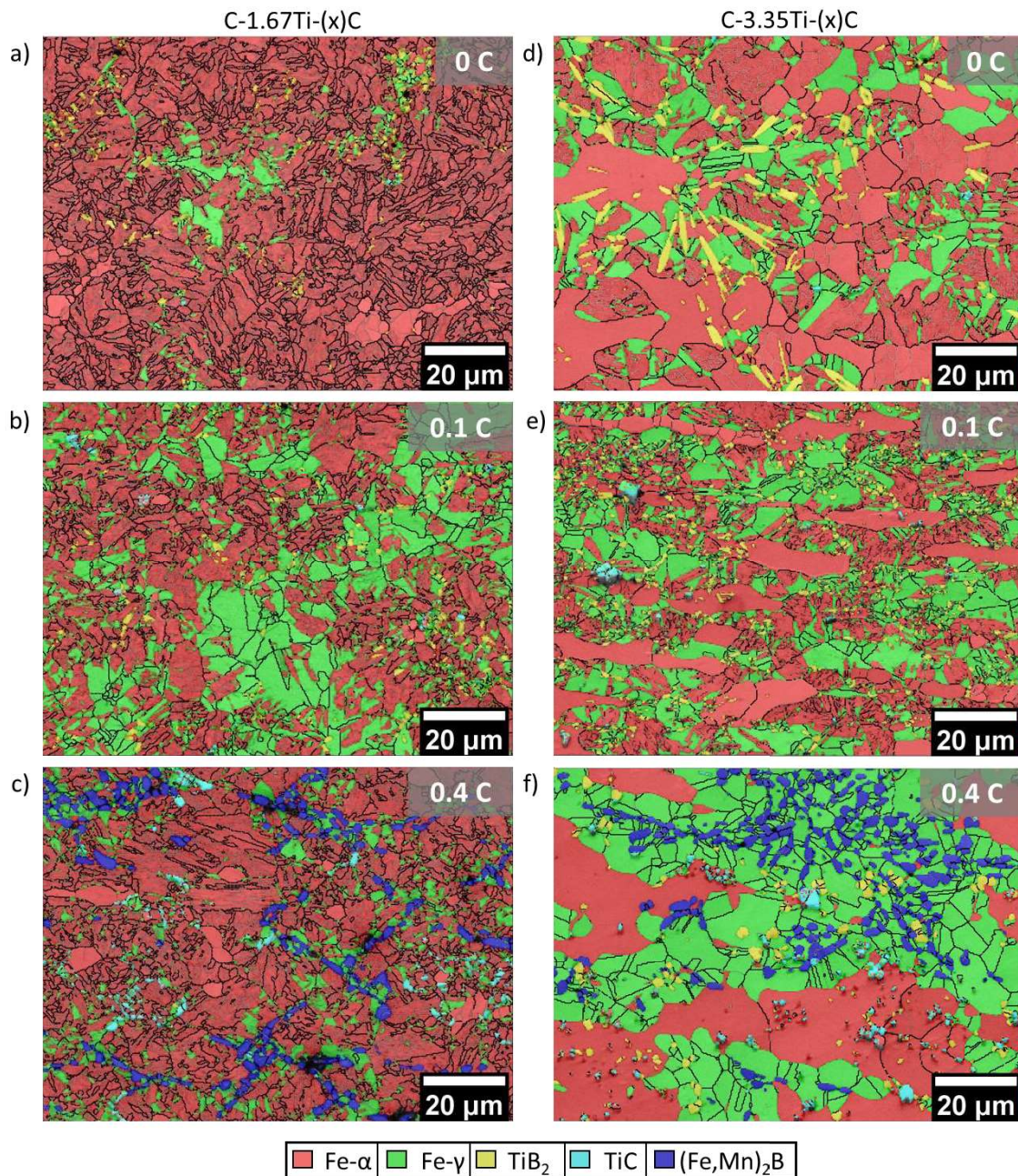


Figura 4.8 – Mapa de fases obtido através de EBSD das amostras dos sistemas (a-c) C-1.67Ti-(x)C e (d-e) C-3.35Ti-(x)C.

Em relação a formação das partículas, a quantificação de fases nas regiões analisadas revela um comportamento semelhante ao apontado pelas previsões termodinâmicas. Embora a quantificação de EBSD tenha indicado quantidades de TiB<sub>2</sub> abaixo do esperado, Figura 4.9, análises estatísticas, através de análise de imagem (microscopia ótica), apontaram para uma



quantidade de  $TiB_2$  em área de  $5,2 \pm 0,4\%$  e  $11,9 \pm 0,6\%$  para os compósitos C-1.67Ti e C-3.35Ti. Cabe salientar que esta análise de quantificação de imagem por microscopia ótica é válida apenas para os materiais sem carbono, visto que  $TiB_2$  é a única partícula formada. Outro aspecto a ser considerado é que a correlação entre fração volumétrica e em área pode ser complexa devido a morfologia e distribuições irregulares das partículas

Comparando com os compósitos sem carbono, a adição de 0,1%p. deste elemento não impactou de forma significativa a quantidade de partículas nas amostras em ambos os sistemas. A presença de carbono levou a formação aproximada de 0,5% de TiC e, por consequência, um pequeno decréscimo de  $TiB_2$  foi identificado. Em contraste, a formação de  $TiB_2$  foi totalmente suprimida no compósito C-1.67Ti-0.4C e reduzida a 3,3% no C-3.35Ti-0.4C, confirmando que o carbono é um elemento chave quando o interesse é a formação de  $TiB_2$ . A nucleação de 2% de TiC em ambos os sistemas culminou na formação de 8,5% e 9,5% de  $(Fe,Mn)_2B$  em C-1.67Ti-0.4C e C-3.35Ti-0.4C, respectivamente.

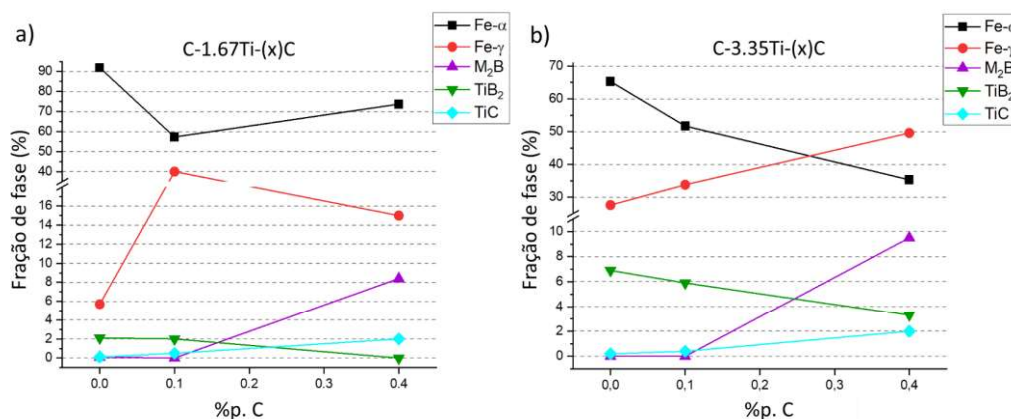


Figura 4.9 – Fração de fases dos compósitos dos sistemas a) C-1.67Ti-(x)C e b) C-3.35Ti-(x)C determinadas por EBSD.

A constituição das matrizes indicadas na Figura 4.9 apresenta algumas discrepâncias em relação as predições. Como já discutido, na condição de equilíbrio, a adição de carbono não leva a estabilização da austenita devido a formação de  $(Fe,Mn)_2B$  que reduz o teor de manganês na matriz. Entretanto, a adição de 0.1%p. de carbono levou a um aumento da quantidade de austenita

em ambos os sistemas. A pequena quantidade de TiC formada e a falta de evidência da formação de  $(Fe,Mn)_2B$  leva a crer que, devido as condições de processamento, parte do carbono se manteve em solução sólida, estabilizando a austenita. Um outro ponto é que a quantificação por EBSD indica que o compósito C-3.35Ti-0.4C apresenta uma matriz majoritariamente austenítica; entretanto, com base nas análises anteriores, acredita-se que a região analisada não corresponde a uma área representativa do material.

#### 4.1.3 Caracterização física e mecânica

Como discutido no item anterior, a adição de titânio e boro em aços de baixa densidade do sistema FeMnAlC gerou uma microestrutura complexa, constituída por um carboneto e dois boretos. Com a finalidade de avaliar a contribuição de cada uma dessas fases nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos, ensaios de nanoindentação foram realizados nas amostras C-3.35Ti e C-3.35Ti-0.4C e os resultados estão apresentados na Figura 4.10. As imagens de MEV à direita da figura indicam a cor correspondente a cada região penetrada.

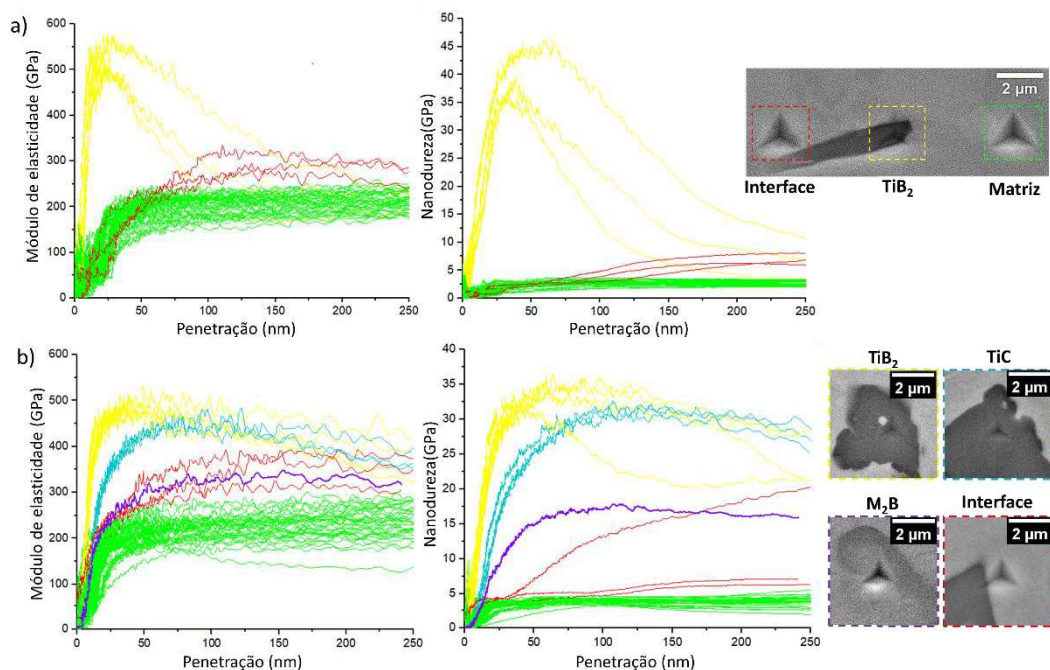


Figura 4.10 – Módulo de elasticidade e nanodureza dos constituintes microestruturais dos compósitos a) C-3.35Ti e b) C-3.35Ti-0.4C.

As indentações na região da matriz do compósito C-3.35Ti indicam valores de módulo de elasticidade de 175 – 240 GPa e nanodureza de 2 – 3.3 GPa. O compósito C-3.35Ti-0.4C, por sua vez, apresenta matriz com faixas de módulo de elasticidade e nanodureza de 190 – 280 GPa e 2.5 – GPa, respectivamente. A larga distribuição de valores pode estar associada a influência de partículas de reforço abaixo da superfície de penetração e também das diferentes propriedades entre a ferrita e austenita. É importante salientar que o valor de módulo de elasticidade é mais sensível ao volume de interação abaixo da superfície que a dureza.

Com módulo de elasticidade entre 500 - 575 GPa e nanodureza entre 32 - 45 GPa,  $TiB_2$  se destacou entre as demais partículas. Embora o carboneto ( $E = 450$  GPa e  $H = 30$  GPa) apresente valores inferiores ao  $TiB_2$ , suas características se mostram interessantes para incremento das propriedades de materiais compósitos. O boreto  $(Fe,Mn)_2B$ , por sua vez, com módulo de 320 GPa e nanodureza de 17 GPa, se mostrou como o menos eficaz na atuação como partícula de reforço.

É sabido que a presença de  $Fe_2B$  confere excelente resistência ao desgaste [70], entretanto, sua característica frágil faz com que a maioria dos autores tente evitar sua formação [28,71]. Estudos recentes indicaram que a adição de cromo, molibdênio e manganês [72–75] pode aumentar a tenacidade a fratura dos boretos  $M_2B$ . Além disso, não foram observadas partículas fraturadas após o processo de laminação, sugerindo que a presença de  $(Fe,Mn)_2B$  pode não comprometer de maneira drástica as propriedades dos compósitos.

Conforme a penetração aumenta é possível observar um progressivo decaimento do módulo de elasticidade e da nanodureza das partículas, principalmente do  $TiB_2$ . Esse comportamento pode ser explicado pela nucleação de trincas nas partículas ou pela influência da matriz ferrosa abaixo da partícula. A tendência é que em uma determinada penetração, independentemente da região da indentação, os valores de módulo e dureza converjam para as propriedades globais do compósito.

Os valores de densidade dos aços utilizados com referência e dos compósitos estão apresentados na Figura 4.11a. Em relação aos aços referência, a densidade aumentou de 7,45 g/cm<sup>3</sup> para 7,60 g/cm<sup>3</sup> com a adição de 0,4%p. de carbono. Esse comportamento é explicado pelo aumento da fração de austenita, fase está mais compacta que a ferrita. No caso dos compósitos do sistema C-1.67Ti-(x)C, a densidade atingida no material sem carbono foi igual a 7,32 g/cm<sup>3</sup> e se manteve constante em C-1.67Ti-0.1C. O menor valor obtido nesse sistema foi de 7,30 g/cm<sup>3</sup> para o compósito com 0,4%p. de carbono, correspondendo a uma redução de 4% em relação ao seu aço referência, REF-0.4C. No sistema C-3.35Ti-(x)C, a densidade diminuiu de 7,13 g/cm<sup>3</sup> no compósito sem carbono para 7,09 g/cm<sup>3</sup> no compósito com maior teor de carbono, o que é equivalente a uma redução de 7% em relação ao REF-0.4C. Springer et al. [38] avaliaram compósitos de composição Fe-(10,20)Mn-4.61Ti-1.78B com a formação aproximada 9% em volume de TiB<sub>2</sub> e processados de maneira semelhante ao presente estudo. As densidades atingidas variaram entre 7.4 e 7.6 g/cm<sup>3</sup>, sendo superior ao compósito C-3.35Ti estudado aqui.

Como reportado em [31,76,77], TiB<sub>2</sub>, TiC e Fe<sub>2</sub>B possuem densidades de 4,5 g/cm<sup>3</sup>, 4,9 g/cm<sup>3</sup> e 7,15 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, indicando que a primeira é a mais eficiente na redução de densidade de um compósito. Todavia, a menor densidade obtida no presente estudo foi atingida pelo compósito com maior teor de carbono, mesmo possuindo a menor quantidade de TiB<sub>2</sub>. Embora TiC e (Fe,Mn)<sub>2</sub>B não sejam tão eficientes, suas formações massivas, principalmente do segundo, justificam a maior redução de densidade obtida.

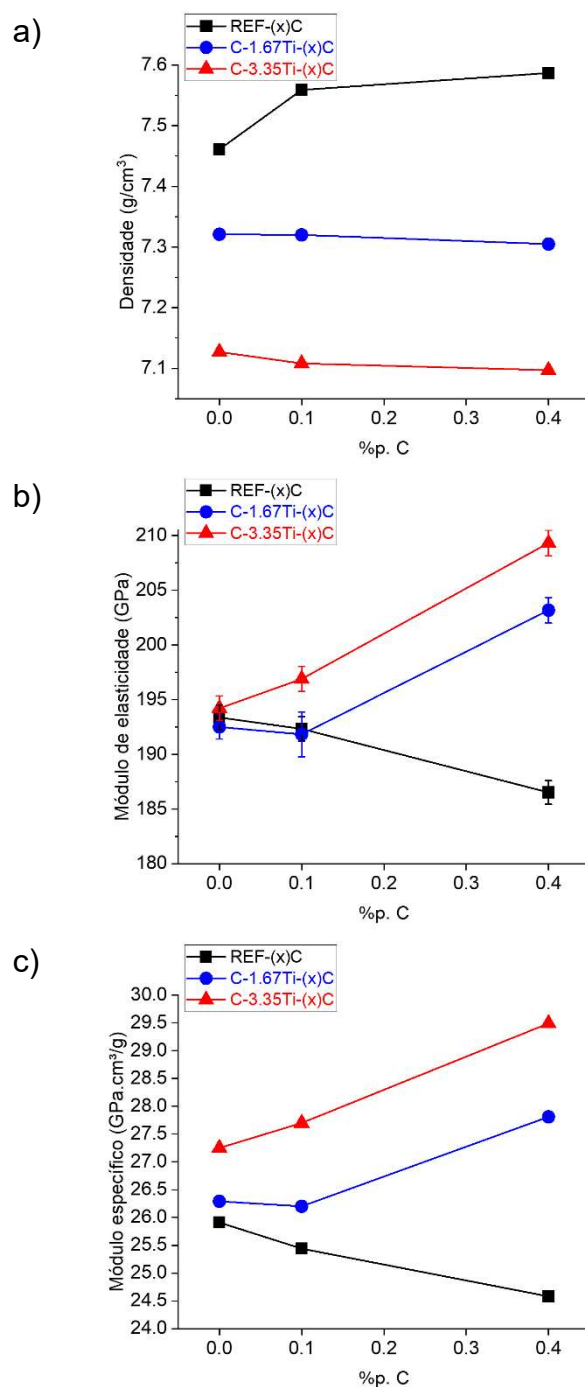


Figura 4.11 - a) Densidade, b) módulo de elasticidade e c) módulo específico dos sistemas REF-(x)C, C-1.67Ti-(x)C e C-3.35Ti-(x)C.

Os valores de módulo de elasticidade determinados através da técnica de excitação por impulso estão apresentados na Figura 4.11b. Como a ferrita possui maior rigidez que a austenita, os aços do sistema REF-(x)C apresentaram uma redução de módulo de elasticidade à medida que o teor de carbono foi acrescido,

atingindo o menor valor, 186 GPa, no aço REF-0.4C. Os compósitos sem carbono de ambos sistemas apresentaram praticamente o mesmo valor de módulo, 193 GPa. Com matrizes similares, a paridade de módulo entre REF-0C e C-1.67Ti indica que a fração e distribuição de  $TiB_2$  no compósito não foi eficiente. No caso do C-3.35Ti, com a maior fração de  $TiB_2$ , o módulo semelhante aos demais materiais sem carbono pode ser explicado pela maior fração de austenita constituindo sua matriz.

O efeito da constituição da matriz ferrosa e a redução do módulo pela presença de alumínio pode ser evidenciado através da comparação com o compósito Fe-10Mn-4.61Ti-1.78B reportado por Baron et al. [38]. Apresentando uma matriz totalmente ferrítica, 9%vol. de  $TiB_2$  e ausência de alumínio, este compósito obteve um módulo 16% superior ao C-3.35Ti.

Mais uma vez, os compósitos que mais se destacaram foram o C-1.67Ti-0.4C e C-3.35Ti-0.4C, com valores de 203 GPa e 209 GPa, respectivamente. Embora os ensaios de nanoindentação mostraram que  $TiB_2$  é a fase mais eficiente para incremento de módulo, a elevada fração de TiC e  $(Fe,Mn)_2B$  justifica os valores atingidos.

A combinação dos efeitos da diminuição da densidade e do aumento do módulo de elasticidade causados pela constituição da matriz e pela presença de partículas de reforço pode ser avaliada através do módulo específico mostrado na Figura 4.11c. Embora a presença de 11,9% de  $TiB_2$  no compósito C-3.35Ti não tenha resultado em um aumento de módulo de elasticidade, o módulo específico foi aumentado em 5% devido à redução de densidade atingida. Os maiores módulos específicos foram alcançados pelos compósitos C-1.67Ti-0.4C e C-3.35Ti-0.4C, equivalente a 27,8 GPa.cm<sup>3</sup>/g e 29,5 GPa.cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. No caso especial do C-3.35Ti-0.4C, as alterações microestruturais causadas pela adição de titânio e boro resultaram em um aumento de 20% do módulo específico em relação ao aço REF-0.4C.

Os valores de microdureza vickers dos aços referência e dos compósitos estão apresentados na Figura 4.12. No sistema REF-(x)C, os valores de microdureza diminuíram de 266 HV no REF-0C para 164 HV no REF-0.1C. A redução de dureza observada está associada a formação de austenita. Apesar

da maior quantidade de austenita no aço REF-0.4C, existe um ligeiro aumento da microdureza que pode ser explicado pelo efeito endurecedor associado ao 0,4%p. de carbono em solução sólida.

Em um nível superior, os compósitos do sistema C-1.67Ti-(x)C apresentaram o mesmo comportamento de dureza que o sistema anterior. O valor mais alto, 288HV, foi obtido por C-1.67Ti, o qual apresentou uma matriz majoritariamente ferrítica com apenas TiB<sub>2</sub> atuando como reforço. Com sua matriz semelhante ao REF-0C, pode-se concluir que a presença de 5,2% de TiB<sub>2</sub> foi responsável pelo aumento de 8% na dureza. Como a adição de 0,1 %p. de carbono não implicou em mudanças microestruturais significativas, acredita-se que a redução de dureza observada em C-1.67Ti-0.1C pode estar associada a formação de austenita. Já em C-1.67Ti-0.4C, a dureza se manteve constante em relação ao anterior, mesmo com a não formação de TiB<sub>2</sub>. Embora o boreto (Fe,Mn)<sub>2</sub>B não seja tão duro quanto o TiB<sub>2</sub>, sua elevada quantidade combinada com a presença de TiC e ferrita levou a um aumento de 20% na dureza em comparação ao REF-0.4C.

O sistema C-3.35Ti-(x)C apresentou um comportamento distinto, visto que os valores de dureza aumentaram com a adição de carbono de 210 HV no C-3.35Ti para 260 HV no C-3.35Ti-0.4C. Ao contrário do sistema anterior, o compósito reforçado apenas por TiB<sub>2</sub> apresentou a menor dureza e isso é explicado pela maior fração de austenita formada. Além disso, conforme discutido na seção 4.1.2, as ripas grosseiras de TiB<sub>2</sub> não foram eficientes no refino de grão da matriz ferrosa, o que também afeta a essa propriedade. O compósito C-3.35Ti-0.1C apresentou dureza 15% superior ao C-1.67Ti-0.1C e 45% maior que o REF-0.1C. Em relação ao C-3.35Ti-0.4C, o aumento de dureza em comparação ao REF-0.4C e C-1.67Ti-0.4C foi ainda mais significativo, sendo equivalente a 50% e 25%, respectivamente.

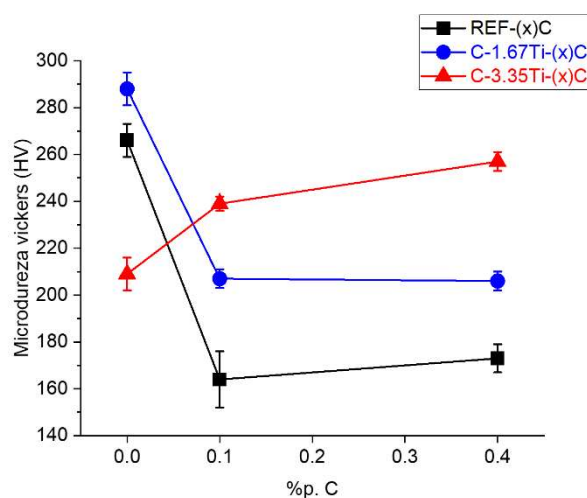


Figura 4.12 – Valores de microdureza Vickers dos aços referências e dos compósitos.

A Figura 4.13 apresenta as curvas de tensão-deformação de engenharia e as propriedades mecânicas dos aços referência e dos compósitos. A respeito do sistema REF-(x)C, o aço REF-0C apresentou os valores mais altos de limite de escoamento ( $\sigma_{YS}$ ) e limite de resistência a tração (UTS), juntamente com a menor ductilidade. Este resultado sugere que possivelmente a microestrutura desta liga esteja martensítica. Em relação aos demais aços, o material sem carbono apresentou um comportamento de fluxo plástico distinto, com o começo da estricção (instabilidade plástica) logo em 2% de deformação, fratura em 15% e redução de área de 66%. A formação de austenita no aço REF-0.1C foi responsável pela diminuição da resistência mecânica, entretanto, a ductilidade foi aumentada em 300%. Além disso, a estricção foi retardada e a deformação após esse ponto foi reduzida. A curva de tração do aço REF-0.4C, Figura 4.13a, mostra o típico comportamento de um aço TWIP, apresentando elevada ductilidade e fraturando logo após a estricção. Este comportamento é explicado pela alta capacidade de armazenamento de discordâncias [78,79], o que implica em um alta taxa de encruamento e distribuição homogênea da deformação ao longo do corpo de prova até o momento da estricção, resultando em uma redução de área de apenas 23%.



No sistema C-1.67Ti-(x)C, o compósito sem carbono apresentou a maior resistência, porém a menor ductilidade. A adição de 0.1 %p. de carbono levou a redução de resistência e praticamente dobrou o alongamento final. Esse comportamento não pode ser explicado pela ligeira redução de  $TiB_2$  e mínima formação de TiC, mas graças à maior quantidade de austenita formada, conforme mostrada na Figura 4.9. A ductilidade do compósito C-1.67Ti-0.4C foi reduzida a 15% devido a formação massiva de  $(Fe,Mn)_2B$ .

O aumento do teor de carbono no sistema C-3.35Ti-(x)C promoveu um aumento na resistência mecânica, conforme mostrado na Figura 4.13c. As composições sem carbono e com 0,1%p. apresentaram propriedades semelhantes, visto as similaridades microestruturais. Enquanto isso, o compósito C-3.35Ti-0.4C atingiu a maior resistência e menor ductilidade. O alongamento até a ruptura foi reduzido em mais de 50% devido ao efeito de concentração de tensão proveniente da elevada quantidade de partículas de reforço.

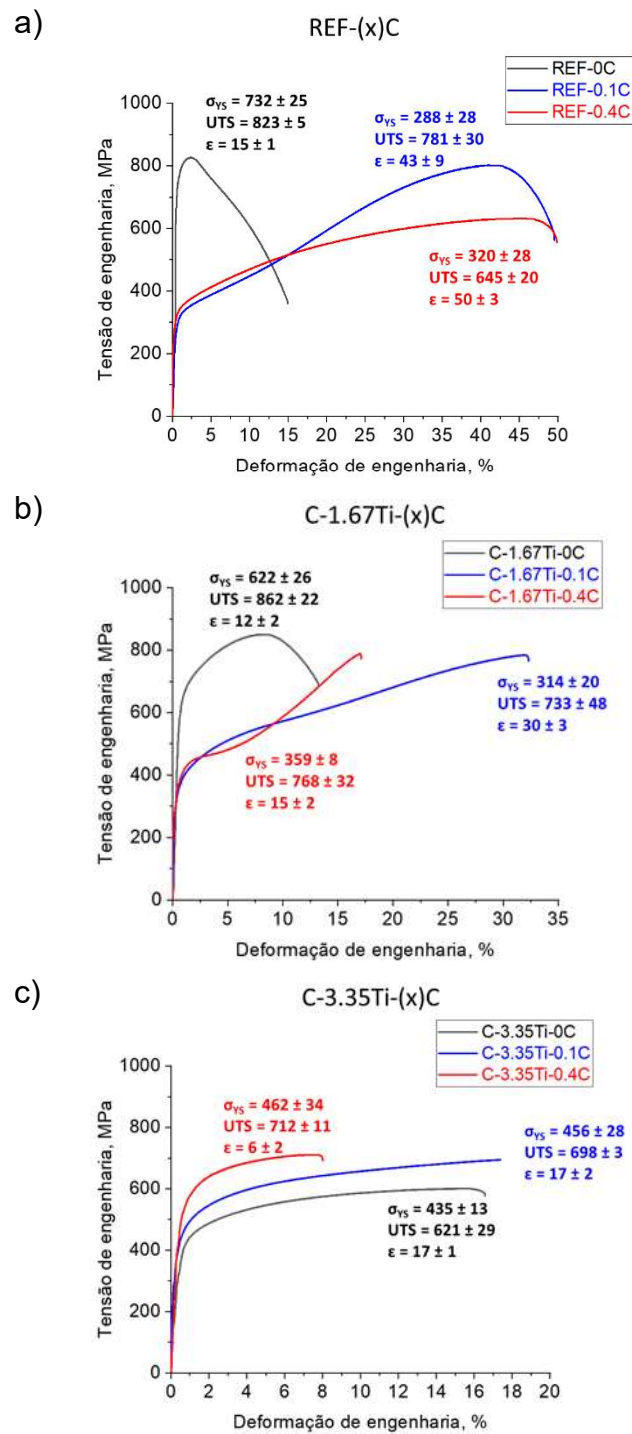


Figura 4.13 – Curvas tração-deformação de engenharia dos sistemas a) REF-(x)C, b) C-1.67Ti-(x)C e c) C-3.35Ti-(x)C.

Analisando o efeito da adição de titânio e boro através dos materiais sem carbono (curvas pretas da Figura 4.13) é possível inferir que as propriedades mecânicas foram mais afetadas pelas mudanças na constituição das matrizes

do que pela formação de  $TiB_2$ , uma vez que o compósito com maior fração de partículas apresentou a menor resistência e a maior ductilidade. Para os sistemas com 0,1 % p. e 0,4%p. de carbono (curvas azuis e vermelhas, respectivamente), o aumento do teor de titânio e boro culminou no aumento da resistência e a diminuição do alongamento final, se sobressaindo o efeito da quantidade de partículas de reforço.

#### 4.1.4 Conclusões parciais

A presente etapa consistiu na avaliação inicial da adição de titânio e boro em aços de baixa densidade do sistema Fe-15Mn-3Al-(x)C com diferentes teores de carbono, avaliando a influência desse elemento na microestrutura e nas propriedades físicas e mecânicas. A partir de matrizes sem carbono, conclui-se que o  $TiB_2$  corresponde a única fase de reforço formada na condição de equilíbrio termodinâmico. Esta observação indica que o ferro, manganês e alumínio não exercem influência na formação do  $TiB_2$ . Com base nisso, microestruturas foram projetadas para se obter compósitos reforçados com 5% (1.67%p.Ti-0.75%p.B) e 10% (3.35%p.Ti-1.51%p.B) em volume de  $TiB_2$ . Os mesmos teores de titânio e boro foram adicionados em aços com 0.1%p. e 0.4%p. de carbono. Os cálculos termodinâmicos indicaram que a formação de  $TiB_2$  é afetada pela presença de carbono, visto que há uma formação preferencial de  $TiC$ . Como consequência da formação do carboneto, a microestrutura passa a ser constituída também por  $(Fe,Mn)_2B$  e a fração de  $TiB_2$  é reduzida ou, até mesma, suprimida. Além disso, a constituição da matriz é afetada, pois a faixa de estabilidade da austenita é reduzida pela diminuição do teor de manganês disponível na matriz ferrosa.

Os resultados experimentais convergem com as previsões termodinâmicas relacionadas com a formação das partículas de reforço. As análises de DRX e MEV mostraram que os compósitos contendo exclusivamente  $TiB_2$  são aqueles livres de carbono. A caracterização microestrutural confirmou a formação de  $TiC$  e  $(Fe,Mn)_2B$  à medida que se adicionada carbono ao sistema.

As correlações entre a microestrutura e as propriedades revelam a complexidade da produção de aços FeMnAlC reforçados in-situ com  $TiB_2$ . Os resultados mostraram que as adições de titânio e boro não apenas levam à

nucleação de partículas, mas também alteram a constituição da matriz ferrosa. Os testes de nanoindentação revelaram que, entre as partículas formadas, o  $\text{TiB}_2$  tem o módulo mais alto ( $>500$  GPa) e é, portanto, o mais eficiente na promoção do aumento do módulo dos compósitos. No entanto, aproximadamente 5% e 11% em volume de  $\text{TiB}_2$  não foram suficientes para aumentar o módulo dos compósitos C-1.67Ti-0C e C-3.35Ti-0C, respectivamente. No caso do C-3.35Ti-0C, o aumento do módulo que poderia ser causado pela presença das partículas de  $\text{TiB}_2$  foi atenuada pela maior quantidade de austenita. O valor mais alto foi alcançado pelo C-3.35Ti-0.4C (209.3 GPa) devido à elevada quantidade de partículas de reforço formada, especialmente  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$ . Embora os teores de titânio e boro selecionados não tenham gerado materiais considerados de elevado módulo de elasticidade, houve um aumento significativo no módulo específico, atingindo um valor de 29,5 GPa-cm<sup>3</sup>/g (20% maior que o REF-0.4C).

A partir dos resultados desta primeira etapa, conclui-se que o carbono é um elemento chave para a produção dos aços de baixa densidade reforçados com  $\text{TiB}_2$ . Embora as menores densidades e os maiores módulos foram atingidos com os compósitos com 0.4%p. de carbono, as quantidades massivas de outras partículas formadas comprometeram o desempenho mecânico dos compósitos. Dado o custo inviável associado à produção de aços sem carbono e a constatação que o teor de 0.1% não resultou em mudanças microestruturais significativas, esta etapa foi crucial para a seleção desse teor de carbono como ponto de partida para a continuidade da pesquisa.

## 4.2 Etapa 02: Avaliação da influência da matriz e da fração volumétrica de TiB<sub>2</sub>

### 4.2.1 Caracterização microestrutural

A Tabela 4.2 mostra as composições químicas dos compósitos obtidos pela rota de CS. É importante notar que as composições obtidas estão em estreita concordância com as composições nominais especificadas.

Tabela 4.2 - Composição química dos compósitos produzidos por conformação por spray

Material	Mn	Al	C	Ti	B	Fe
C-15Mn-5%TiB <sub>2</sub>	14.9	2.9	0.12	1.9	0.7	Bal.
C-15Mn-10%TiB <sub>2</sub>	14.4	2.8	0.08	3.6	1.4	Bal.
C-20Mn-5%TiB <sub>2</sub>	19.4	2.8	0.11	1.9	0.7	Bal.
C-20Mn-10%TiB <sub>2</sub>	18.7	2.5	0.09	3.5	1.4	Bal.

A Figura 4.14 apresenta os padrões de DRX dos compósitos reforçados com 5% e 10% em volume de TiB<sub>2</sub> nas condições de depósito e após os processamentos termomecânicos. Os compósitos contendo 15%p. de manganês (difratogramas em preto e vermelho), apresentaram uma matriz predominantemente ferrítica, com uma pequena quantidade de austenita. Já os compósitos com maior teor de manganês (difratogramas em azul e verde) apresentaram matrizes majoritariamente austeníticas, porém também com presença de ferrita. Ainda foi possível observar um considerável aumento da intensidade do plano prismático (10-10) do TiB<sub>2</sub> ( $2\theta = 34^\circ$ ) no compósito laminado C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>, sugerindo uma orientação preferencial dos boretos após o processamento termomecânico. Este tipo de textura também foi observada por Chen et al. [80].

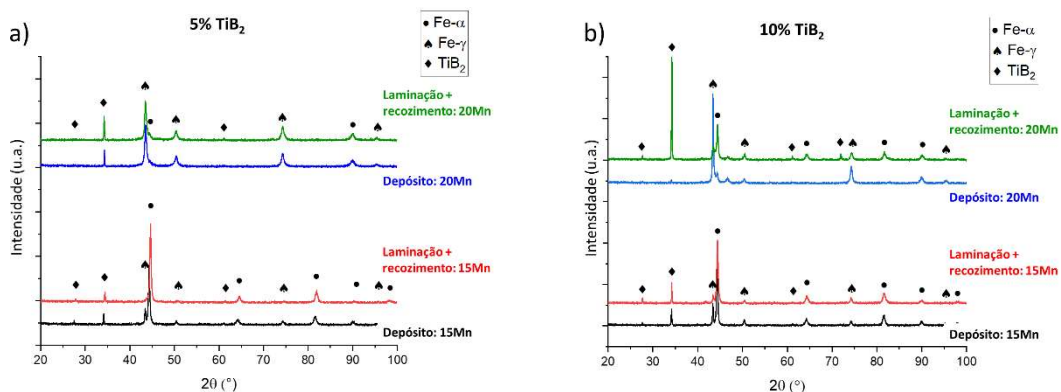


Figura 4.14 – Padrões de difração de raios-X dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de  $\text{TiB}_2$  nas condições de depósito e após o processamento termomecânico.

As microestruturas dos depósitos em diferentes magnificações estão apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16. Nos compósitos reforçados com 5% vol. de  $\text{TiB}_2$  (Figura 4.15), observa-se a presença de boretos com morfologias irregulares e comprimentos variando entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ . Esses boretos se encontram distribuídos nos contornos de grãos, formando uma estrutura do tipo *necklace*. Além disso, partículas nanométricas foram identificadas no interior de alguns grãos, como indicado pelo círculo vermelho na Figura 4.15a e mostrado em maior magnificação na Figura 4.15b. No compósito C-20Mn-5% $\text{TiB}_2$  foram identificadas partículas alongadas de maiores dimensões. A quantidade de boretos em área, medida por análise de imagem, foi de aproximadamente 5,8% no compósito C-15Mn-5% $\text{TiB}_2$  e 5,2% no compósito C-20Mn-5% $\text{TiB}_2$ . Em especial, no C-15Mn-5% $\text{TiB}_2$  foram observadas estruturas eutéticas em determinadas regiões de contorno de grão, destacadas pelas setas amarelas na Figura 4.15a. Essas estruturas foram posteriormente identificadas como  $\text{M}_2\text{B}$  ( $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{B}$ ), confirmado pela análise de EBSD mostrada na Figura 4.17a. Além disso, em determinadas regiões, foram identificadas estruturas de boretos em torno do que aparenta ser uma “gota não refundida” (Figura 4.15c e Figura 4.16a). Esse efeito será discutido posteriormente.

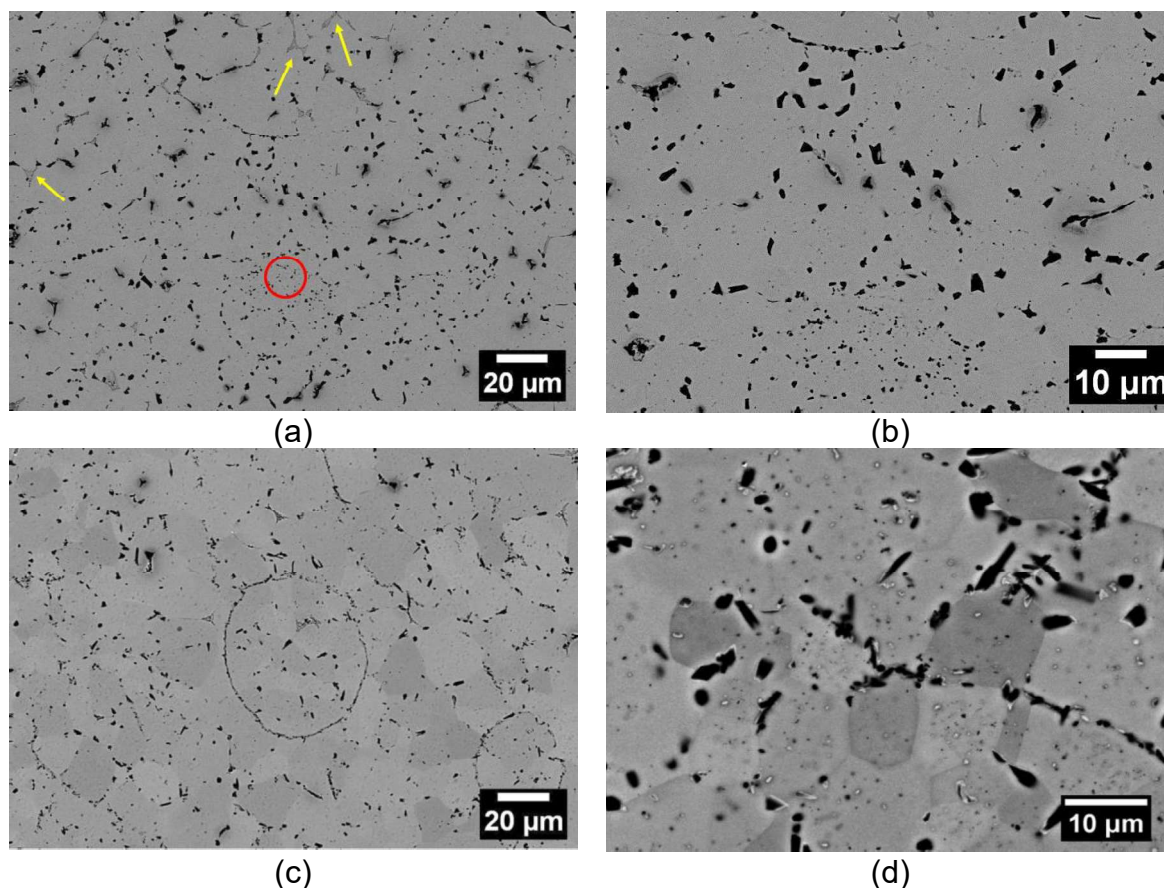


Figura 4.15 – Imagens de MEV em sinal BSE dos depósitos (a-b) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> e (c-d) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>

O incremento da fração de TiB<sub>2</sub> resultou na formação de aglomerados de partículas, conforme mostrado na Figura 4.16. A análise estatística indicou uma quantidade de partículas em área de 9,4% e 9,5% nos compósitos C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>, respectivamente. De maneira semelhante aos compósitos reforçados com 5% de TiB<sub>2</sub>, os boretos mais grosseiros foram formados na composição com maior teor de manganês (Figuras 4.16c e 4.16d). A adição de manganês aumenta o intervalo de solidificação [36], sendo assim a principal explicação para a formação de partículas mais grosseiras. A Figura 4.16d ainda destaca os boretos no formato de ripas e também com morfologia hexagonal. Além disso, não foi identificado a presença de microvazios nas interfaces entre matriz e partículas, o que é comumente reportado.

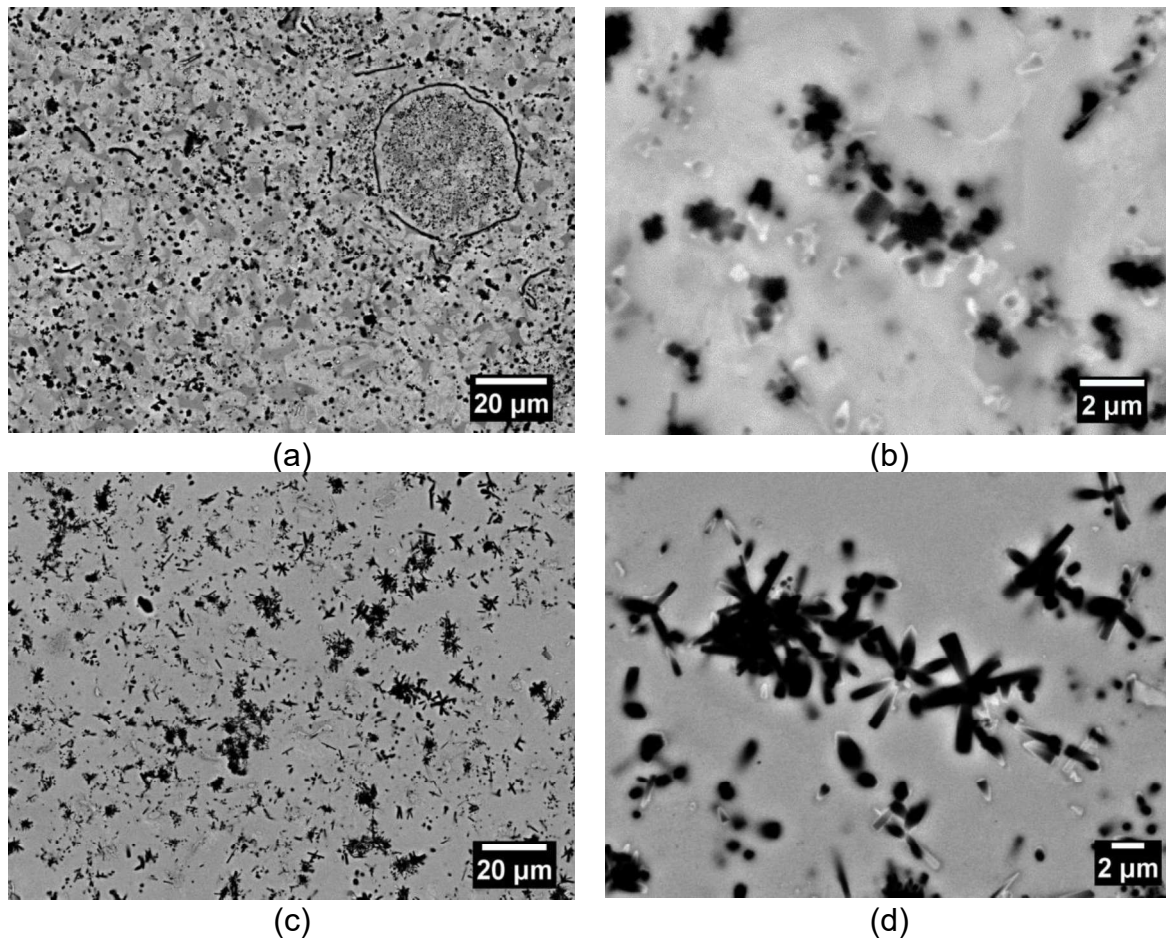


Figura 4.16 – Imagens de MEV em sinal BSE dos compósitos a-b) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e c-d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>

A aplicação do método CALPHAD no sistema FeMnAlC-TiB<sub>2</sub> (etapa 01) revelou que o carbono é um elemento chave na formação de TiB<sub>2</sub>. Como já discutido, sua presença leva a desestabilização do TiB<sub>2</sub> devido a formação de TiC e M<sub>2</sub>B. Na presente etapa, o titânio foi adicionado em excesso com a finalidade de evitar a formação de M<sub>2</sub>B. Entretanto, essa estratégia não foi totalmente eficiente, uma vez que uma pequena quantidade de (Fe,Mn)<sub>2</sub>B foi identificada no compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, conforme mostrado no mapeamento de fases por EBSD (Figura 4.17a).



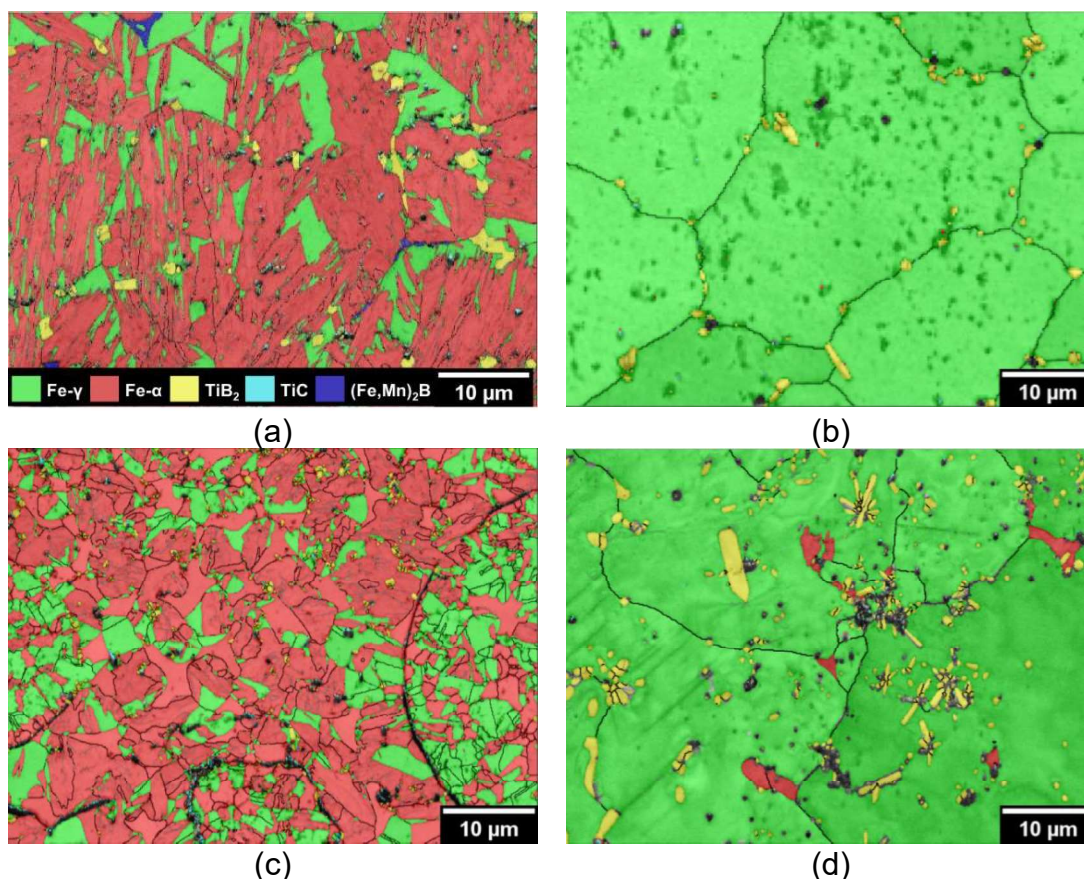


Figura 4.17 – Mapa de fases por EBSD dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, b) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>.

A conformação por spray é constituída pelas etapas de atomização e deposição. Na primeira etapa, o metal líquido é atomizado com altas taxas de resfriamento ( $10^2$  a  $10^4$  Ks<sup>-1</sup>), gerando um spray cônico composto por partículas de diferentes tamanhos e condições térmicas [40]. A Figura 4.18 apresenta as implicações das elevadas taxas de resfriamento na microestrutura das partículas de *overspray* do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>. A microestrutura dendrítica obtida se deve a instabilidade da interface sólido/líquido graças a elevada taxa de resfriamento imposta. Na região interdendrítica é possível observar a presença de uma fase contínua e partículas nanométricas de com elementos de menor peso atômico, possivelmente carbonetos e/ou boretos.

Como evidenciado na Figura 4.17, as matrizes são predominantemente compostas por grãos equiaxiais, exceto no compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, o qual também exibiu grãos de ferrita aciculares (estrutura de Widmanstätten). Na etapa de deposição, as partículas, totalmente líquidas, parcialmente solidificadas

ou totalmente solidificadas, são depositadas em um substrato, formando um lingote [7,81,82]. No topo do depósito, existe uma temperatura de equilíbrio dentro do intervalo de solidificação, temperatura essa estabelecida pelas condições térmicas definidas pelos parâmetros do processo, que determinará o grau de refusão das partículas depositadas. Após a deposição, o lingote é resfriado a uma taxa entre 0,1 e 10 Ks<sup>-1</sup> [7] que é controlada pela dissipação de calor da superfície para a camada subjacente depositada e pelo calor latente liberado durante a solidificação [82]. Como resultado, a estrutura dendrítica inicial das partículas é completamente extinta durante a etapa de deposição.

Com a finalidade de compreender a formação da estrutura da “gota não refundida”, foram realizados mapeamentos de EBSD e EDS (Figura 4.18c). Os mapeamentos confirmaram que a camada que contorna a “gota não refundida” é constituída por TiB<sub>2</sub>. Supõe-se que os boretos foram refundidos (fase presente nos espaços interdendríticos das gotas prévias à deposição, conforme observado na Figura 4.18a), e tanto o titânio quanto o boro se difundiram para o líquido adjacente à gota, em processo de retrodifusão semelhante ao observado por Zepon et al. [82]. Consequentemente, o líquido circundante tornou-se enriquecido em titânio e boro e, devido a condição térmica da zona de deposição, houve a nucleação de TiB<sub>2</sub>, formando a camada observada. A presença de boretos refinados no interior da estrutura pode indicar que a refusão do TiB<sub>2</sub> não foi completa ou não houve tempo suficiente para a sua completa segregação. Além disso, a ausência de grãos dendríticos confirma a hipótese que houve refusão parcial ou total da gota depositada.

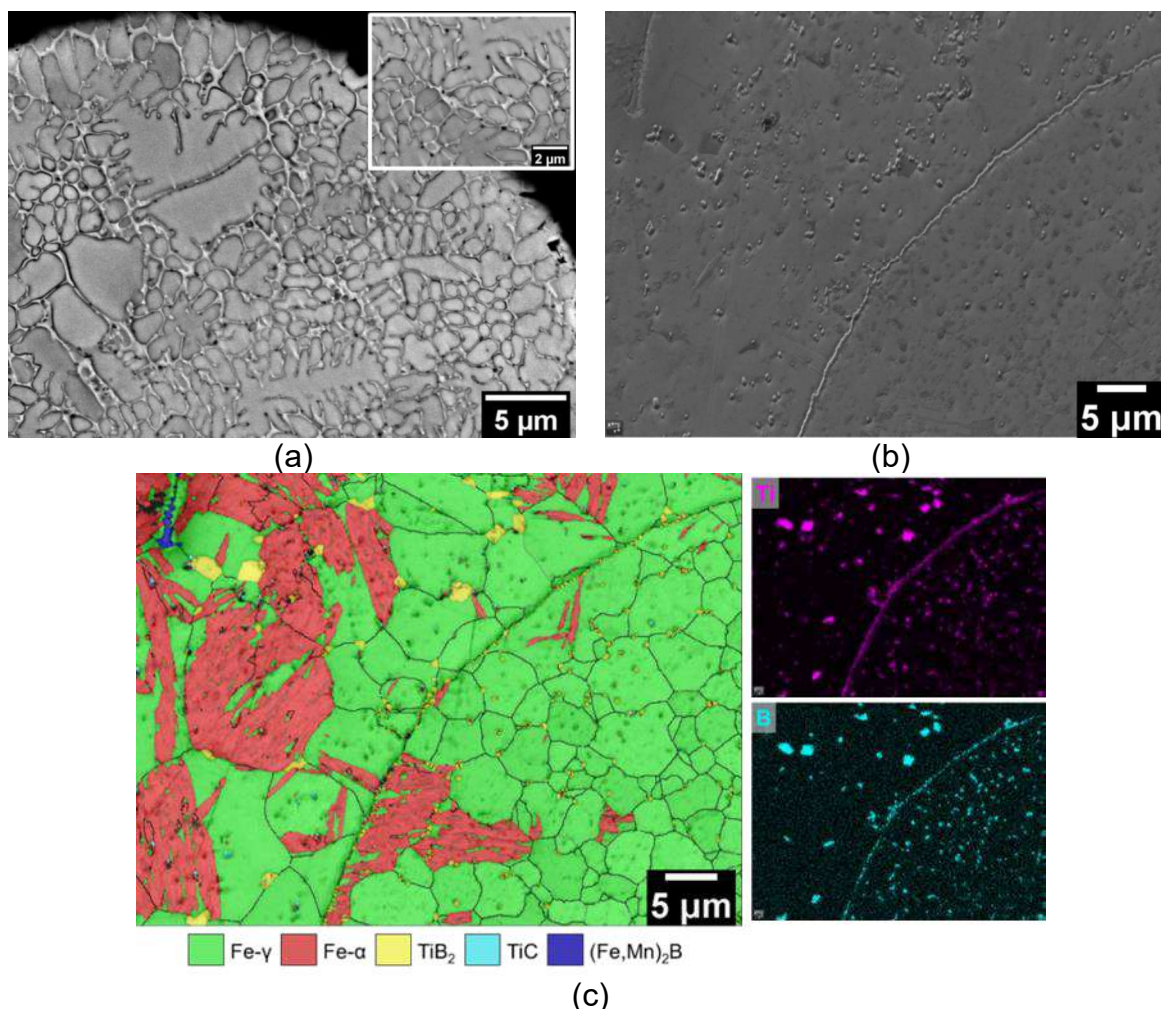


Figura 4.18 – Imagens de a) MEV-BSE do *overspray*, b) de MEV-SE da estrutura de “gota não refundida” na microestrutura do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> e (c) seu respectivo mapa de fases de EBSD, juntamente com mapa de EDS.

Após o processamento termomecânico, as partículas passaram a estar alinhadas em relação a direção de laminação (DL). As estruturas do tipo *necklace* e de “gotas não refundidas” foram eliminadas, como mostrado na Figura 4.19. Além disso, a ausência de defeitos na interface matriz-partícula indica que uma satisfatória resistência interfacial foi atingida graças a formação *in situ* das partículas de reforço [80,83]. Um outro ponto a ser destacado é a ausência de partículas fraturadas. Embora os boretos tenham natureza frágil, a matrix ferrosa foi capaz de absorver grande parte da deformação durante o processo de laminação, preservando a integridade das partículas de reforço.

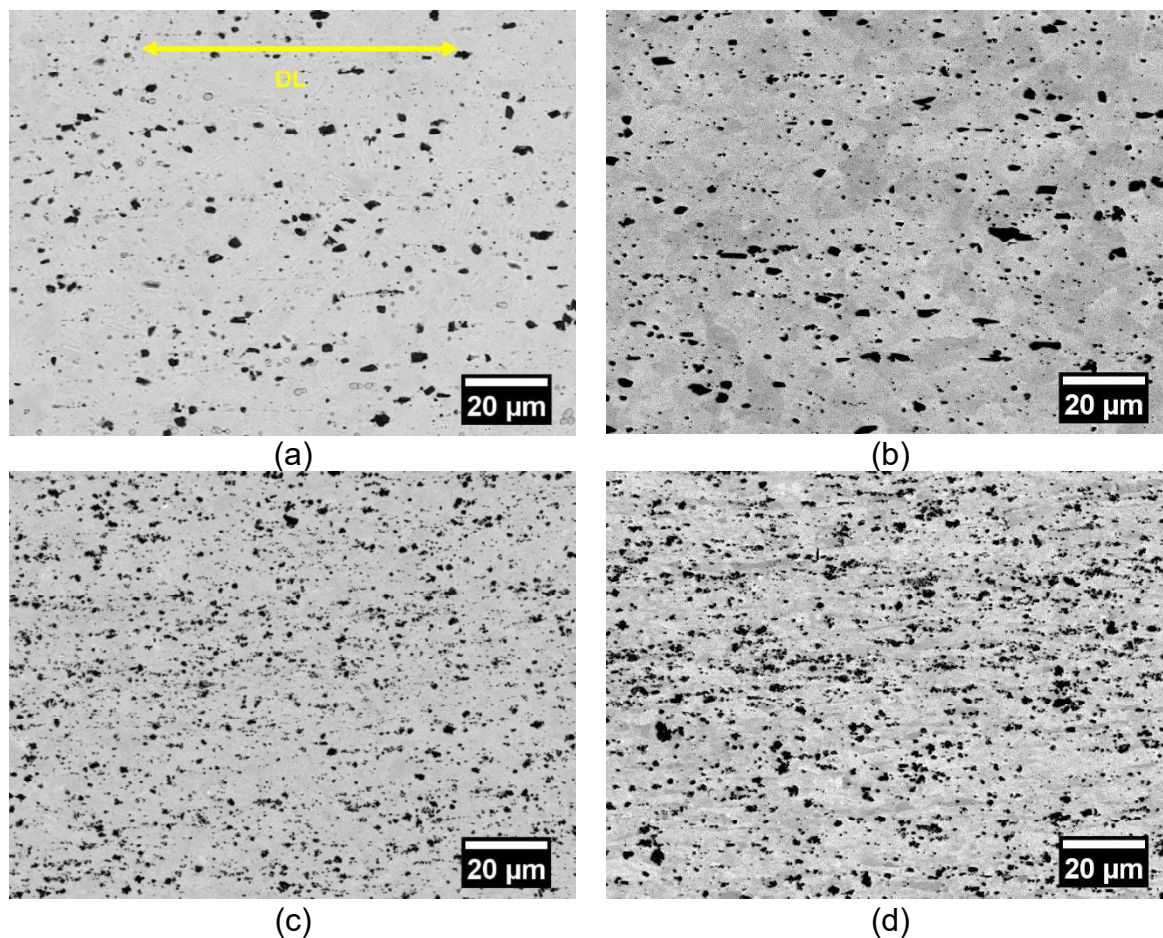


Figura 4.19 – Imagens de MEV em sinal BSE das seções longitudinais dos depósitos (a) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (b) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub> após os processos de laminação e recozimento.

#### 4.2.2 Caracterização física e mecânica

A Figura 4.20 apresenta as densidades de aços convencionais [2] e dos compósitos após o processamento termomecânico. Como esperado, a introdução das partículas cerâmicas, combinada com a presença de alumínio e manganês em solução sólida no ferro, resultou em uma considerável diminuição na densidade. Nos sistemas C-15Mn-(x)TiB<sub>2</sub> e C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub>, a elevação de 5% para 10%vol. de TiB<sub>2</sub> promoveu reduções de densidade de 4% e 2%, respectivamente. O compósito C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> atingiu a menor densidade (7,24 g.cm<sup>3</sup>), representando uma diminuição de 8% em comparação com um aço ferrítico convencional.

Os valores de módulo de elasticidade estão apresentados na Figura 4.20b. Nos compósitos com matrizes predominantemente ferrítica, a introdução das partículas de reforço resultou no reestabelecimento do módulo, atingindo valores ligeiramente superiores a 200 GPa. O compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> teve seu módulo incrementado em 6% em relação ao aço não reforçado Fe-15Mn-3Al-0.1C [83], avaliado na etapa 01. Entretanto, no sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub>, os valores de módulo de elasticidade não ultrapassaram 190 GPa, graças à maior fração de austenita. Esses valores se aproximaram do compósito Fe-20Mn-4.61Ti-1.78B reforçado com 10% vol. de TiB<sub>2</sub> (193 GPa) [38].

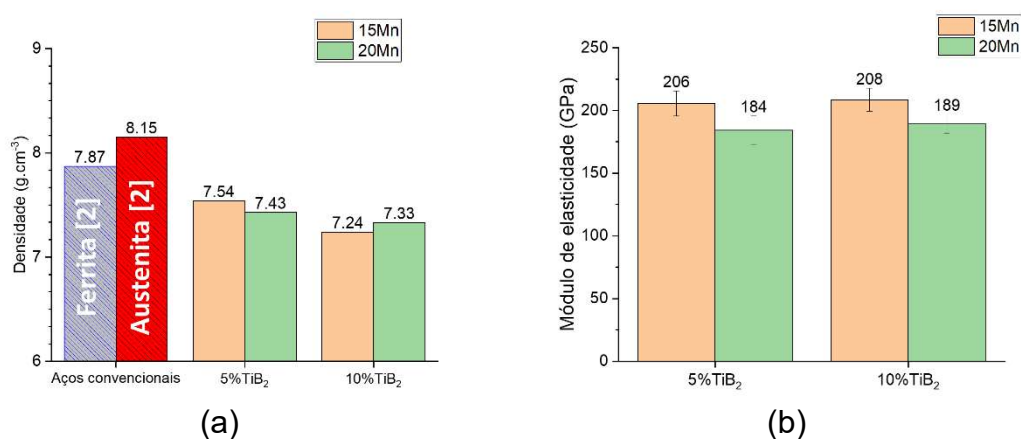


Figura 4.20 – a) Densidades e b) módulos de elasticidades dos compósitos após a conformação termomecânica.

A Figura 4.21 apresenta as curvas tensão-deformação de engenharia dos compósitos avaliados, juntamente com os valores de tensão de escoamento, limite de resistência a tração e alongamento final. No sistema C-15Mn-(x)%TiB<sub>2</sub> (representado pelas curvas pretas), o aumento da fração de TiB<sub>2</sub> resultou em um aumento de  $\sigma_{YS}$ , porém houve uma redução do LRT e da ductilidade. No caso específico do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, foram observadas variações na inclinação da curva durante o regime plástico, o que pode estar associado a atuação de diferentes modos de deformação da matriz ferrosa. Esse comportamento é observado em aços TRIP, como o Fe-15Mn-3Al-3Si [84]. Além disso, o fenômeno de *Dynamic Strain Aging* - DSA foi identificado, iniciando-se em um nível de 30% de deformação.

No sistema C-20Mn-(x)%TiB<sub>2</sub>, por sua vez, o aumento da fração da partículas de reforço resultou no aumento do  $\sigma_{YS}$ , do LRT e em uma redução da ductilidade. De maneira geral, esse comportamento é esperado, uma vez que o aumento da resistência mecânica através da introdução de partículas tende a comprometer a ductilidade do material [85,86]. Conforme reportado em [7,87], os aços de baixa densidade com alto teor de manganês apresentam excelente ductilidade graças, principalmente, às características da austenita, como a elevada taxa de encruamento e a possibilidade da atuação de mecanismos de indução a plasticidade (efeitos TRIP e TWIP). No entanto, a maior fração de austenita nos compósitos C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> não resultou em um aumento na ductilidade em comparação com os compósitos ferríticos.

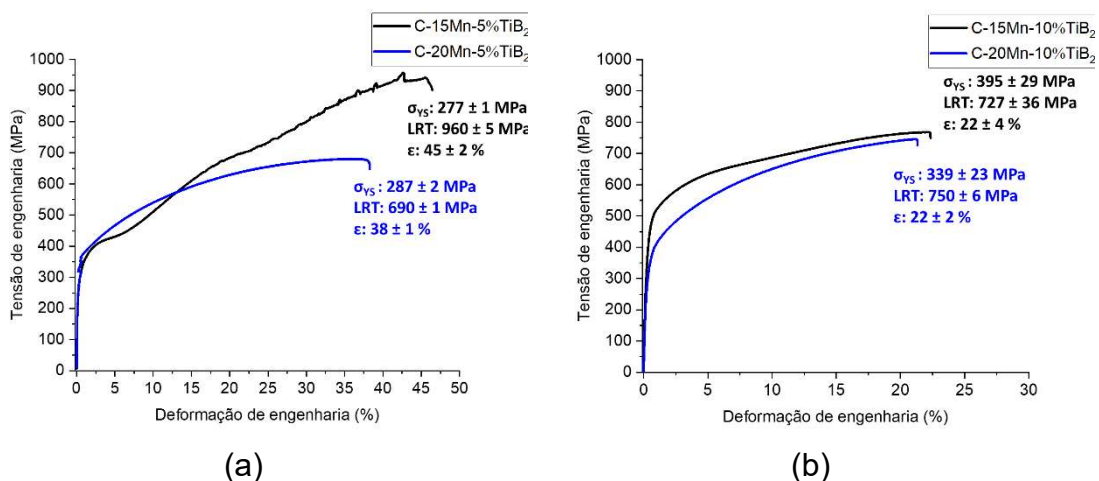


Figura 4.21 – Curvas tensão-deformação de engenharia com compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de TiB<sub>2</sub>.

Um ponto importante a ser destacado no contexto de materiais compósitos é que as propriedades mecânicas não são determinadas apenas pelas características da matriz, mas também pelo tamanho, morfologia e distribuição das partículas de reforço. Sendo assim, as partículas mais grosseiras e alongadas presentes nos compósitos C-20Mn-(x)%TiB<sub>2</sub> (Figuras 4.15d e 4.16d) atuaram como importantes concentradores de tensão e, por consequência, explicam os valores de alongamento menores em comparação com o compósito de matriz majoritariamente ferrítica. Em outras palavras, o

efeito concentrador associado a essas partículas suprimiu o efeito positivo na ductilidade que o aumento da quantidade de austenita poderia gerar.

A importância do controle do tamanho e morfologia das partículas de reforço é evidenciado através da comparação entre o sistema C-15Mn-(x)%TiB<sub>2</sub> processados por CS e por forno à arco (etapa 01). Devido às condições térmicas envolvidas no processo de fusão à arco, as partículas de TiB<sub>2</sub> formadas são de 3 a 4 vezes maiores que as formadas na presente etapa. Por consequência, os compósitos C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> e C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> processados por CS exibem ductilidades 30% e 22% superiores aos respectivos compósitos produzidos na etapa 01.

O fenômeno de encruamento está associado ao endurecimento do material através da atuação de mecanismos que geram resistência a movimentação das discordâncias, como por exemplo a presença de precipitados, transformação martensítica (efeito TRIP), formação de maclas de deformação (efeito TWIP), entre outros. Seguindo o modelo de Hollomon, os coeficientes de encruamento ( $n$ ) de cada compósito foram determinados através de regressões lineares do logaritmo das curvas apresentadas na Figura 4.22. De maneira geral, os aços convencionais apresentam valores de  $n$  entre 0,15 e 0,4, enquanto que os aços do sistema FeMnAlC usualmente atingem coeficientes superiores. Os compósitos do presente trabalho apresentaram valores de  $n$  maiores que 0,70, atingindo o valor máximo de 0,91 no compósito C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>.

De acordo com o critério de Considère, o valor de  $n$  corresponde à deformação verdadeira associada ao início da instabilidade plástica para um material homogêneo. Entretanto, os alongamentos obtidos na ruptura foram significativamente inferiores aos valores descritos por este critério. Desta forma, por se tratar de materiais não homogêneos, o efeito concentrador de tensões faz com que haja um desvio do critério de Considère.

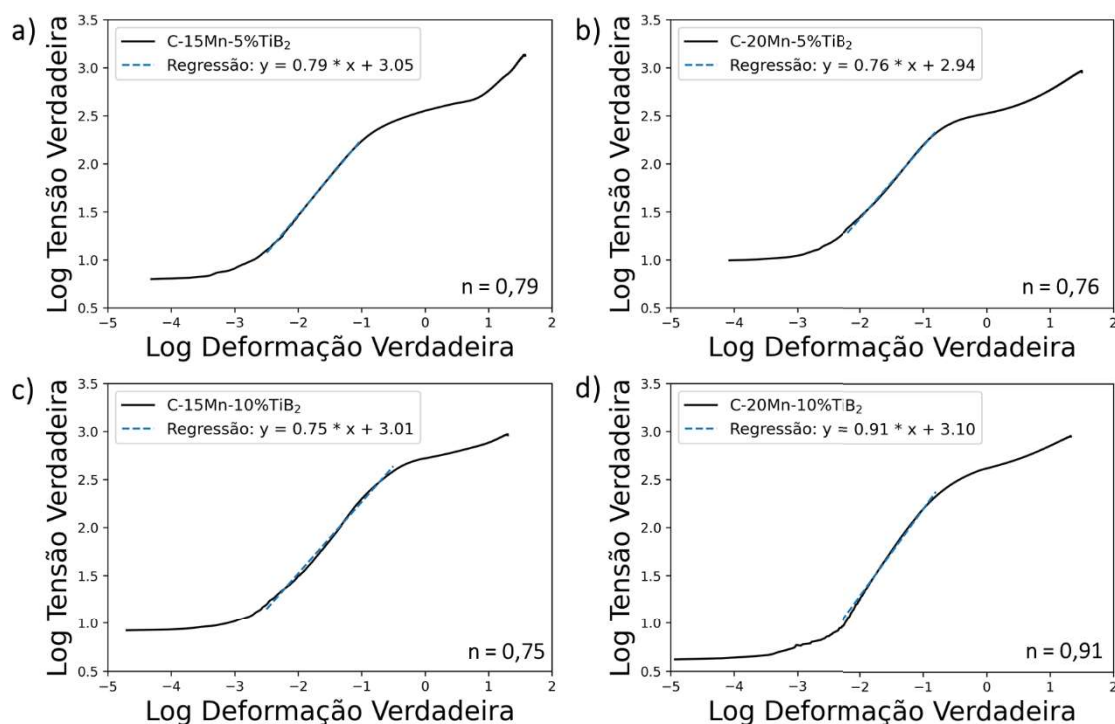


Figura 4.22 – Curvas logarítmicas tensão-deformação verdadeira dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (b) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>.

A Figura 4.23 apresenta as curvas de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira, na qual é possível identificar diferentes comportamentos em função da constituição da matriz e da fração de TiB<sub>2</sub>. A amostra C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> apresentou os maiores valores de taxa de encruamento com abruptos incrementos ao longo do ensaio (principalmente a partir de 5% de deformação verdadeira). O compósito C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> também apresentou um incremento na taxa, porém, menos acentuado quando comparado com o anterior. Vale destacar que ambos possuem matrizes semelhantes formadas majoritariamente por ferrita com uma fração de austenita. Nos compósitos do sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> não foram observadas variações nas taxas, o que poderia indicar que não houve atuação de mecanismos de plasticidade ou que o efeito não foi significativo [11].

As oscilações na taxa de encruamento decorrentes do fenômeno de DSA foram identificadas apenas no compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>. A principal hipótese para a explicação deste fenômeno é que este mecanismo ocorre graças à



movimentação de átomos intersticiais para regiões dentro dos campos de tensões associados às discordâncias móveis. O carbono é o único elemento intersticial em ambos os sistemas estudados, estando na mesma concentração em todos os compósitos. Diante disso, as observações são contraditórias, uma vez que se espera uma menor quantidade de carbono em solução sólida na ferrita, o que reduziria o DSA.

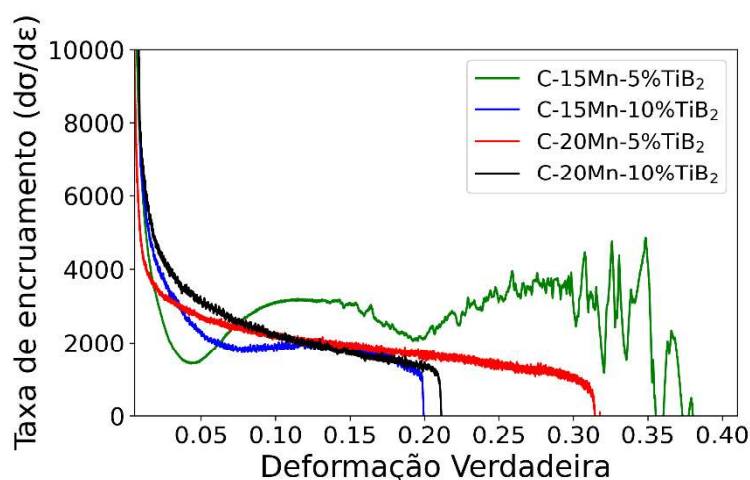


Figura 4.23 – Curvas de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira.

A Figura 4.24 apresenta os padrões de difração de nêutrons obtidos durante a deformação do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>. O primeiro aspecto a ser destacado é a formação da martensita-épsilon (Fe-ε, HCP) conforme o corpo de prova foi tracionado. O aumento da intensidade do pico (110) da ferrita inicial, pode estar associada à formação de textura, assim como à nucleação da martensita-α' (Fe-α'). De acordo com alguns autores, a martensita-α' é nucleada na intersecção das ripas de martensita-ε, de modo que se acredita que a segunda seja uma fase intermediária para a formação da primeira [88]. Além disso, as intensidades dos picos da austenita (Fe-γ) diminuíram com o aumento da tensão graças à formação da martensita. Assim, conforme o comportamento da curva tensão-deformação já indicava, embora apresente uma matriz majoritariamente ferrítica, o efeito TRIP foi atuante durante a deformação do

compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>. Devido a pequena fração de austenita, não foi possível identificar as estruturas martensíticas através de microscopia eletrônica.

A atuação dos fenômenos de incremento de plasticidade está diretamente associada a estabilidade da austenita. O fato do efeito TRIP ter sido identificado no compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> infere que a pequena quantidade de austenita presente na microestrutura apresenta baixa estabilidade, ou seja, a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_s$ ) tende a ser maior quando comparado com os demais compósitos.

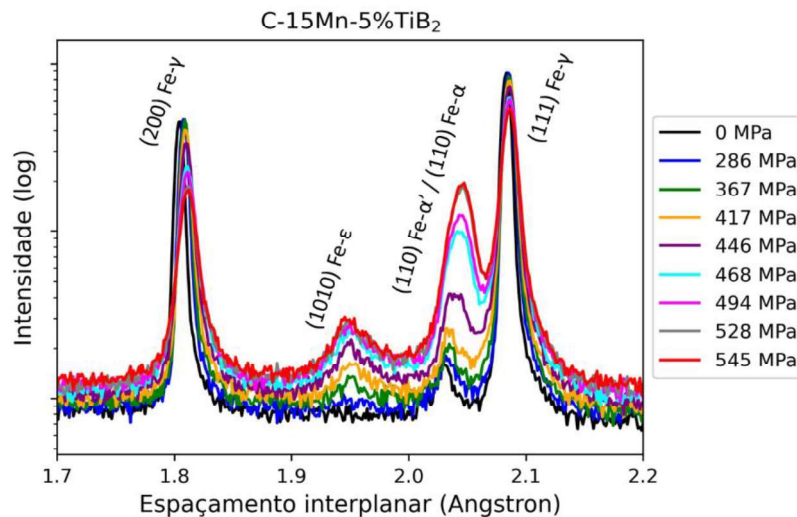


Figura 4.24 – Padrões de difração de nêutrons do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> coletados durante carregamento monotônico.

A Figura 4.25 apresenta a microestrutura da seção longitudinal dos corpos de prova tracionados até a ruptura. É possível identificar partículas fraturadas de maneira frágil, com trincas propagadas perpendicularmente à direção de tracionamento (DT). As trincas são responsáveis pela redução da transferência de carga da matriz para as partículas, levando à concentração de tensão na matriz. Esse efeito é confirmado pela análise de KAM (*Kernel Average Misorientation*) apresentada na Figura 4.26c, a qual indica que toda a deformação está concentrada na matriz, especialmente nos grãos que cercam as partículas de reforço.

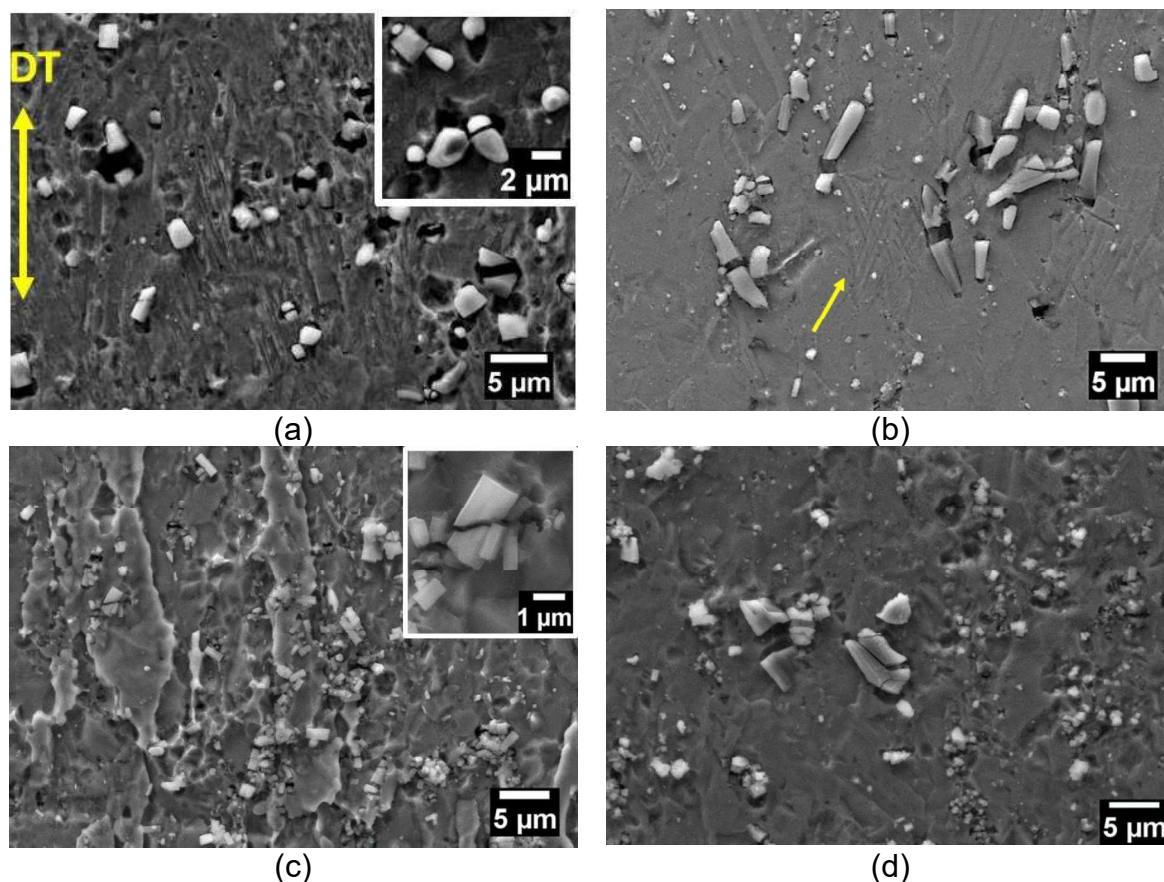


Figura 4.25 – Imagens de MEV-SE da seção longitudinal dos corpos de prova tracionados dos compostos a) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (b) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>.

É notável que as trincas se propagaram exclusivamente pelas partículas. Isso indica que a elevada ductilidade da matriz ferrosa atua como um importante mecanismo de tenacificação, porém é impactado diretamente pela presença das fases de reforço. A deformação plástica da matriz ao redor das partículas fraturadas resultou na formação de microvazios, e a tensão alcançada em algumas regiões foi suficiente para a nucleação de maclas de deformação (efeito TWIP) em grãos austeníticos, conforme indicado pela seta amarela na Figura 4.25b. Nas regiões onde existe uma aglomeração de partículas mais refinadas, a tensão não foi suficiente para levar à sua fratura. Em vez disso, a concentração de tensão resultou no descolamento interfacial entre partícula e matriz, gerando também a formação de microvazios.

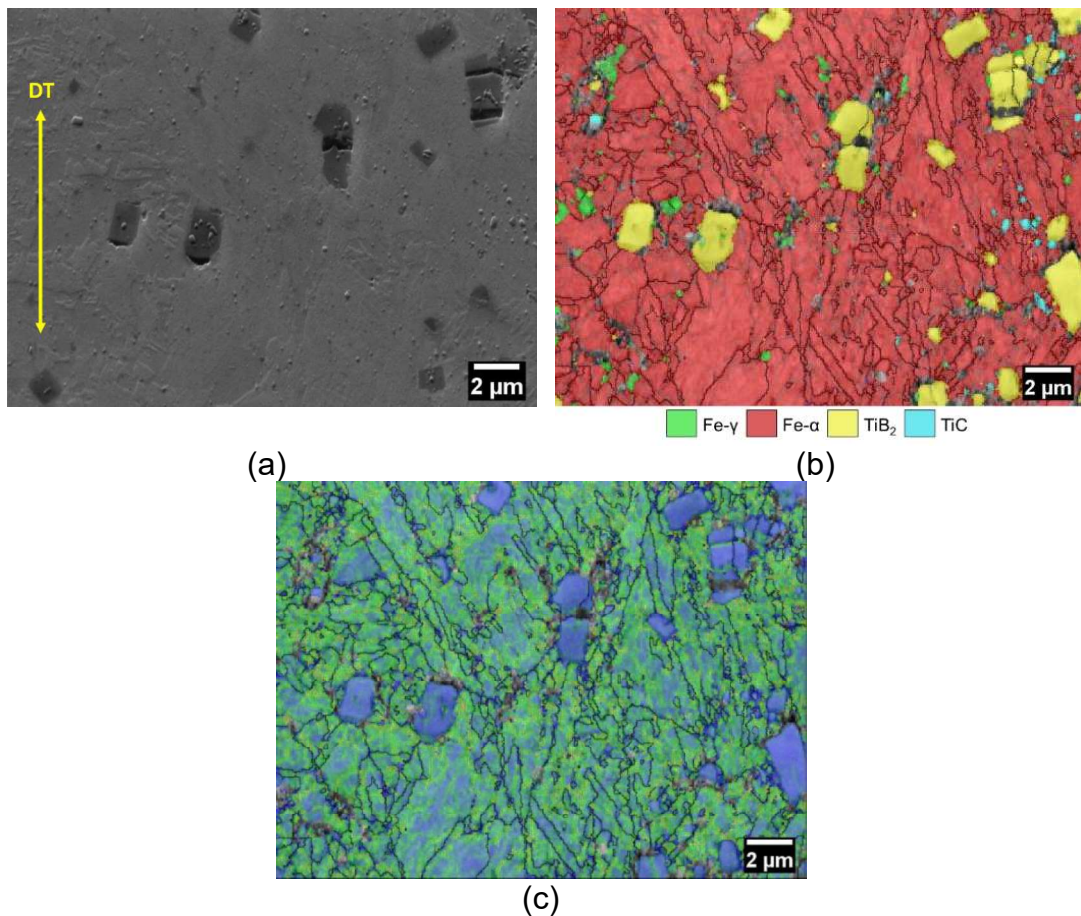


Figura 4.26 – a) Imagem de MEV-SE, b) mapeamento de fases por EBSD e c) análise de KAM da seção longitudinal do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> tracionado.

A presença de *dimples* nas superfícies das fraturas de todos os compósitos (Figura 4.27) confirma a elevada ductilidade da matriz ferrosa e indica que a fratura se deu pelo coalescimento de microvazios com influência das fases de reforço. Além disso, é possível identificar partículas fraturadas e íntegras no interior de alguns microvazios formados.

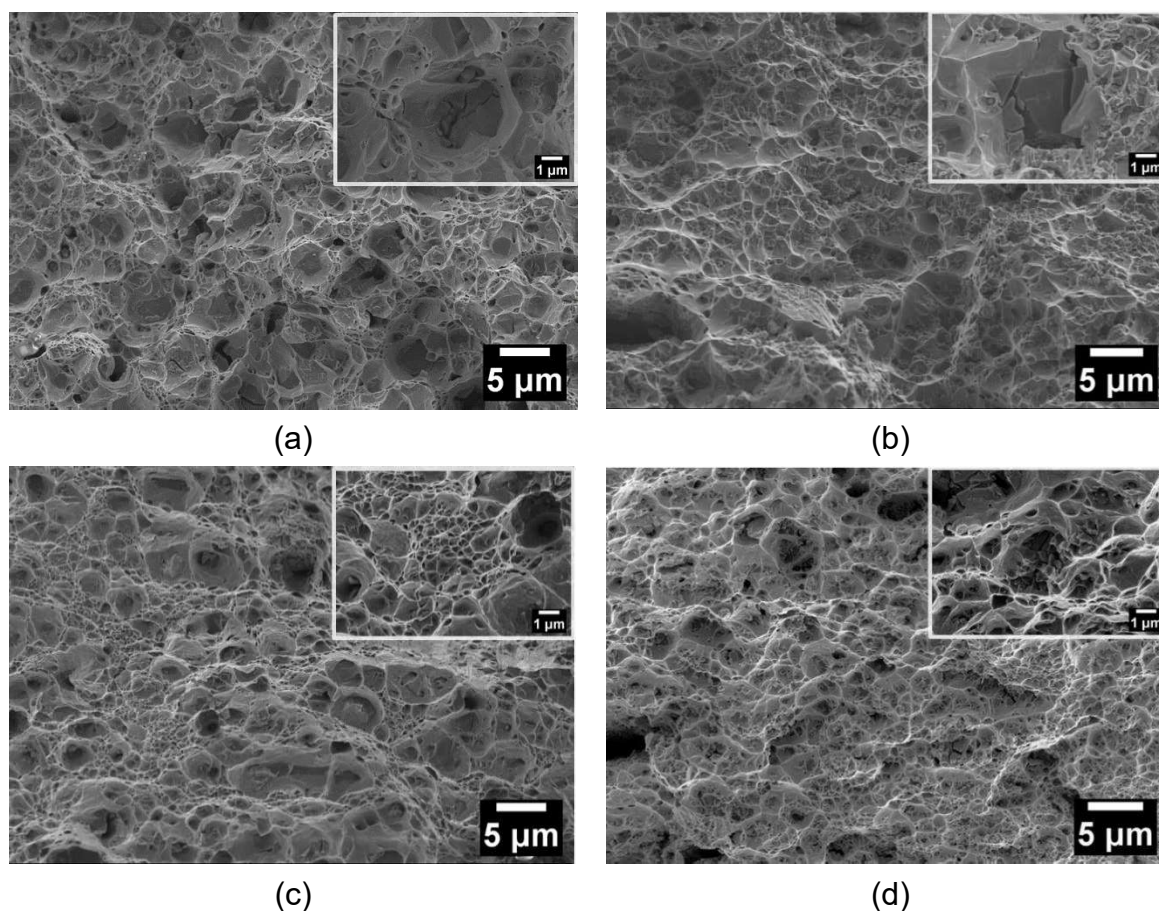


Figura 4.27 – a) Imagem de MEV-SE das superfícies fraturadas dos compósitos a) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (b) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, (c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e (d) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>

### 4.2.3 Dureza e propriedades tribológicas

Como mostrado na Figura 4.28a, os compósitos com matrizes majoritariamente ferrítica apresentaram os maiores valores de dureza. Neste sistema, o aumento da fração de TiB<sub>2</sub> não foi acompanhado pelo aumento de dureza, haja vista que ambos apresentam valores similares. Por outro lado, o compósito C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub> apresentou dureza 30% superior quando comparado com o C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>. A dureza inferior da austenita justifica os menores valores obtidos nos compósitos C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub>.

A Figura 4.28b apresenta os valores de volume desgastado e taxa específica dos compósitos ensaiados. As taxa de desgaste específicas mensuradas dos compósitos C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub> foram de  $3,10 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $4,33 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$

$\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $7,26 \times 10^{-4}$   $10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1}\text{m}^{-1}$  e  $1,81 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , respectivamente. Em geral, é esperado que os materiais com maiores durezas apresentem desempenho superiores quando submetidos a condições de desgaste, entretanto, as menores taxas específicas e perdas volumétricas foram obtidas nos compósitos de menor dureza (matrizes majoritariamente austeníticas). Essa observação está associada à combinação de partículas de reforço mais grosseiras e a elevada capacidade de encruamento da austenita, como discutido na seção 4.2.3.

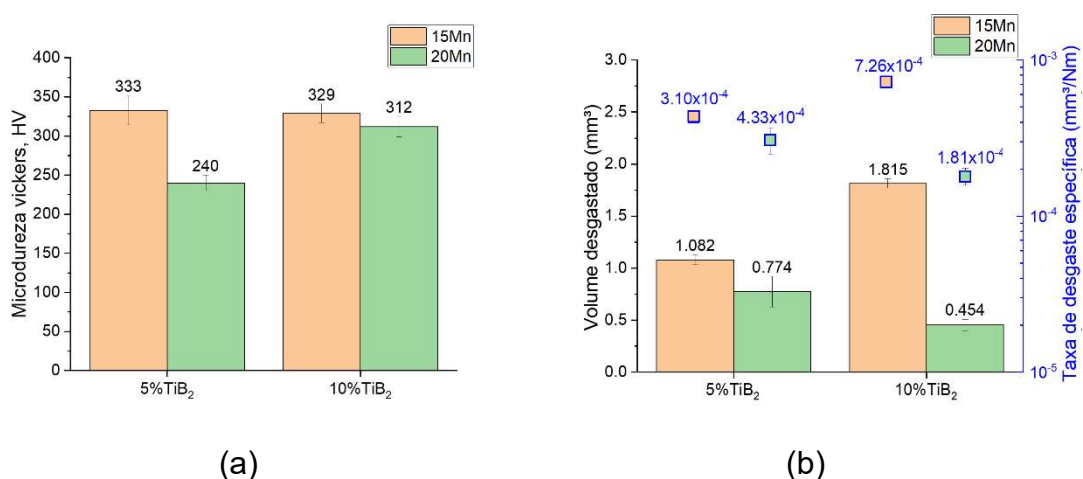


Figura 4.28 – a) Microdureza vickers, b) volume desgastado e taxa de desgaste específico

A Figura 4.29 apresenta as curvas de coeficiente de atrito (COF – *Coefficient of Friction*) em função da distância percorrida durante o ensaio. Conforme mostrado na Figura 4.29a, o COF do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> permaneceu constante em 0,4 durante os 10 primeiros metros e, em seguida, foi gradualmente aumentando até atingir o valor de 0,6. Já no compósito C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, o valor permaneceu constante em 0,25 ao longo de todo o ensaio. No compósito C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> (Figura 4.29b), inicialmente, existe um abrupto aumento do COF até 0,6 e, logo em seguida, o valor decresce até 0,4, permanecendo aproximadamente constante até 30 metros. Posteriormente, este valor é aumentado, atingindo 0,8 após 100 metros. De maneira semelhante ao compósito C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, o COF do material reforçado C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub> permaneceu constante em 0,25 durante todo o ensaio.

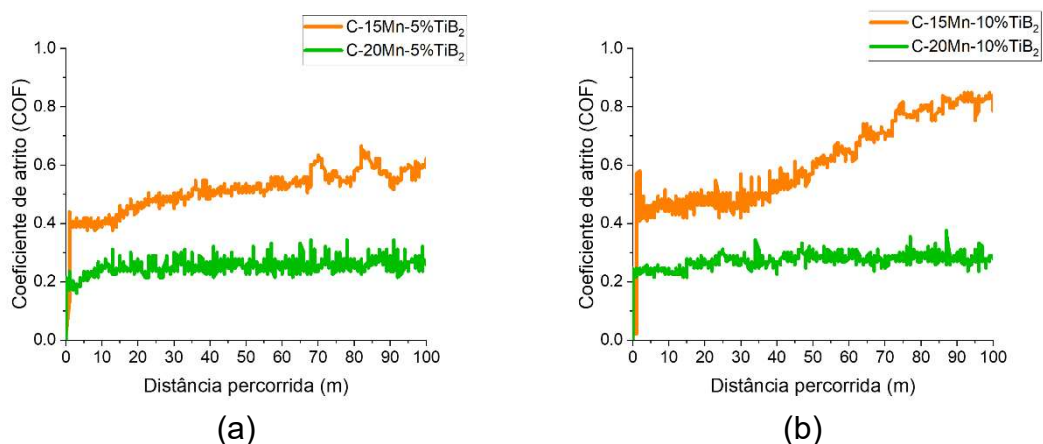


Figura 4.29 – Coeficientes de atrito em função da distância percorrida dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% em volume de TiB<sub>2</sub>.

A Figura 4.30 ilustra o perfil transversal das trilhas desgastadas de cada compósito. Os maiores valores de profundidade ao longo das trilhas dos materiais C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>, C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> foram de  $100 \pm 5$ ,  $145 \pm 4$ ,  $78 \pm 7$  e  $56 \pm 3$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os materiais reforçado com 5%vol. de TiB<sub>2</sub> apresentaram larguras de trilha equivalentes, enquanto que houve uma diminuição considerável desse valor no compósito C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub> em relação ao C-10Mn-10%TiB<sub>2</sub>. O acúmulo de material nas bordas das trilhas do sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> (perfis verdes) indica a ocorrência de um elevado fluxo plástico, o que corrobora com as discussões anteriores sobre a elevada ductilidade associada a austenita.

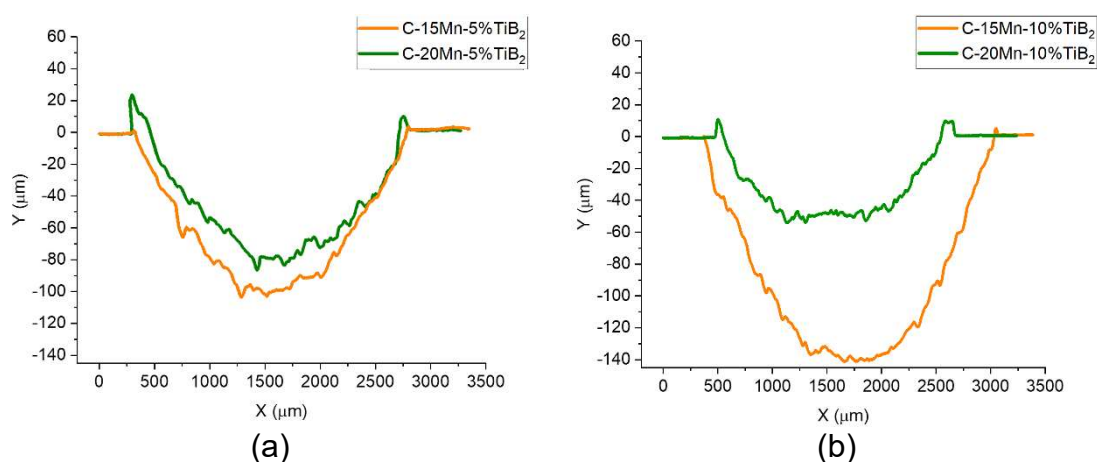


Figura 4.30 – Representação das seções transversais das trilhas de desgaste dos compósitos reforçados com a) 5% e b) 10% vol. de  $\text{TiB}_2$ .

A Figura 4.31 apresenta as micromorfologias das superfícies desgastadas dos compósitos reforçados com 5% vol. de  $\text{TiB}_2$ . Através de imagens no modo BSE e de microanálises de EDS, foi possível identificar a formação de uma camada de óxidos ao longo da superfície da trilha do compósito C-15Mn-5% $\text{TiB}_2$  (Figura 4.31a-c). Além disso, foram identificados detritos aderidos a superfície e também ranhuras alinhadas a direção de deslizamento da esfera. A formação das ranhuras é gerada, principalmente, pelo arrancamento das partículas de reforço da matriz metálica e adesão na esfera de alumina. Por se tratar de partículas de elevada dureza, geram resistência ao movimento de deslizamento da esfera, levando a formação das ranhuras observadas.

Conforme apresentado nas Figuras 4.31d-f, a superfície desgastada do compósito C-20Mn-5% $\text{TiB}_2$  também é constituída pela camada de óxidos e detritos. A camada oxidativa formada foi significativamente inferior do que a formada no compósito anterior, enquanto que a quantidade de ranhuras foi superior. A maior quantidade de ranhuras se deve a matriz austenítica, a qual, no início do ensaio, possibilita o arrancamento das partículas com maior facilidade.



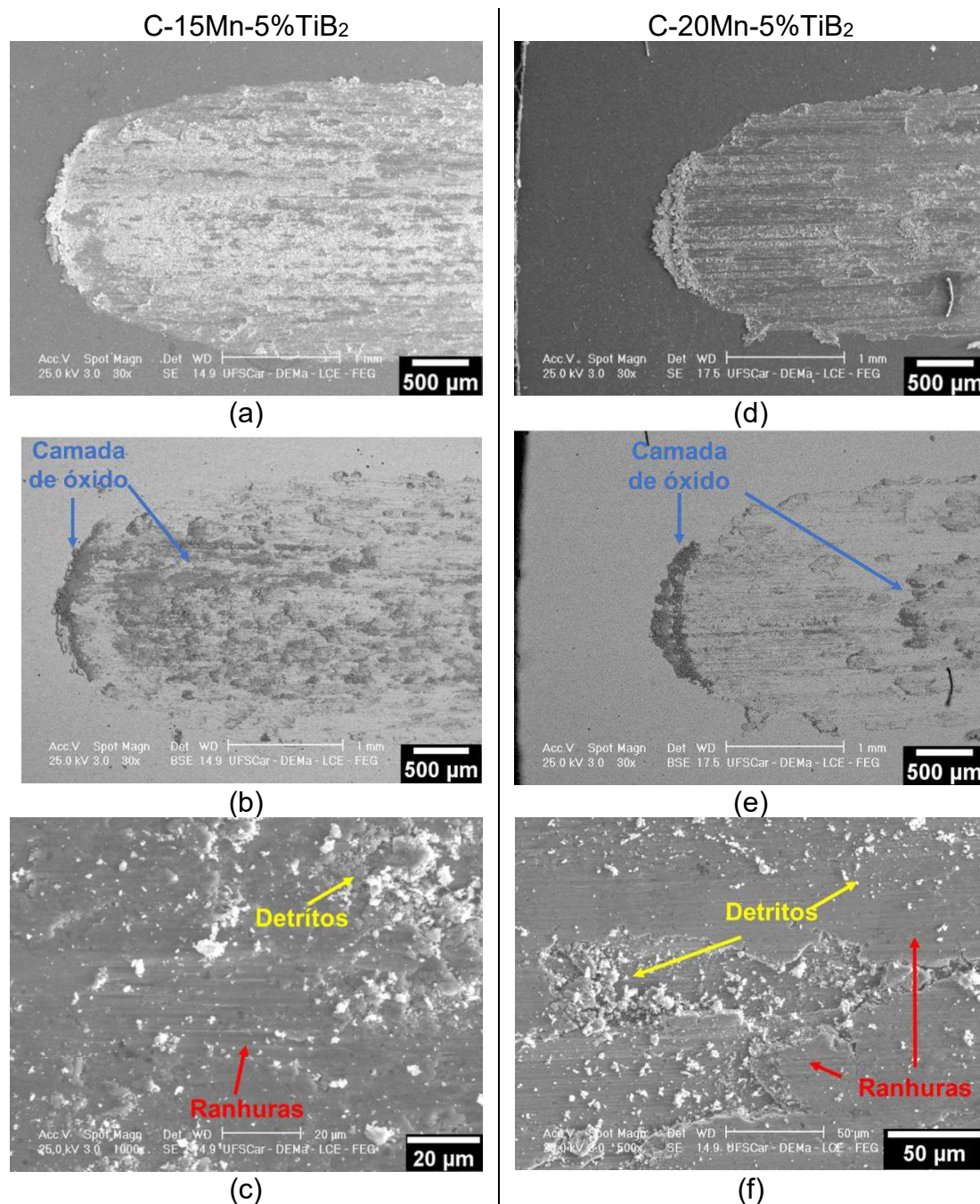


Figura 4.31 – Imagens de MEV das superfícies das trilhas desgastadas dos compósitos (a-c) C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> e (d-f) C-20Mn-5%TiB<sub>2</sub>. As imagens (b) e (e) foram adquiridas com sinal BSE, enquanto que as demais, com sinal SE.

Comportamentos semelhantes foram identificados nos compósitos reforçados com 10% vol. de TiB<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 4.32. No material C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub>, a superfície da trilha é constituída por ranhuras, detritos e uma

extensa camada de óxido. A intensificação do desgaste evidenciados nas Figuras 4.31b e 4.32b pode estar associada ao mecanismo de desgaste oxidativo, visto a maior formação da camada de óxido. No compósito C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>, houve uma menor formação de camada de óxido, porém uma maior quantidade de ranhuras foi formada. É importante destacar que as ranhuras formadas nos compósitos dos sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> são mais profundas graças a presença de partículas de TiB<sub>2</sub> mais alongadas e grosseiras. Apesar de tudo, o desgaste abrasivo é minimizado pelo endurecimento gerado pelo encruamento da matriz austenítica.

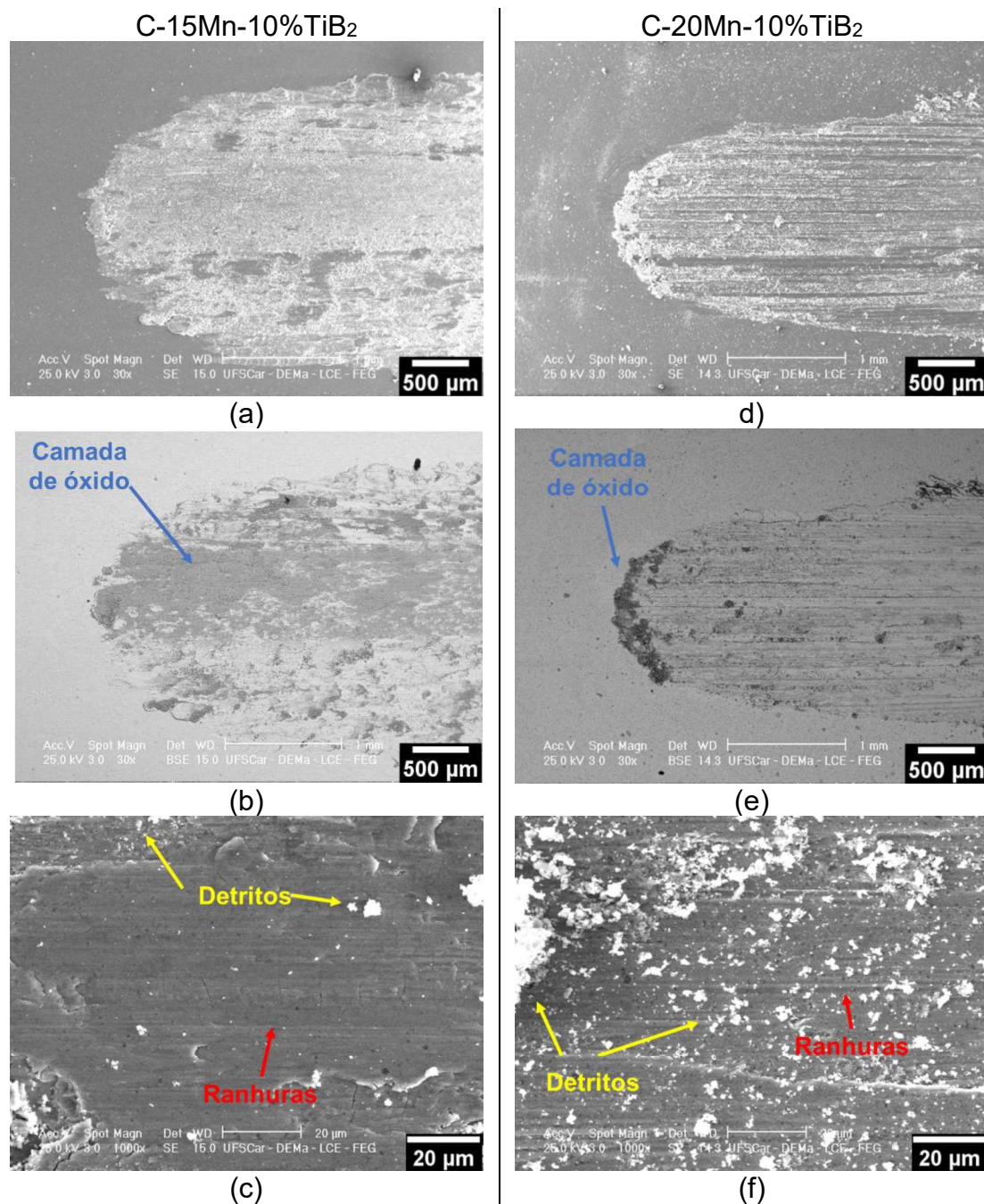


Figura 4.32 – Imagens de MEV das superfícies das trilhas desgastadas dos compósitos (a-c) C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> e (d-f) C-20Mn-10%TiB<sub>2</sub>. As imagens (b) e (e) foram adquiridas com sinal BSE, enquanto que as demais, com sinal SE.

#### 4.2.4 Conclusões parciais

A presente etapa avaliou a influência da constituição da matriz ferrosa e da fração de partículas de reforço na microestrutura e nas propriedades físicas

e mecânicas de compósitos FeMnAlC-TiB<sub>2</sub> processados pela rota de CS. Para isso, com base no estudo realizado na etapa 01, foram selecionadas composições visando obter compósitos com matrizes ferrítica e austenítica, variando a quantidade de TiB<sub>2</sub> de 5% e 10% em volume. A caracterização microestrutural indicou que nos compósitos com matriz predominantemente ferrítica (C-15Mn-(x)TiB<sub>2</sub>), foram formadas partículas com morfologia irregulares e comprimento variando entre 2 e 5 µm. Já nos compósitos com matriz austenítica, as partículas de TiB<sub>2</sub> assumiram a morfologia de ripas alongadas com comprimentos superiores a 5 µm. Mesmo após o processamento termomecânico, não foram identificadas partículas fraturadas ou vazios, indicando que um nível satisfatório de resistência interfacial entre matriz e partícula foi atingida.

O compósito C-15Mn-10%TiB<sub>2</sub> exibiu a melhor combinação de propriedades físicas, sendo caracterizado pelo maior módulo específico, ou seja, menor densidade e maior módulo de elasticidade. Os resultados indicam uma importante contribuição do tipo de matriz metálica para essas propriedades, uma vez que o compósito com mesma quantidade de TiB<sub>2</sub>, porém com matriz austenítica, apresentou propriedades inferiores.

Os ensaios de tração mostraram que o sistema C-15Mn-(x)%TiB<sub>2</sub> atingiu propriedades superiores em relação ao sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub>. Embora os compósitos austeníticos apresentem elevados coeficientes de encruamento, a ductilidade foi fortemente afetada pelas partículas grosseiras de TiB<sub>2</sub>. As análises de microscopia e difração de nêutrons indicaram a atuação de mecanismos de indução a plasticidade em ambos os sistemas.

Os compósitos de matrizes predominantemente austeníticas se destacaram em relação as propriedades tribológicas. Apesar da austenita apresentar dureza inferior, sua elevada taxa de encruamento levou a um endurecimento da superfície já nos primeiros ciclos, resultando em menores taxas específica de desgaste e coeficientes de atrito. Além disso, o fato do sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> possuir partículas de TiB<sub>2</sub> mais grosseiras contribui para se obter as maiores resistências ao desgaste.

Diante dos resultados, o compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> foi selecionado para o estudo realizado na etapa 03. Embora o sistema C-20Mn-(x)TiB<sub>2</sub> tenha apresentado propriedades tribológicas interessantes, a menor ductilidade obtida é um ponto importante a ser levado em consideração, principalmente quando remetido aos possíveis processos de conformação que o material proposto deve ser submetido para aplicação final.

### 4.3 Etapa 03 – Processamento pela técnica de FSL.

#### 4.3.1 Caracterização do pó atomizado a gás

A qualidade e, conseqüentemente, as propriedades atingidas pelas peças produzidas por FSL são diretamente afetadas pelas características do pó empregado. Pós obtidos por atomização a gás são amplamente aplicados no processo de manufatura aditiva devido a uma série de características que podem ser alcançadas [89–92]. A capacidade de fluidez é de extrema importância, pois permite a deposição de camadas uniformes de pó, o que é crucial para garantir a homogeneidade e integridade estrutural das peças impressas. A densidade de empacotamento, a qual se caracteriza pela disposição das partículas em um determinado volume, é também um fator de extrema importância no processamento pelo FSL. Essa densidade é influenciada pela combinação de algumas características do pó como: fluidez, morfologia, distribuição do tamanho das partículas, fator de forma, entre outras.

A Figura 4.33 sintetiza a determinação do ângulo de avalanche do pó atomizado a gás utilizado no processamento por FSL (tamanho de partícula entre 20 e 63  $\mu\text{m}$ ). Foi possível observar mudanças insignificantes no ângulo de repouso em função do tempo de ensaio, o que indica uma satisfatória estabilidade do fluxo dinâmico. O valor médio do ângulo foi de  $43,5^\circ \pm 3,7^\circ$ , sugerindo um certo grau de coesão, mas sem limitação de fluidez [93].

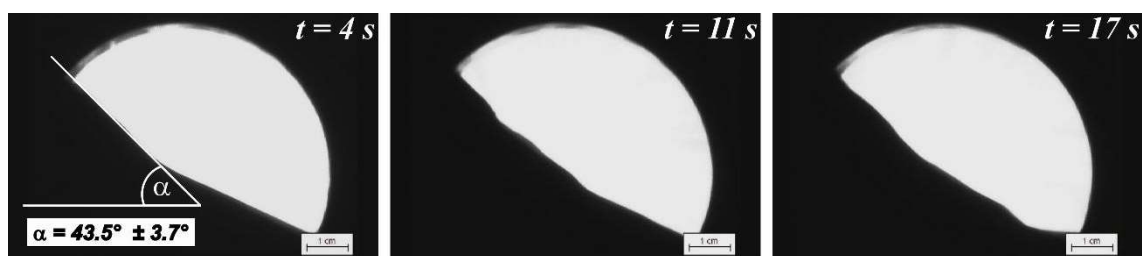


Figura 4.33 – Ângulo de avalanche determinado pelo ensaio de fluidez do pó com tamanho de partícula entre 20 e 63  $\mu\text{m}$ .

A capacidade de fluidez do pó utilizado no processo de FSL também foi avaliada através das técnicas de *Hall Flow* e *Tap Density* (razão de Hausner e

índice de Carr), estando apresentados na Tabela 4.3. Os resultados indicam excelentes características de fluidez, conforme classificado por [94,95].

Tabela 4.3 – Características de fluidez do pó com diâmetro na faixa de 20 a 63  $\mu\text{m}$ .

Hall flow [s/50g]	2,29
Razão de Hausner	1,09
Índice de Carr	8,13

A Figura 4.34 apresenta a distribuição de tamanho de partícula de acordo com a distribuição de densidade,  $q_3$ , e da distribuição cumulativa  $Q_3$ . A Figura 4.34a mostra os resultados obtidos no pó com tamanho de partícula inferior a 125  $\mu\text{m}$ , o qual apresentou um tamanho médio  $d_{50}$  de 38,2  $\mu\text{m}$ . É possível observar uma densidade de distribuição normal sem nenhuma tendência de dispersão de tamanho. O pó utilizado no processamento por FSL, Figura 4.34b, apresentou  $d_{50}$  equivalente a 30,7  $\mu\text{m}$ . De acordo com Adb-Elghany et al. [96], quanto maior for a fração de partículas com diâmetro abaixo da espessura da camada, mais uniforme será o interior da camada e, portanto, melhor será a qualidade da peça obtida. A presença de partículas grandes na camada pode dificultar o empacotamento, gerando porosidade e aprisionando bolhas de gás. A melhor condição de empacotamento é obtida através da combinação de partículas pequenas capazes de preencher os espaços vazios entre as partículas mais grosseiras. Diante da distribuição de densidade do pó com diâmetro entre 20 e 63  $\mu\text{m}$ , a espessura de camada de 30  $\mu\text{m}$  foi selecionada para o processamento por FSL.

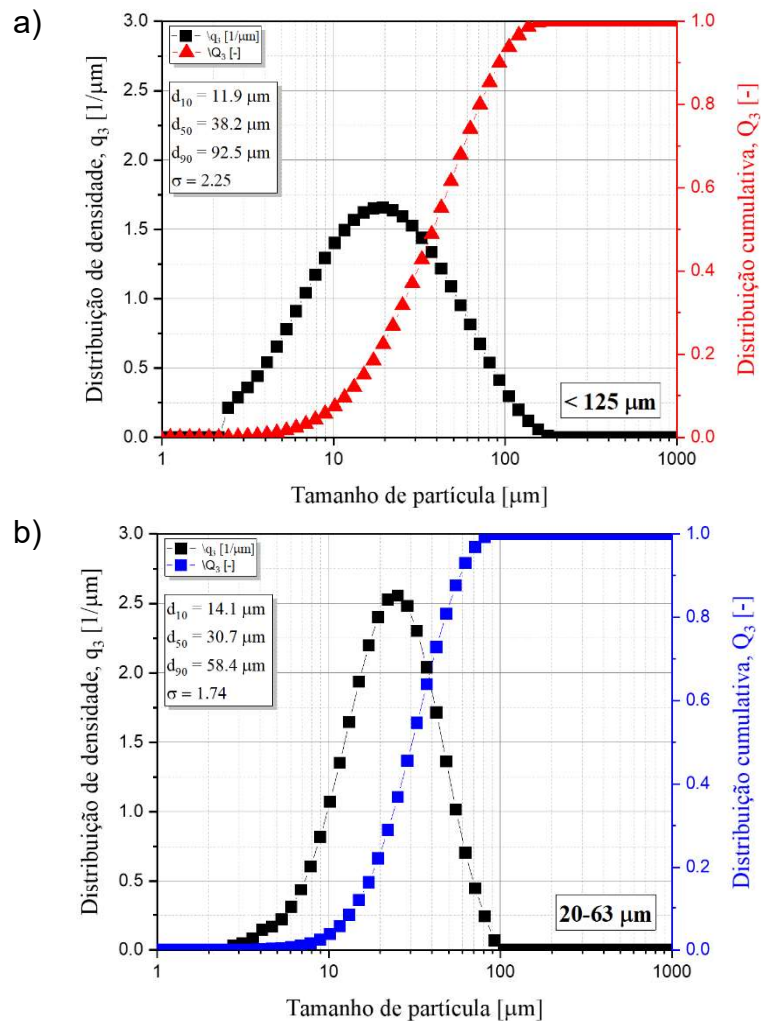


Figura 4.34 – Distribuição de densidade e distribuição cumulativa em função do tamanho de partícula dos pós com tamanho de partículas a)  $< 125 \mu\text{m}$  e b)  $20-63 \mu\text{m}$

A circularidade e a razão de aspecto das partículas de pó, apresentadas na Figura 4.35, foram determinadas com a finalidade de avaliar o comportamento do fator de forma em diferentes faixas granulométricas ( $< 125 \mu\text{m}$  e  $20-63 \mu\text{m}$ ) do pó atomizado a gás. A tendência de diminuição da circularidade e da razão de aspecto à medida que o tamanho da partícula aumenta foi identificado em ambas as faixas granulométricas. Como mostrado na Figura 4.35a, o pó com tamanho de partícula inferior a  $125 \mu\text{m}$  apresentou circularidade média e razão de aspecto de 0,94 e 0,87, respectivamente. O pó composto por partículas de  $20-63 \mu\text{m}$  de diâmetro apresentou circularidade de 0,92 e razão de aspecto de 0,81. Embora os resultados indiquem uma maior presença de partículas



alongadas na fração de pó destinada ao processamento por FSL, as análises discutidas anteriormente indicam que não houve prejuízos na fluidez do material.

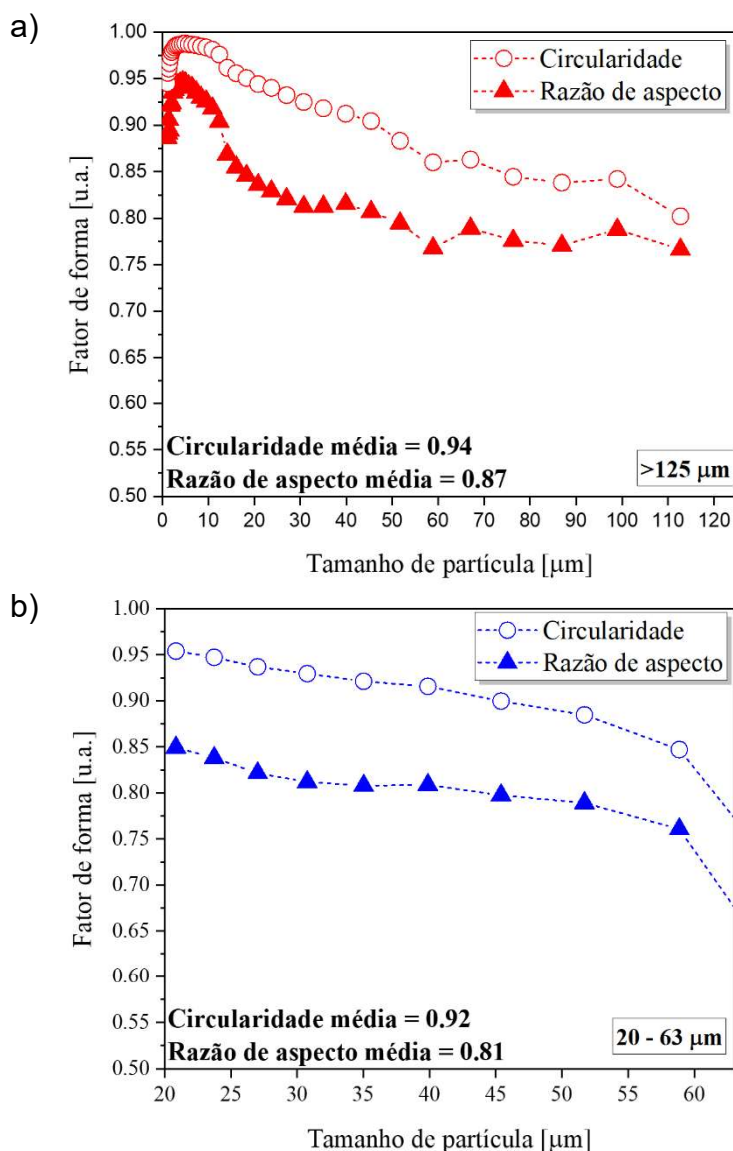


Figura 4.35 – Circularidade e razão de aspecto das frações de pó com tamanho de partícula a) > 125 μm e entre b) 20 – 63 μm.

A Figura 4.36 apresenta a morfologia superficial dos pós de diferentes faixas granulométricas. Em concordância com as análises anteriores, é possível observar um elevado grau de esfericidade, porém com presença de algumas partículas alongadas, como mostrado na Figura 4.36b. Além disso, em ambas faixas granulométricas foram identificadas pequenas partículas satélites

aderidas nas superfícies dos pós, mas que não comprometeram a fluidez do material.

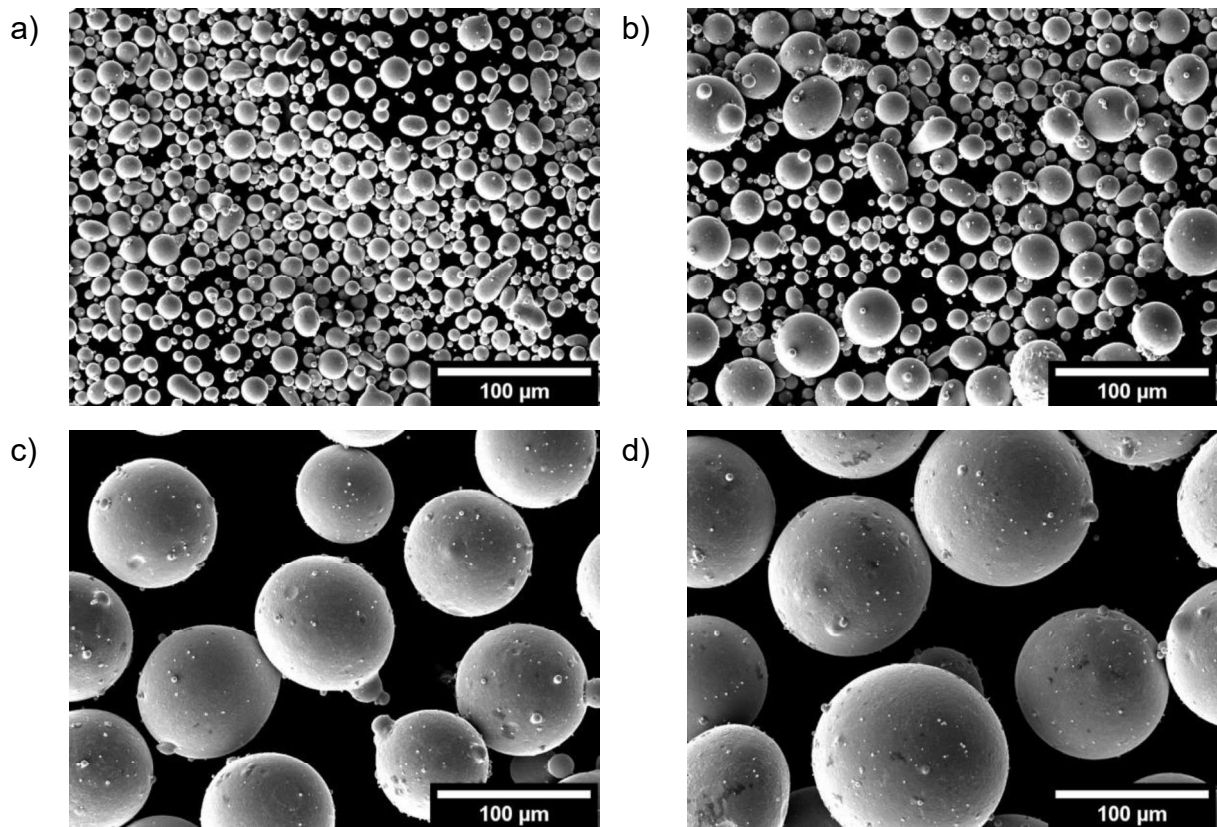
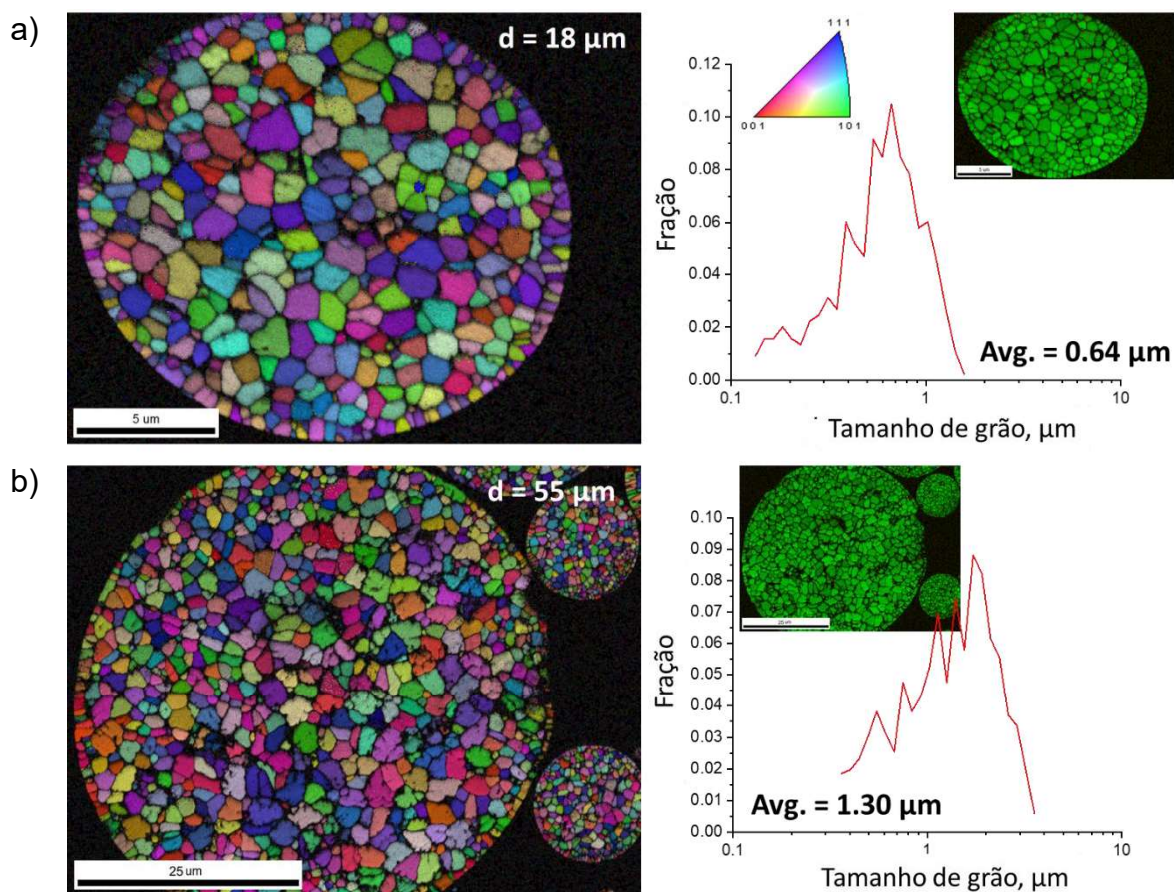


Figura 4.36 – Imagens de MEV-SE da superfície dos pós atomizados com diâmetros nas faixas de a)  $> 20 \mu\text{m}$ , b)  $20 - 63 \mu\text{m}$ , c)  $63 - 90 \mu\text{m}$  e d)  $90 - 120 \mu\text{m}$ .

A morfologia e a distribuição de tamanho dos grãos que constituem as partículas atomizadas foram avaliadas através da técnica de EBSD, estando os resultados apresentados na Figure 4.37. A Figura 4.37a revela que a microestrutura do pó pertencente a faixa granulométrica inferior a  $20 \mu\text{m}$  é constituída por refinados grãos equiaxiais com tamanho médio de  $0,64 \mu\text{m}$ . É possível observar a presença de grãos mais refinados distribuídos próximo a superfície. Essa morfologia é diferente da identificada por Springer et. al [41], o qual observou a microestrutura dendrítica em pós de Fe-Ti-B com diâmetro semelhante. O pó com diâmetro entre 20 e  $63 \mu\text{m}$ , Figura 4.37b, apresentou uma combinação de grãos equiaxiais com um tamanho médio de  $1,30 \mu\text{m}$ .

Aumentando a faixa de diâmetro para 63 – 90  $\mu\text{m}$ , a distribuição do tamanho de grão também é ampliada e o tamanho médio aumentou para 2,10  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 4.37c. O pó pertencente a faixa granulométrica avaliada mais grosseira, Figura 4.37d, possivelmente é formado pela associação de partículas menores com diferentes condições térmicas, resultando em uma microestrutura com tamanho médio de grão de 1,90  $\mu\text{m}$ . Como mostrado no mapa de fases, todos os pós apresentaram matriz ferrítica. É importante destacar que as regiões intergranulares apresentaram baixa indexação pela técnica de EBSD.



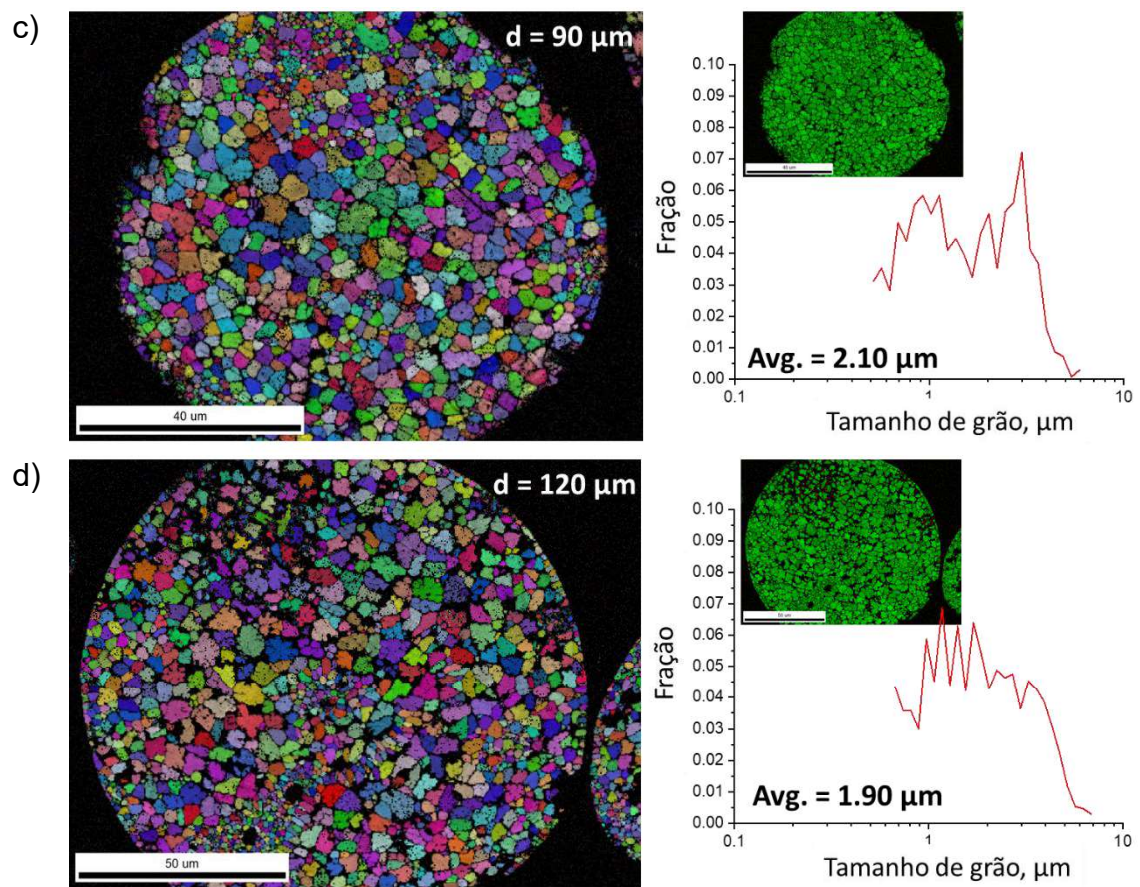


Figura 4.37 – Imagens de EBSD da figura de polo inversa, mapa de fase e distribuição de tamanho de grão de pós pertencentes as faixas granulométricas de a)  $< 20 \mu\text{m}$ , b)  $20\text{-}63 \mu\text{m}$ , c)  $63\text{-}90 \mu\text{m}$  e d)  $90\text{-}120 \mu\text{m}$ . Ferrita representada pela cor verde.

A Figura 4.38 apresenta os padrões de DRX das diferentes faixas granulométricas do pó atomizado. Os resultados indicam que as duas frações com menores diâmetros apresentam uma microestrutura ferrítica. Nas duas faixas maiores, a ferrita se manteve como principal fase, no entanto, a austenita também foi identificada. A identificação da austenita sugere que para os pós com diâmetros maiores que  $63 \mu\text{m}$ , a condição térmica permite que haja início da reação peritética.

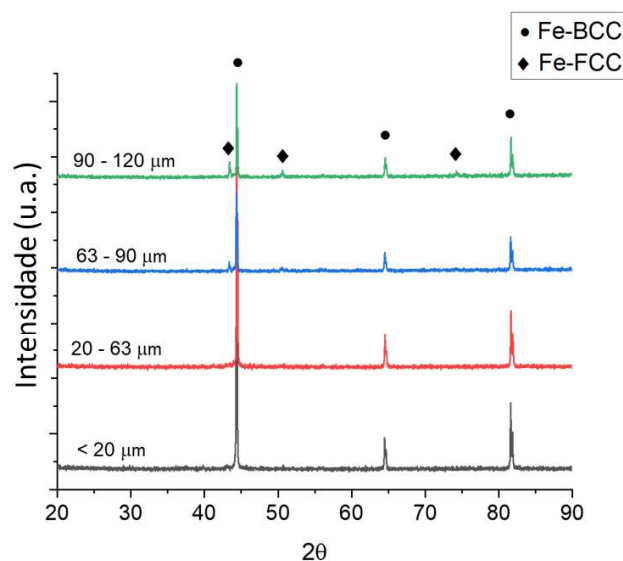


Figura 4.38 – Padrões de DRX do pó atomizado de diferentes faixas granulométricas.

As imagens de MEV da microestrutura do pó pertencente a faixa granulométrica de 63-90  $\mu\text{m}$ , Figura 4.39, revelam a presença de uma fase contínua distribuída ao longo dos contornos de grão formando uma estrutura em rede. Além disso, partículas nanométricas constituídas por elementos de baixo peso atômico estão presentes nos contornos de grão. A pequena quantidade e o tamanho nanométrico explicam a não presença de picos associados a essas partículas pela técnica de DRX.

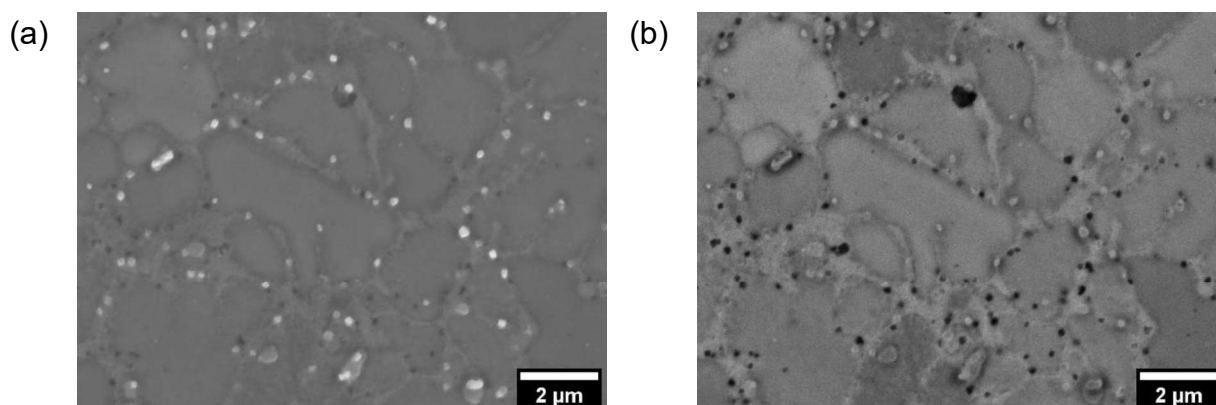


Figura 4.39 – Imagens de MEV em sinal a) SE e b) BSE do pó atomizado com diâmetro entre 63 e 90  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.40 corresponde ao mapeamento de EDS do pó atomizado com granulometria entre 63 e 90  $\mu\text{m}$ . É possível observar o manganês distribuído pela matriz ferrítica, porém em maior concentração na região intergranular. A segregação desse elemento nos aços alto manganês é frequentemente reportada [1,55]. Além disso, o titânio também se concentrou nas regiões intergranulares, enquanto que o alumínio se manteve na matriz ferrítica.

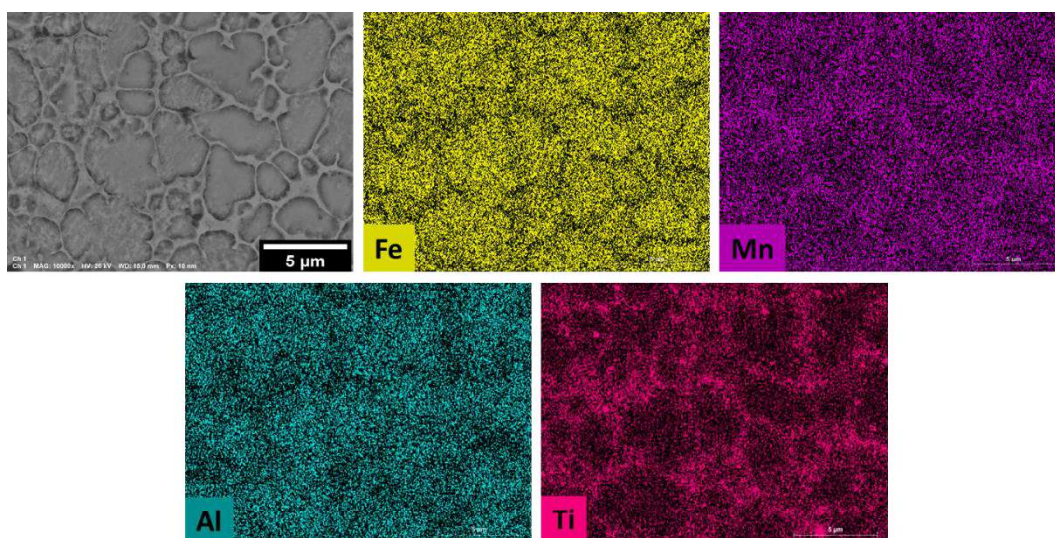


Figura 4.40 – Mapeamento de EDS do pó atomizado com diâmetro entre 20 e 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.2 Caracterização microestrutural do compósito processado por FSL

A partir do pó atomizado com diâmetro entre 20 e 63  $\mu\text{m}$ , amostras foram produzidas por FSL, variando os parâmetros de acordo com a Tabela 3.9, com o intuito de selecionar a melhor condição de processamento. A Figura 4.41 apresenta uma macrovisão paralela à direção de construção dos cubos impressos, estando as condições de processamento descritas acima de cada imagem.

As condições 4, 5 e 9 levaram a formação de peças irregulares e com dimensões inferiores às pré-estabelecidas. Isto indica que a combinação dos parâmetros resultou em uma baixa densidade de energia, insuficiente para construção integral da peça. Por outro lado, algumas condições (2, 3, 7, 12, 13)

resultaram na formação de porosidade. Esse defeito pode surgir pelo processo de vaporização, quando há uma elevada densidade de energia, ou pela falta de fusão, em casos de baixa densidade de energia.

Além disso, trincas foram identificadas nas condições 3, 7, 8, 12 e 13. A formação de trincas pode estar associada a uma série de fatores relacionados ao processamento, como a geração de gradientes térmicos e tensão residual. A combinação de uma baixa potência e elevada velocidade de varredura pode levar a uma fusão incompleta da poça de fusão, criando pontos críticos propensos a nucleação de trincas [97,98]. Já o emprego de uma elevada potência e baixa velocidade de varredura implica em um fornecimento excessivo de energia, que pode levar a ciclos rápidos de aquecimento e resfriamento, gerando tensões térmicas [55]. Ademais, estudos preliminares indicaram que adição de boro em aços leva a formação de materiais com suscetibilidade ao trincamento.

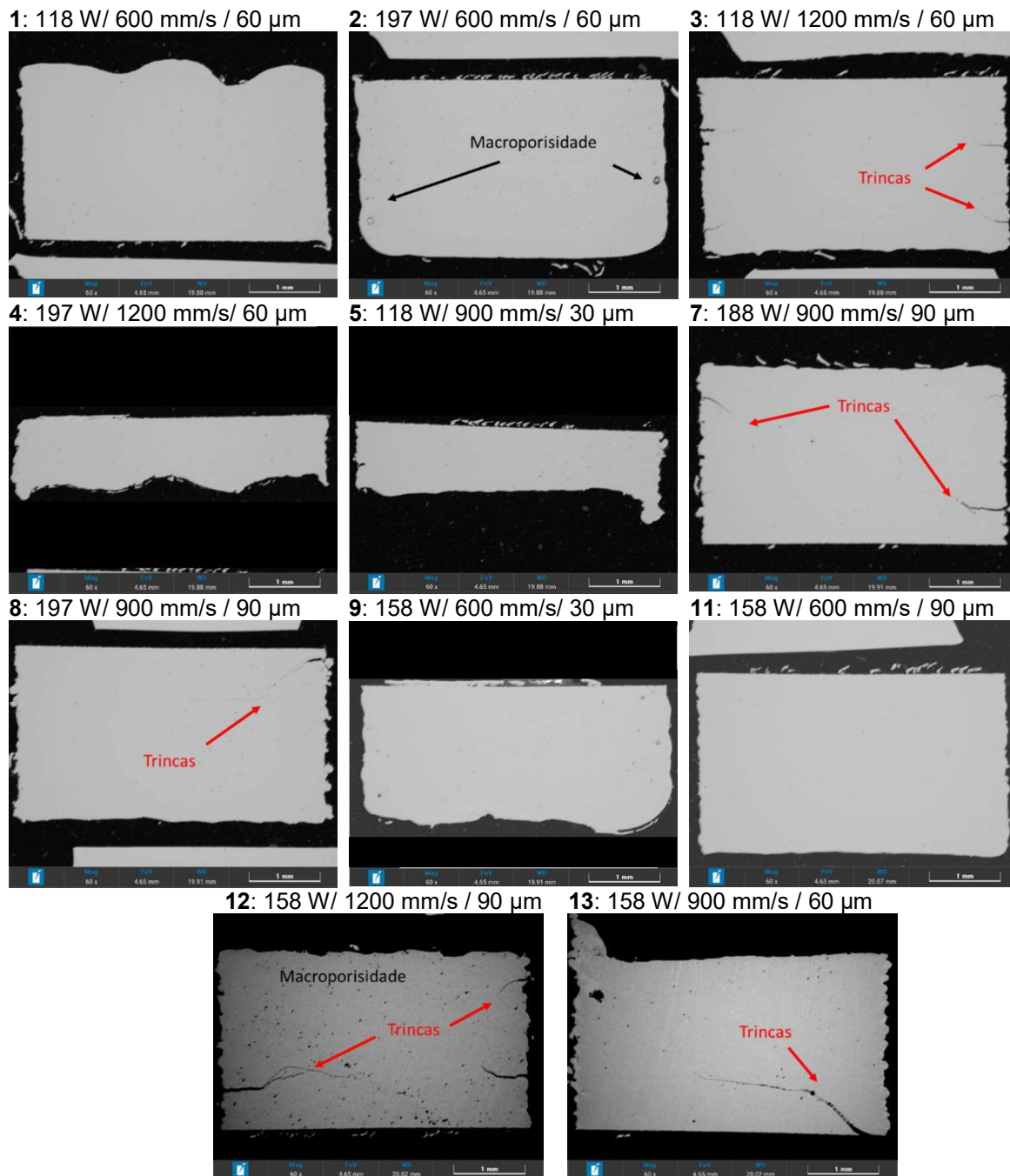


Figura 4.41 – Imagens de MEV dos cubos produzidos por FSL, variando potência, velocidade de varredura e sobreposição.

A condição 11 (158 W; 600 mm/s; 90  $\mu$ m) foi responsável pela obtenção da única peça íntegra, com ausência de trincas e uma porosidade de 0,3%. A Figura 4.42 apresenta sua microestrutura, a qual possui uma matriz constituída somente por grãos equiaxiais refinados. Na imagem de MEV em sinal SE, Figura 4.42a, é possível observar partículas claras distribuídas ao longo dos contornos



de grão. Entretanto, essas estruturas particuladas, na realidade, correspondem a uma fase contínua distribuída no contorno de grão, a qual será detalhada posteriormente. Esse efeito particulado foi gerado graças ao longo processo de polimento. As setas vermelhas dispostas na Figura 4.42b destacam partículas nanométricas compostas por elementos de baixos pesos atômicos.

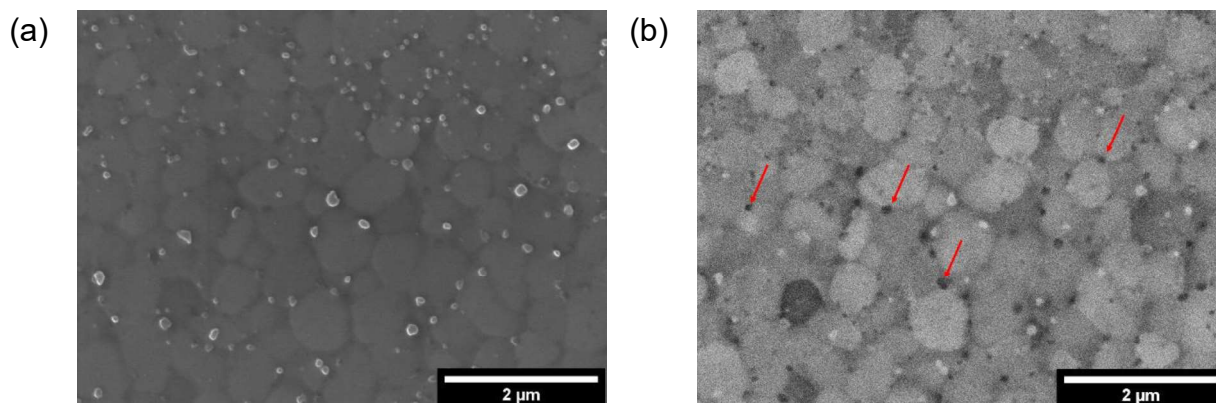


Figura 4.42 – Imagens de MEV em sinal a) SE e b) BSE do material processado por FSL.

Análises de EBSD, apresentadas na Figura 4.43, foram realizadas com a finalidade de caracterizar a morfologia, tamanho e constituição dos grãos da matriz, correlacionando-as com as condições de processamento. Com uma baixa magnificação, Figura 4.43a, é possível identificar as bordas de convecção e concluir que a matriz é constituída pela fase ferrita. Além disso, as figuras de polo indicam que o processamento por FSL não levou a formação de uma textura preferencial, diferentemente do que é comumente reportado [42,55,60].

A microestrutura de ligas processados pela rota de FSL é tipicamente formada por grãos colunares que crescem de maneira epitaxial a partir dos grãos parcialmente fundidos da camada precedente [55,60,96,99]. Todavia, como mostrado com clareza na Figura 4.43b e Figura 4.43c, a microestrutura do compósito é constituída somente por grãos equiaxiais. Ainda é possível observar a existência de regiões com diferentes níveis de refino microestrutural. A região demarcada pelo quadrado amarelo na Figura 4.43c possui um tamanho de grão médio de 580 nm; enquanto no quadrado vermelho, o tamanho de grão médio foi reduzido a 350 nm. A diferença microestrutural entre essas regiões é

explicada pelo fenômeno de convecção gerado pela incidência e movimentação do laser ao longo do processamento.

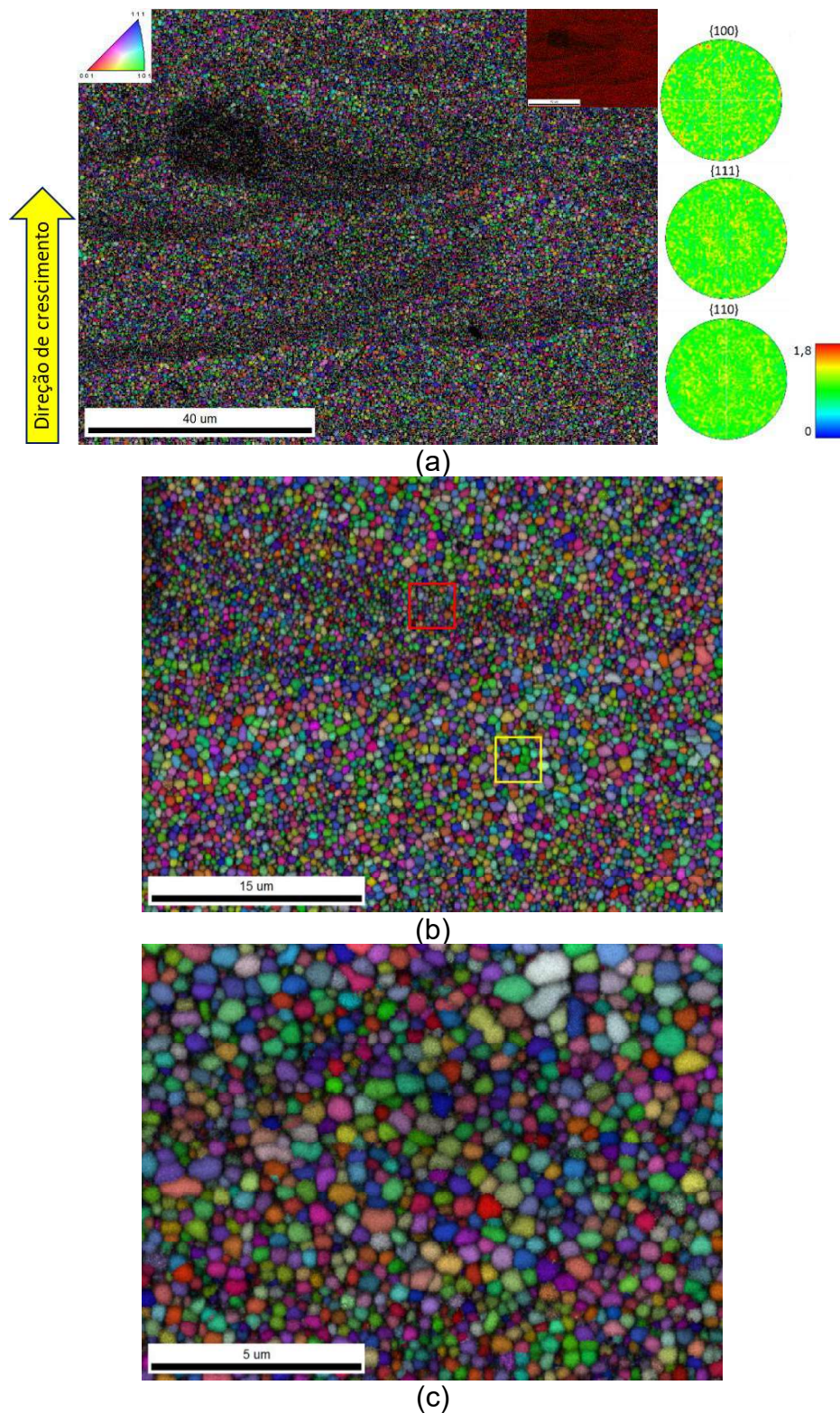
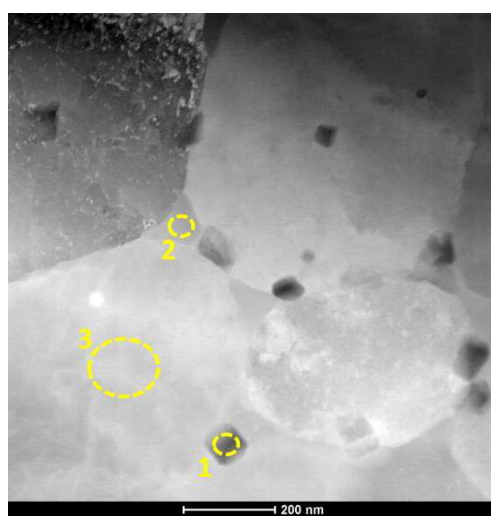
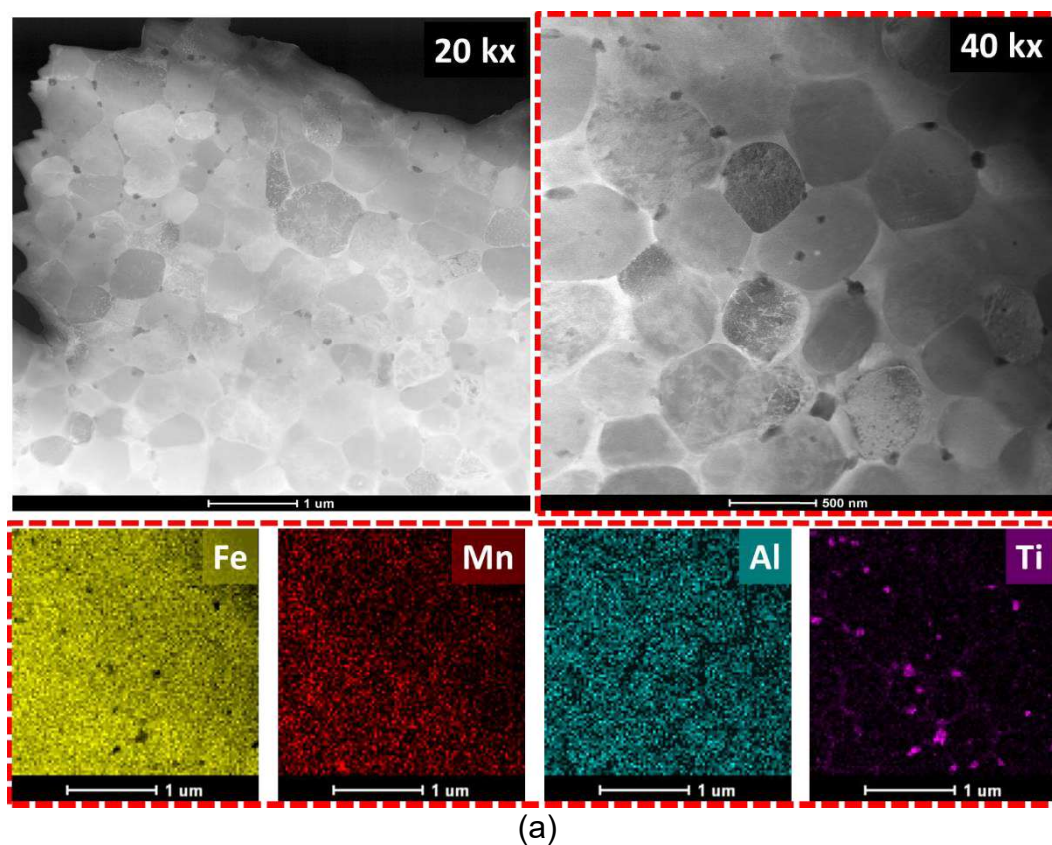


Figura 4.43 – Imagens de polo inverso da seção paralela à direção de construção do cubo processado por FSL com magnificações de a) 2kx, b) 5kx e c) 15kx. Em a) estão apresentadas as figuras de polo da ferrita e o mapa de fases, sendo a ferrita definida pela cor vermelha.

As análises em MET apresentadas na Figura 4.44 revelam a presença de partículas facetadas com tamanhos entre 50 e 100 nm. Além da região de contornos de grãos, algumas partículas foram observadas no interior dos grãos que constituem a matriz. Ademais, é possível identificar com maior clareza a presença de uma fase contínua ao longo dos contornos de grão, semelhante a identificada na microestrutura dos pós atomizados. As imagens no modo *High-Angle Annular Dark Field* (HAADF) indicam que as nanopartículas são constituídas por elementos de baixo peso atômico, sugerindo, portanto, tratarem-se de carbonetos e/ou boretos. A distribuição dos elementos químicos apresenta grande similaridade com a obtida nos pós atomizados, estando o alumínio concentrado na matriz ferrosa, enquanto o manganês e titânio se concentraram na região dos contornos de grão. Além disso, o mapeamento (Figura 4.44a) e a análise quantitativa de EDS (Figura 4.44b) indicaram que as partículas facetadas são majoritariamente constituídas por titânio.



Região	Fe (p.%)	Mn (p.%)	Al (p.%)	Ti (p.%)
1	6.93	2.32	0.29	90.43
2	79.14	15.31	0.48	5.05
3	87.53	9.26	3.09	0.09

(b)

Figura 4.44 –a) Imagens de TEM-HAADF e mapeamento de EDS do compósito produzido por FSL. b) Imagem de TEM-HAADF do compósito e análise quantitativa de EDS das regiões indicadas em amarelo.

Diante das limitações da técnica de EDS para análise de elementos leves, a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) foi empregada com o intuito de avaliar a distribuição do boro nas fases presentes. Conforme mostrado no espectro coletado na região da matriz ferrítica, Figura 4.45a, a banda do boro não foi identificada, como já era esperado, visto a baixa solubilidade deste elemento no ferro. Já no espectro coletado na região do contorno de grão, Figura 4.45b, foi observado um pico em 188 eV correspondente a energia de dispersão da camada K do boro. Também foram coletados espectros das nanopartículas facetadas, nos quais não foram identificados a banda do boro. Desta forma, os resultados apontam que durante o processo de solidificação, além do manganês e do titânio, o boro também foi segregado para frente de solidificação, enriquecendo, portanto, as regiões de contornos de grão.

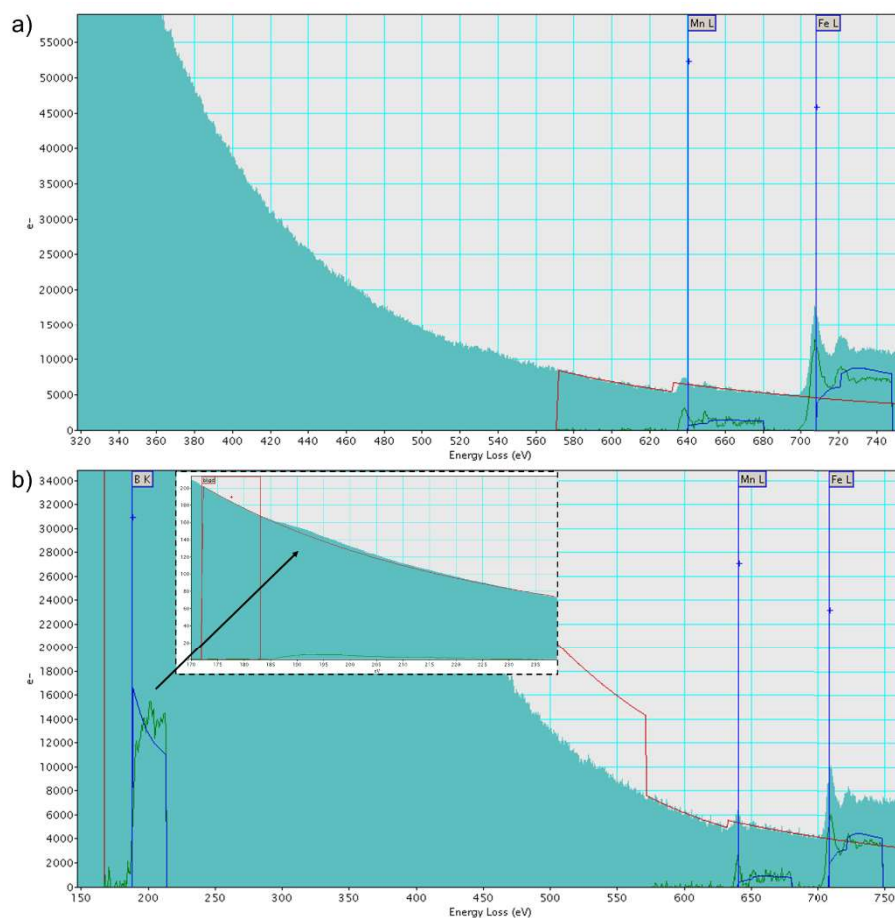


Figura 4.45 – Espectros de EELS coletados na a) região da matriz e b) na fase contínua distribuída ao longo do contorno de grão, com destaque do pico de dispersão de energia do boro.

Com a finalidade de identificar as fases que constituem o material processado por FSL, padrões de difração de elétrons de área selecionada foram coletados e estão apresentados na Figura 4.46. Conforme já identificado pelas análises de EBSD, os grãos equiaxiais que constituem a matriz são ferríticos. As nanopartículas facetadas correspondem ao TiC, enquanto que a fase contínua nos contornos de grão foi identificada como  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$ . Não houve nenhum indício de formação de  $\text{TiB}_2$ . A análise de ASTAR apresentada na Figura 4.46b, confirma a identificação das fases. A formação em quantidade significativa de  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$  e a ausência de  $\text{TiB}_2$  se opõe as previsões termodinâmicas estudadas na etapa 01, mostradas na Figura 4.1b.

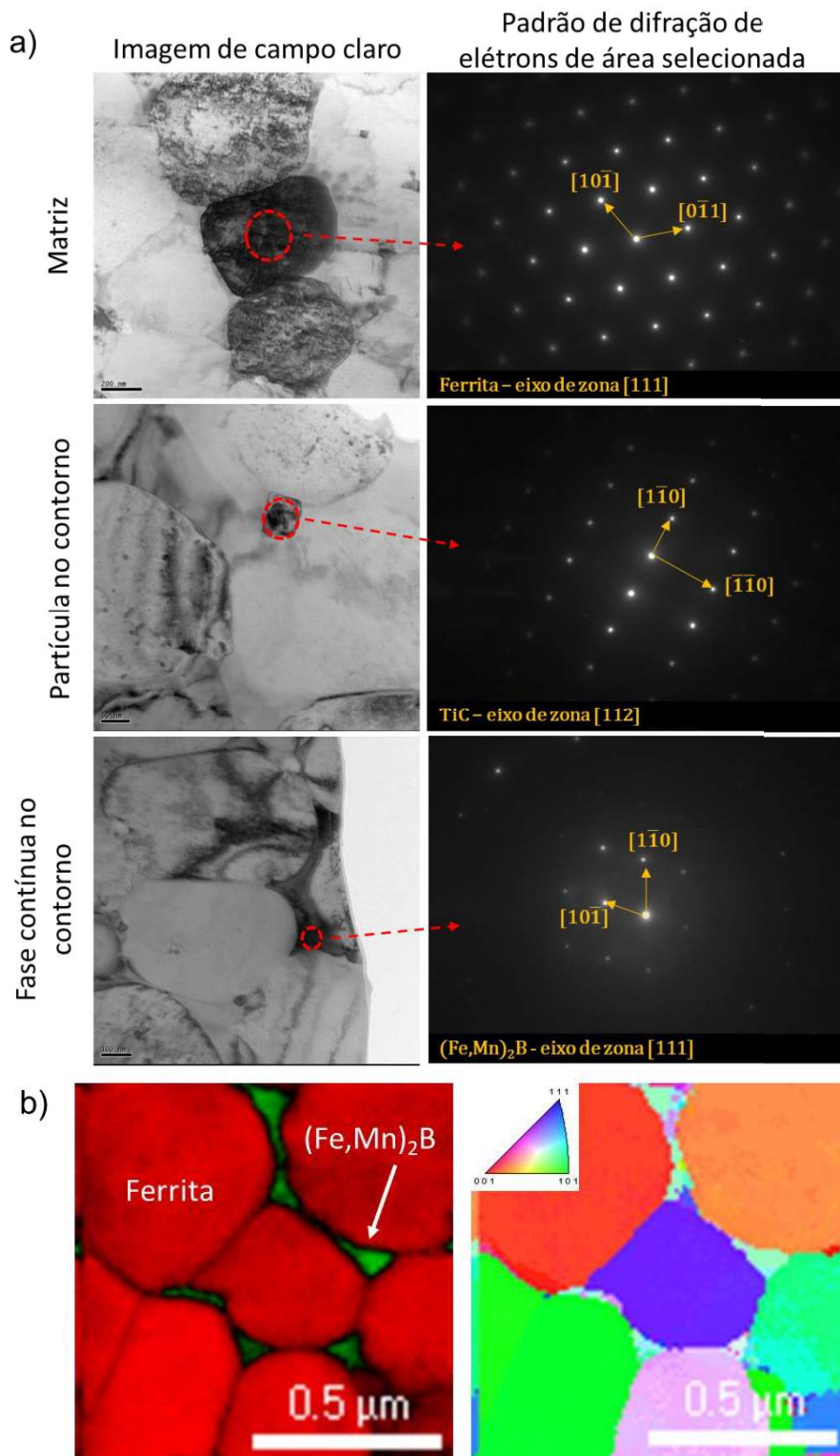


Figura 4.46 – a) Imagens de campo escuro e suas respectivas difrações de elétrons de área selecionada. b) Mapa de fases e orientação cristalográfica gerados por ASTAR



Na técnica de FSL, as elevadas taxas de resfriamento impostas distanciam o processo da condição de equilíbrio termodinâmico [43]. Como já destacado, a microestrutura típica de ligas metálicas processadas por FSL, inclusive de aços FeMnAlC [55,60], é composta por grãos colunares que crescem de maneira epitaxial em relação aos grãos parcialmente fundidos da camada anteriormente formada, graças ao elevado gradiente térmico gerado ( $10^5 - 10^7 \text{ K m}^{-1}$  [50]). Entretanto, a microestrutura do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> não apresentou essa característica, indicando que a introdução de titânio e/ou boro ao sistema FeMnAlC promoveu alterações no processo de solidificação.

O crescimento colunar pode ser suprimido através da indução de uma elevada taxa de nucleação à frente da interface sólido-líquido [47]. Uma das estratégias para aumentar a taxa de nucleação e gerar uma microestrutura com maior grau de isotropia é a utilização de agentes inoculantes [56,100–103]. Para que uma determinada partícula exerça a função de substrato para a nucleação heterogênea é necessário que ela apresente estabilidade no metal líquido, isto é, ponto de fusão superior em relação metal base. Além disso, Turnbull et al. [104] consideram que um partícula tem elevado potencial para atuar com sítio de nucleação quando existe um baixo desajuste cristalográfico (<10%) com o sólido a ser nucleado, diminuindo a energia de interface e, conseqüentemente, o superresfriamento necessário para nucleação.

A Figura 4.44 mostra a presença de nanopartículas de TiC que poderiam estar atuando como agentes inoculantes, uma vez que o carboneto apresenta um desajuste cristalográfico em relação a ferrita de 6,9%. Entretanto, de acordo com os cálculos termodinâmicos discutidos na etapa 01, sua temperatura de formação é inferior à da ferrita, o que impediria de atuar como sítio de nucleação. Diante disso, não existem evidências sólidas que sugerem que o refino microestrutural gerado no compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> tenha contribuição de um agente nucleante.

Outra maneira reportada para promoção do refino microestrutural é através da introdução de um soluto ao sistema [105]. Nos processos de fundição convencional (baixo gradiente térmico e taxa de resfriamento), o crescimento do grão pode ser limitado devido a segregação de soluto à frente da interface sólido-

líquido, gerando uma zona de superresfriamento constitucional. Em especial, o boro se mostra como um excelente refinador de grão em ligas ferrosas devido a sua baixa solubilidade no ferro [31,106]. Entretanto, o elevado gradiente térmico associado ao processo de FSL reduz, podendo até suprimir o superresfriamento constitucional, de maneira a não contribuir significativamente no refino microestrutural.

Por outro lado, trabalhos reportados constataram o refino microestrutural em ligas com boro processadas por FSL [105,107]. De acordo com os autores, durante a solidificação, a segregação do boro à frente da interface sólido-líquido gera uma camada de líquido enriquecida, a qual é responsável pela redução da velocidade da frente de solidificação. A associação dessa redução com a elevada taxa de resfriamento gera um superresfriamento térmico substancial à frente da interface sólido-líquido. Por consequência, existe um aumento da taxa de nucleação, a qual impede o crescimento dos grãos ferríticos colunares, promovendo o refino microestrutural. É importante salientar que esse efeito não é impulsionado por qualquer tipo de soluto, visto que a segregação de manganês não impediu o crescimento de grão colunares em aços FeMnAlC [55,60].

Desta forma, com base nos cálculos termodinâmicos mostrados na Figura 4.1b e nas observações discutidas nesta seção, as principais hipóteses sobre como se dá o processo de solidificação do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> processado por FSL indicam o surgimento das seguintes etapas:

- (1) A incidência do laser sobre o pó atomizado leva à fusão completa da matriz, bem como das nanopartículas dispostas nas regiões intergranulares. Poças de fusão com homogeneidade química são geradas graças ao efeito Marangoni.
- (2) A solidificação se inicia com a nucleação da ferrita delta, seguida pela formação de TiC, ainda com coexistência da fase líquida. Devido a elevada taxa de resfriamento, é possível que as partículas de TiC dispostas no interior de alguns grãos ferríticos possam ter sido formadas através de reações no estado sólido, seja pela passagem do laser em uma camada subsequente, seja durante o próprio processo de resfriamento após a sua fusão.

- (3) A baixa solubilidade do boro na ferrita promove a segregação dos átomos deste elemento no líquido à frente da interface ferrita-líquido. Esse efeito leva à formação de uma camada líquida enriquecida em boro, a qual é responsável por diminuir a velocidade da frente de solidificação, gerando uma extensão da região de superresfriamento térmico à frente dos grãos ferríticos, como mostrado na Figura 4.47. Como consequência, existe um aumento na taxa de nucleação, de modo que os novos grãos equiaxiais formados bloqueiam o crescimento dos grãos colunares ferríticos, refinando a microestrutura.
- (4) Com a região intergranular enriquecida por manganês, titânio e, principalmente boro, há a formação de uma estrutura contínua de  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$  (com titânio em solução sólida) disposta entre os grãos de ferrita delta. O crescimento dos grãos ferríticos ocasionado pelos posteriores e consecutivos aportes térmicos é dificultado pela presença da rede de boretos.

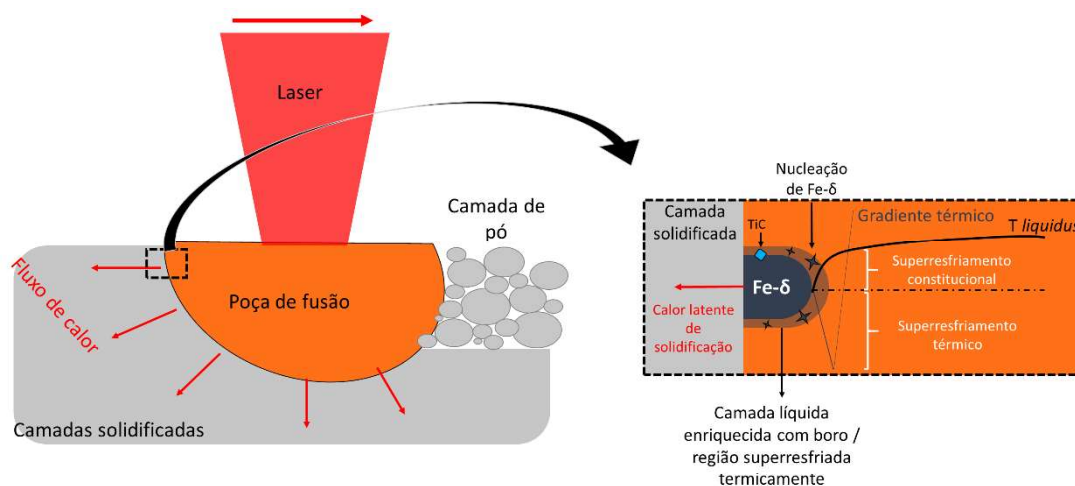


Figura 4.47 – Esquema ilustrativo do processo de solidificação do composto C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> produzido por FSL.

### 4.3.3 Propriedades físicas e mecânicas

Conforme mostrado na Tabela 4.4, o composto apresentou uma densidade de 7,4 g/cm<sup>3</sup>, se aproximando do valor teórico. Embora os valores se aproximem dos esperados, a comparação não é correta, visto a formação de

(Fe,Mn)<sub>2</sub>B e ausência de TiB<sub>2</sub>. Como discutido na etapa 01, a utilização do boreto (Fe,Mn)<sub>2</sub>B como partícula de reforço é menos atrativa quando comparado com o TiC e TiB<sub>2</sub>. Entretanto, a fração e o tipo de estrutura formadas favoreceram o aumento do módulo específico. No caso da estrutura, acredita-se que a rede de boretos permite uma maior integração com a matriz, resultando em transferências de carga mais efetivas, semelhantes a observadas em reforços fibrosos. A dureza atingiu o valor de 426 HV, sendo superior à obtida pela adição de 1%p de boro no aço 316 L (408 HV) [107].

Tabela 4.4 – Densidade, módulo de elasticidade e microdureza do compósito processado por FSL.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de elasticidade (GPa)	Microdureza Vickers (HV)
7,4 ± 0,1	200 ± 4	426 ± 10

A Figura 4.48 apresenta as curvas de tensão-deformação obtidas por ensaios de compressão. É possível observar um comportamento distinto na curva do corpo de prova número 3 (cp 3). Essa discrepância em relação aos demais está associada a presença de defeitos gerados durante o processamento por FSL.

Com limite de escoamento e limite de resistência à compressão (LRC) de 915 MPa e 1385 MPa, respectivamente, o refino microestrutural foi responsável pela elevada resistência obtida. Entretanto, a deformação até a fratura foi de apenas 13%. Em seu estudo, Feng et al. [108] produziu um compósito Fe-TiB<sub>2</sub> (13%vol de TiB<sub>2</sub>) por FSL, obtendo um LRT próximo de 2 GPa e um deformação até a fratura de 20%. Esse material apresentou uma microestrutura de grãos equiaxiais ferríticos semelhantes ao aqui obtidos. Todavia, ao invés de uma rede de M<sub>2</sub>B, o compósito foi reforçado por nanopartículas de TiB<sub>2</sub> distribuídas ao longo dos contornos de grão. A natureza mais frágil dos boretos do tipo M<sub>2</sub>B, somada a sua morfologia em rede, podem ter sido responsáveis pela diminuição da ductilidade do compósito.

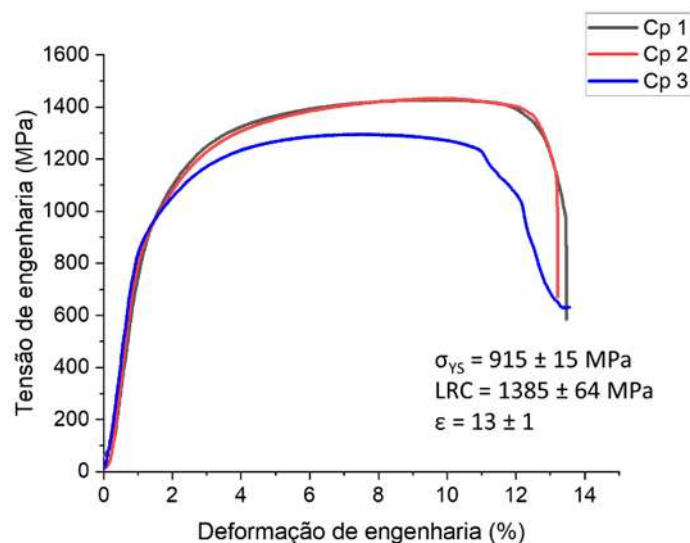


Figura 4.48 – Curvas tensão-deformação de engenharia obtidas por ensaios de compressão do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> processados por FSL.

#### 4.3.4 Conclusões Parciais

A presente etapa consistiu na avaliação microestrutural, física e mecânica do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub> processado pela rota de FSL. O pó foi obtido por atomização a gás e apresentou fatores de forma excelentes para atingir a fluidez necessária para o processamento por FSL. A análise microestrutural indicou que os pós com diâmetros inferiores a 20  $\mu\text{m}$  são constituídos por grãos ferríticos equiaxiais, com tamanho médio de 0,64  $\mu\text{m}$ . À medida que se aumentou o diâmetro do pó e, conseqüentemente, reduziu a taxa de resfriamento, a estrutura equiaxial celular/dendrítica passou a ser identificada. Além disso, nos pós com granulometrias mais grosseiras houve formação de austenita (identificada apenas por DRX), de forma que a condição térmica possibilitou o início da reação peritética descrita na etapa 01. Nanopartículas compostas por elementos de baixo peso atômico foram observadas nas regiões de contornos de grão. Ademais, essas regiões foram enriquecidas por manganês e titânio graças ao fenômeno de segregação de soluto durante o processo de solidificação.

O material produzido por FSL apresentou microestrutura semelhante a observada no pó mais fino, porém, com tamanho médio de grão ainda menor. A formação de grãos colunares a partir do crescimento epitaxial (típica dos

processos de FSL) foi suprimida, de maneira que a microestrutura é constituída apenas por grãos equiaxiais. As análises por MET mostraram a presença de partículas nanométricas de TiC distribuídas ao longo dos contornos de grão, bem como no interior de alguns grãos da matriz ferrítica. Além disso, foi identificado a formação de uma fase contínua no contorno de grão, identificada como sendo  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$ . Os resultados sugerem que a segregação de soluto, principalmente do boro, à frente da interface sólido-líquido é responsável por reduzir a velocidade de avanço da frente de solidificação, gerando uma zona com elevado superresfriamento térmico. Como consequência, a nucleação de novos grãos de ferrita à frente da interface sólido-líquido culmina no refinamento estrutural observado. Além disso, as análises de EBSD mostram a ausência de uma textura preferencial, indicando um elevado grau de isotropia. Um ponto importante a ser destacado é que as condições térmicas envolvidas no processo impediram a formação de  $\text{TiB}_2$ .

A associação da refinada matriz ferrítica reforçada com a rede de boreto e nanopartículas de TiC resultou em um compósito com módulo de elasticidade e dureza de 200 GPa e 426 HV, respectivamente. Uma elevada resistência mecânica foi alcançada em compressão, todavia, a presença da rede de boretos frágeis impactou negativamente a ductilidade.

#### **4.4 Avaliação do efeito da rota de processamento nas propriedades do compósito C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>**

Nesta seção estão reunidas as propriedades obtidas para a liga Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.67Ti-0.75B (denominada como C-1.67Ti-0.1C na etapa 01, e como C-15Mn-5%TiB<sub>2</sub>, nas etapas 02 e 03) após o processamento pelas rotas empregadas neste trabalho: fusão a arco, CS e FSL. O intuito é avaliar as implicações resultantes das diferentes rotas de processamento utilizadas. Além disso, serão realizadas comparações com o aço não reforçado Fe-15Mn-3Al-0.1C (denominando como REF-0.1C na etapa 01).

A densidade é uma propriedade física que está diretamente ligada à maneira na qual os átomos se organizam. Em um material compósito, pode ser definida pelas densidades individuais e pelas frações de cada fase que o

constitui. Portanto, o tamanho, morfologia e distribuição das fases não devem influir nessa propriedade. Como mostrado na Figura 4.49a, os compósitos apresentaram valores de densidade inferiores ao aço REF-0.1C, como já era esperado. De acordo com os cálculos teóricos (Tabela 3.2), o compósito deveria apresentar uma densidade de  $7,33 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, muito próximo do alcançado pelo material produzido por fusão a arco. O maior valor obtido através da rota de CS se deve, provavelmente, as flutuações das frações de ferrita e austenita. No caso da rota de FSL, a comparação com o valor teórico não é adequado, uma vez que não houve formação de  $\text{TiB}_2$ , e sim  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$  e  $\text{TiC}$ .

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais, estando associada à força das ligações químicas entre os átomos que os constituem. Além das propriedades e das quantidades individuais de cada fase, o módulo de elasticidade de um compósito é afetado pelo tamanho e distribuição das partículas de reforço. Em relação ao valor teórico estimado de 209 GPa, o compósito produzido por CS foi o que mais se aproximou. No que diz respeito ao material produzido por fusão a arco, a introdução de  $\text{TiB}_2$  não resultou em um incremento do módulo em comparação com o aço não reforçado. Em relação ao material produzido por FSL, embora o  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$  apresente módulo de elasticidade inferior ao  $\text{TiB}_2$ , sua formação promoveu um aumento de módulo de 4% em relação ao aço REF-0.1C. A comparação com o módulo teórico não é apropriada devido ao mesmo motivo discutido acima.

O módulo específico é determinado através da razão entre o módulo de elasticidade e da densidade do material. Como destacado na seção 1, os aços FeMnAlC apresentam módulos específicos inferiores aos aços convencionais devido aos baixos módulos de elasticidade [7]. De acordo com os cálculos teóricos, o compósito em estudo deveria apresentar o valor de  $28,5 \text{ GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ . Com o valor de  $27,3 \text{ GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ , o material produzido por CS foi o que mais se aproximou. Comparando-o com o aço Fe-25Mn-3Al-0.6C [7], também produzido por CS, houve um aumento de 24%.

A dureza é definida como uma medida da resistência à deformação plástica localizada. Em materiais compósitos, ela está associada as propriedades das fases constituintes e da interação entre elas. A Figura 4.49d

revela que a introdução de partículas de reforço levou a um aumento de dureza em diferentes níveis. Em comparação com o aço não reforçado, o emprego das rotas de fusão a arco, CS e FSL no processamento do compósito induziram um aumento de dureza de 26%, 103% e 160%, respectivamente. O aumento crescente da dureza está diretamente ligado às mudanças microestruturais ocorridas a cada rota. Conforme mostrado nas etapas 01, 02 e 03, o tamanho da partícula de reforço obtidas em cada rota, decresceu da seguinte forma: fusão a arco, CS, FSL. Como é sabido, o refino microestrutural é um importante mecanismo de endurecimento dos materiais. Assim, a combinação da matriz ferrítica refinada com a presença da rede de  $(Fe,Mn)_2B$  e das nanopartículas de TiC explica o elevado valor de dureza atingida na rota de FSL.



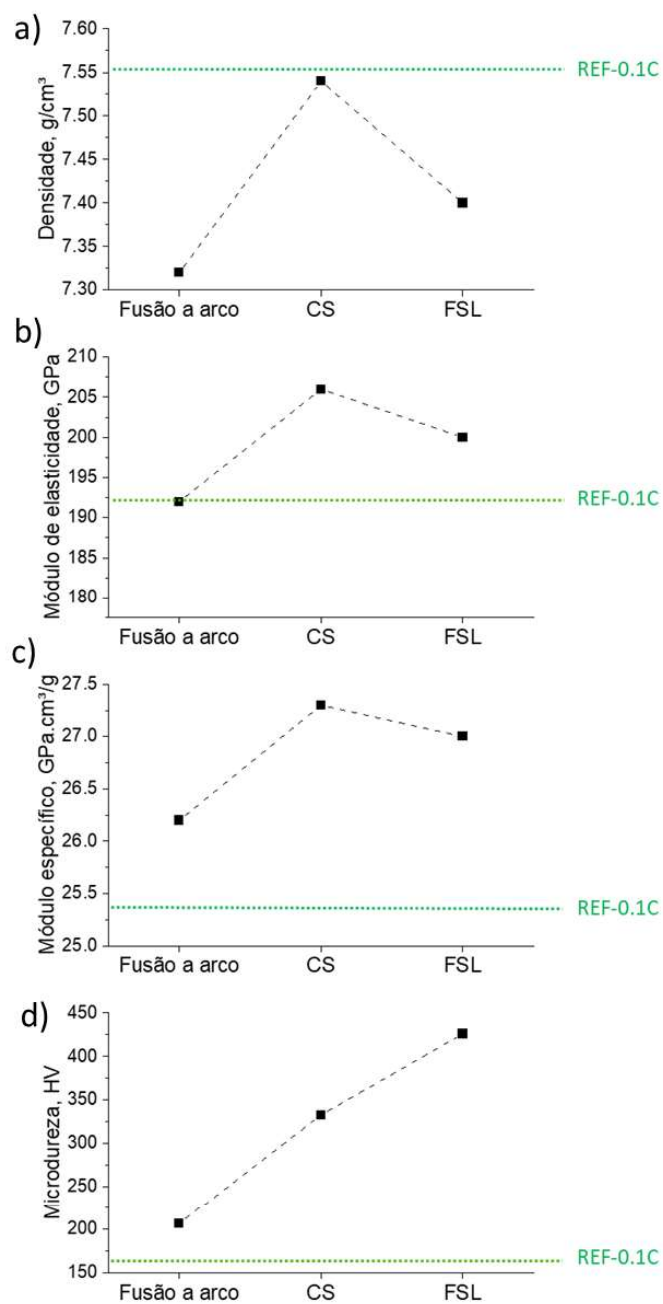


Figura 4.49 - Densidade, módulo de elasticidade, módulo específico e dureza do compósito Fe-15Mn-3Al-0.1C-1.67Ti-0.75B produzido pelas rotas de arc-melting (etapa 01), conformação por spray (etapa 02) e FSL (etapa 03). As retas verdes indicam as propriedades do aço não reforçado Fe-15Mn-3Al-0.1C (REF-0.1C), produzido na etapa 01.



## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento e avaliação da microestrutura e das propriedades de aços do sistema FeMnAlC reforçados por partículas de TiB<sub>2</sub> formadas *in situ*. A introdução de partículas de reforço nesses aços foi identificada como uma estratégia promissora para contornar as limitações reportadas nesse sistema. O trabalho foi dividido em três etapas, as quais avaliaram diferentes aspectos no desenvolvimento e produção dos compósitos.

Inicialmente avaliou-se, através de cálculos termodinâmicos, a influência dos elementos de liga dos aços FeMnAlC - principalmente o carbono - na formação de TiB<sub>2</sub>. Foi demonstrado que o carbono é um elemento chave para o sistema, visto que sua presença reduziu e/ou suprimiu a formação de TiB<sub>2</sub>. Devido a formação de TiC no início do processo de solidificação, a formação de TiB<sub>2</sub> foi desfavorecida, levando ainda à formação do boreto (Fe,Mn)<sub>2</sub>B.

As implicações na microestrutura e nas propriedades causadas pela presença do carbono foram avaliadas experimentalmente através do processamento dos compósitos pela rota de fusão a arco. Com um módulo de elasticidade e dureza superiores a 500 GPa e 32 GPa, respectivamente, foi possível concluir que o TiB<sub>2</sub>, de fato, é a partícula (dentre as formadas) com maior potencial de reforço para os aços de baixa densidade. Nos materiais com elevado teor de carbono, a ductilidade foi reduzida significativamente graças a formação massiva de (Fe,Mn)<sub>2</sub>B. Diante disso, foi possível concluir que o teor de carbono deve ser mantido em níveis baixos para a obtenção dos compósitos desejados.

A segunda etapa foi destinada ao estudo do efeito da constituição da matriz ferrosa e da fração de partículas de reforço nas propriedades físicas e mecânica dos compósitos. Dois níveis de manganês foram selecionados para obtenção de compósitos de matriz ferrítica e compósitos de matriz austenítica. Para cada tipo de matriz, níveis de titânio e boro foram introduzidos para formação de 5% e 10% em volume de TiB<sub>2</sub>. Foi possível concluir que os compósitos com o maior teor de manganês apresentaram partículas de TiB<sub>2</sub> de maiores dimensões e com morfologia de ripas alongadas. Mesmo com a atuação

do efeito TWIP, a ocorrência de concentração de tensões associado a essas partículas foi determinante na redução da ductilidade dos compósitos com matriz austenítica. Além disso, o aumento da quantidade de partículas de reforço não foi refletido nos valores de módulo de elasticidade da maneira que era prevista.

Apesar da ferrita ser caracterizada por uma dureza superior à da austenita, os compósitos austeníticos apresentaram as melhores propriedades tribológicas. Esse efeito foi explicado pela combinação de dois fatores: (1) presença de partículas de  $TiB_2$  mais grosseiras; (2) elevada capacidade de encruamento e, conseqüentemente, endurecimento da austenita durante os primeiros ciclos.

A partir da constatação que os menores valores de módulo de elasticidade e de ductilidade foram atingidos pelos compósitos de matriz austenítica, foi possível concluir que o aumento do teor de manganês não é justificável para a aplicação proposta. A maior combinação de módulo de elasticidade e ductilidade foi atingida pelo compósito de matriz ferrítica, reforçado com 5%vol. de  $TiB_2$ .

Na etapa final, o compósito de maior destaque foi processado pela rota de FSL com a finalidade de avaliar o efeito das elevadas taxas de resfriamento na microestrutura e nas propriedades. A caracterização do pó atomizado indicou a formação de grãos equiaxiais na granulometria mais fina. Além disso, graças a elevada taxa de resfriamento, foi identificada a segregação de manganês e titânio para região dos contornos de grãos

A microestrutura do compósito produzido por FSL foi constituída por refinados grãos equiaxiais ferríticos, nanopartículas de  $TiC$  e uma contínua rede de  $(Fe,Mn)_2B$  nas regiões de contorno de grão. Foi possível concluir que a introdução de titânio e boro (principalmente o segundo) no sistema  $FeMnAlC$  alterou o processo típico de solidificação de aços por FSL, uma vez que não houve formação de grãos colunares e textura. A segregação do boro a frente da interface sólido-líquido gerou uma região de superresfriamento térmico, gerando uma elevada taxa de nucleação e, conseqüentemente, o refino microestrutural.

Embora o boreto  $(Fe,Mn)_2B$  apresente menor módulo de elasticidade e maior densidade que o  $TiB_2$ , a quantidade e a estrutura formada geraram um compósito com módulo específico de 27 GPa.cm<sup>3</sup>/g. O refino microestrutural

proporcionou um aumento substancial da resistência mecânica, entretanto, a natureza frágil do  $(\text{Fe,Mn})_2\text{B}$  somada com sua morfologia em rede penalizou a ductilidade.

Em síntese, conclui-se que a formação de partículas de  $\text{TiB}_2$  em matrizes FeMnAlC apresentou uma maior complexidade quando comparada com o sistema Fe- $\text{TiB}_2$  devido a formação de  $\text{TiC}$  e de  $\text{M}_2\text{B}$ . A rota de processamento exerceu importante influência na constituição microestrutural e, conseqüentemente, nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. O módulo específico foi efetivamente acrescido com a presença das partículas de reforço. A melhor combinação de propriedades foi atingida pelo compósito de matriz majoritariamente ferrítica, reforçado com 5% em volume de  $\text{TiB}_2$  e processado pela rota de conformação por spray.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a viabilidade de se aumentar a fração de  $TiB_2$  (20% e 30% vol.) para obtenção de materiais de alto módulo de elasticidade.
- Determinar o efeito do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades dos compósitos processados por FSL.
- Avaliar as propriedades tribológicas dos compósitos processados pelas rotas de fusão a arco e fusão seletiva a laser.
- Avaliar a introdução de titânio no sistema FeMnAlC, com o intuito de produzir compósitos reforçados exclusivamente por TiC.





## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bouaziz, O., Allain, S., Scott, C.P., Cugy, P., Barbier, D. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 15, n. 4, p. 141–168, 2011.
- [2] Chen, S., Rana, R., Haldar, A., Ray, R.K. Current state of Fe-Mn-Al-C low density steels. *Progress in Materials Science*, v. 89, p. 345–391, 2017.
- [3] Zambrano, O.A. A general perspective of Fe–Mn–Al–C steels. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 20, p. 14003–14062, 2018.
- [4] Shao, C.W., Zhang, P., Wang, X.G., Wang, Q., Zhang, Z.F. High-cycle fatigue behavior of TWIP steel with graded grains: breaking the rule of mixture. *Materials Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 26–32, 2019.
- [5] Jeong, J., Lee, C.-Y., Park, I.-J., Lee, Y.-K. Isothermal precipitation behavior of  $\kappa$ -carbide in the Fe–9Mn–6Al–0.15C lightweight steel with a multiphase microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 574, p. 299–304, 2013.
- [6] Münstermann, S., Bleck, W. Influences on the Elastic Modulus of Car Body Steels. *Materials Testing*, v. 47, n. 6, p. 337–344, 2005.
- [7] Vidilli, A.L., Otani, L.B., Wolf, W., Kiminami, C.S., Botta, W.J., Coury, F.G., Bolfarini, C. Design of a FeMnAlC steel with TWIP effect and evaluation of its tensile and fatigue properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 831, p. 154806, 2020.
- [8] Springer, H., Baron, C., Szczepaniak, A., Uhlenwinkel, V., Raabe, D. Stiff, light, strong and ductile: nano-structured High Modulus Steel. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 2757, 2017.
- [9] Sulima, I., Boczkal, G. Studies on the mechanical properties of steel–TiB 2 composites obtained by high pressure sintering. *Materials Science and Technology*, v. 34, n. 3, p. 289–298, 2018.
- [10] Hamada, A.S., Karjalainen, L.P., Puustinen, J. Fatigue behavior of high-Mn TWIP steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 517, n. 1–2, p. 68–77, 2009.
- [11] Cooman, B.C. De, Estrin, Y., & Kim, S.K. (2018). Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Materialia*, 142, 283–362.

- [12] Abedi, H.R., Hanzaki, A.Z., Haghdadi, N., Hodgson, P.D. Substructure induced twinning in low density steel. *Scripta Materialia*, v. 128, p. 69–73, 2017.
- [13] Yoo, J.D., Park, K.T. Microband-induced plasticity in a high Mn-Al-C light steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 496, n. 1–2, p. 417–424, 2008.
- [14] Park, K.-T., Jin, K.G., Han, S.H., Hwang, S.W., Choi, K., Lee, C.S. Stacking fault energy and plastic deformation of fully austenitic high manganese steels: Effect of Al addition. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 16–17, p. 3651–3661, 2010.
- [15] Beladi, H., Timokhina, I.B., Estrin, Y., Kim, J., Cooman, B.C. De, Kim, S.K. Orientation dependence of twinning and strain hardening behaviour of a high manganese twinning induced plasticity steel with polycrystalline structure. *Acta Materialia*, v. 59, n. 20, p. 7787–7799, 2011.
- [16] Kalidindi, S.R. Modeling the strain hardening response of low stacking fault energy fcc alloys. *Int. J. Plast.*, v. 14, n. 12, p. 1265–1277, 1998.
- [17] Rana, R., Lahaye, C., Ray, R.K. Overview of Lightweight Ferrous Materials: Strategies and Promises. *Jom*, v. 66, n. 9, p. 1734–1746, 2014.
- [18] Bohnenkamp, U., Sandström, R. Evaluation of the elastic modulus of steels. *Steel Research*, v. 71, n. 3, p. 94–99, 2000.
- [19] Lehnhoff, G.R., Findley, K.O., Cooman, B.C. De The influence of silicon and aluminum alloying on the lattice parameter and stacking fault energy of austenitic steel. *Scripta Materialia*, v. 92, p. 19–22, 2014.
- [20] Rana, R. Low-Density Steels. *Jom*, v. 66, n. 9, p. 1730–1733, 2014.
- [21] Akhtar, F. Ceramic reinforced high modulus steel composites: Processing, microstructure and properties. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 53, n. 3, p. 253–263, 2014.
- [22] Chawla, K.K. *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York, 2012. 34–39p.
- [23] Speich, G.R., Schwoeble, A.J., Leslie, W.C. Elastic constants of binary iron-base alloys. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n. 8, p. 2031–2037, 1972.
- [24] Kim, S.A., Johnson, W.L. Elastic constants and internal friction of martensitic steel, ferritic-pearlitic steel, and  $\alpha$ -iron. *Materials Science and Engineering: A*, v. 452–453, p. 633–639, 2007.

- [25] Latapie, A., Farkas, D. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline  $\alpha$ -iron. *Scripta Materialia*, v. 48, n. 5, p. 611–615, 2003.
- [26] Rana, R., Liu, C. Effects of ceramic particles and composition on elastic modulus of low density steels for automotive applications. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 53, n. 3, p. 300–316, 2014.
- [27] Zhang, H., Springer, H., Aparicio-Fernández, R., Raabe, D. Improving the mechanical properties of Fe – TiB<sub>2</sub> high modulus steels through controlled solidification processes. *Acta Materialia*, v. 118, p. 187–195, 2016.
- [28] Springer, H., Aparicio Fernandez, R., Duarte, M.J., Kostka, A., Raabe, D. Microstructure refinement for high modulus in-situ metal matrix composite steels via controlled solidification of the system Fe–TiB<sub>2</sub>. *Acta Materialia*, v. 96, p. 47–56, 2015.
- [29] Bonnet, F., Daeschler, V., Petitgand, G. High modulus steels: new requirement of automotive market. How to take up challenge? *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 53, n. 3, p. 243–252, 2014.
- [30] Wang, B.G., Wang, G.D., Misra, R.D.K., Yi, H.L. Increased hot-formability and grain-refinement by dynamic recrystallization of ferrite in an in situ TiB<sub>2</sub> reinforced steel matrix composite. *Materials Science and Engineering: A*, v. 812, n. October 2020, p. 141100, 2021.
- [31] Munro, R.G. Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 105, n. 5, p. 709, 2000.
- [32] Wang, Y., Zhang, Z.Q., Wang, H.Y., Ma, B.X., Jiang, Q.C. Effect of Fe content in Fe-Ti-B system on fabricating TiB<sub>2</sub> particulate locally reinforced steel matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, v. 422, n. 1–2, p. 339–345, 2006.
- [33] Huang, M.X., He, B.B., Wang, X., Yi, H.L. Interfacial plasticity of a TiB<sub>2</sub>-reinforced steel matrix composite fabricated by eutectic solidification. *Scripta Materialia*, v. 99, p. 13–16, 2015.
- [34] Afddl, J.C.H., Kardos, J.L. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering and Science*, v. 16, n. 5, p. 344–352, 1976.
- [35] Wang, X., Jie, J., Liu, S., Zhang, Y., Li, T. Investigation of elastic modulus and morphology of reinforcement phase on the stress distribution of copper

- matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 862, p. 158532, 2021.
- [36] Aparicio-Fernández, R., Springer, H., Szczepaniak, A., Zhang, H., Raabe, D. In-situ metal matrix composite steels: Effect of alloying and annealing on morphology, structure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> particle containing high modulus steels. *Acta Materialia*, v. 107, p. 38–48, 2016.
- [37] Cooman, B.C. De, Estrin, Y., Kim, S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Materialia*, v. 142, p. 283–362, 2018.
- [38] Baron, C., Springer, H., Raabe, D. Effects of Mn additions on microstructure and properties of Fe–TiB<sub>2</sub> based high modulus steels. *Materials and Design*, v. 111, p. 185–191, 2016.
- [39] Sigl, L S; Schwetz, K.A. TiB<sub>2</sub>-based cemented borides. A new generation of hardmetals.pdf. *Powder Metallurgy International*, v. 23:4, p. 221–224, 1991.
- [40] Grant, P.S. Solidification in Spray Forming. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38, n. 7, p. 1520–1529, 2007.
- [41] Springer, H., Baron, C., Mostaghimi, F., Poveleit, J., Mädler, L., Uhlenwinkel, V. Additive manufacturing of high modulus steels: New possibilities for lightweight design. *Additive Manufacturing*, v. 32, n. November 2019, p. 101033, 2020.
- [42] Frazier, W.E. Metal Additive Manufacturing : A Review. v. 23, n. June, p. 1917–1928, 2014.
- [43] Yap, C.Y., Chua, C.K., Dong, Z.L., Liu, Z.H., Zhang, D.Q., Loh, L.E., Sing, S.L. Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied Physics Reviews*, v. 2, n. 4, p. 041101, 2015.
- [44] Gisario, A., Kazarian, M., Martina, F., Mehrpouya, M. Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review. *Journal of Manufacturing Systems*, v. 53, p. 124–149, 2019.
- [45] Narasimharaju, S.R., Zeng, W., See, T.L., Zhu, Z., Scott, P., Jiang, X., Lou, S. A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 75, n. December 2021, p. 375–414, 2022.
- [46] Zheng, B., Zhou, Y., Smugeresky, J.E., Schoenung, J.M., Lavernia, E.J. Thermal Behavior and Microstructural Evolution during Laser Deposition with

Laser-Engineered Net Shaping : Part I . Numerical Calculations. 2008.

[47] Prasad, A., Yuan, L., Lee, P., Patel, M., Qiu, D., Easton, M., StJohn, D. Towards understanding grain nucleation under Additive Manufacturing solidification conditions. *Acta Materialia*, v. 195, p. 392–403, 2020.

[48] W. Kurz, D.J.F. Fundamentals of Solidification. Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1986 (Erstaufgabe 1984), 242 , ISBN 0-87849-523-3. *Crystal Research and Technology*, v. 21, n. 9, p. 1176–1176, 1986.

[49] Wei, H.L., Elmer, J.W., DebRoy, T. Three-dimensional modeling of grain structure evolution during welding of an aluminum alloy. *Acta Materialia*, v. 126, p. 413–425, 2017.

[50] DebRoy, T., Wei, H.L., Zuback, J.S., Mukherjee, T., Elmer, J.W., Milewski, J.O., Beese, A.M., Wilson-Heid, A., De, A., Zhang, W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, v. 92, p. 112–224, 2018.

[51] Shi, J., Wang, Y. Development of metal matrix composites by laser-assisted additive manufacturing technologies: a review. *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 23, p. 9883–9917, 2020.

[52] Yu, W.H., Sing, S.L., Chua, C.K., Kuo, C.N., Tian, X.L. Particle-reinforced metal matrix nanocomposites fabricated by selective laser melting: A state of the art review. *Progress in Materials Science*, v. 104, n. April, p. 330–379, 2019.

[53] AlMangour, B., Baek, M.S., Grzesiak, D., Lee, K.A. Strengthening of stainless steel by titanium carbide addition and grain refinement during selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*, v. 712, p. 812–818, 2018.

[54] Xiao, Y.K., Bian, Z.Y., Wu, Y., Ji, G., Li, Y.Q., Li, M.J., Lian, Q., Chen, Z., Addad, A., Wang, H.W. Effect of nano-TiB<sub>2</sub> particles on the anisotropy in an AlSi10Mg alloy processed by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 798, p. 644–655, 2019.

[55] Seede, R., Whitt, A., Ye, J., Gibbons, S., Flater, P., Gaskey, B., Elwany, A., Arroyave, R., Karaman, I. A lightweight Fe–Mn–Al–C austenitic steel with ultra-high strength and ductility fabricated via laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, v. 874, n. April, p. 145007, 2023.

[56] Yang, M., Wang, L., Yan, W. Phase-field modeling of grain evolution in

additive manufacturing with addition of reinforcing particles. *Additive Manufacturing*, v. 47, n. May, p. 102286, 2021.

[57] Salman, O.O., Gammer, C., Eckert, J., Salih, M.Z., Abdulsalam, E.H., Prashanth, K.G., Scudino, S. Selective laser melting of 316L stainless steel: Influence of TiB<sub>2</sub> addition on microstructure and mechanical properties. *Materials Today Communications*, v. 21, n. August, 2019.

[58] AlMangour, B., Grzesiak, D., Yang, J.M. Selective laser melting of TiB<sub>2</sub>/H13 steel nanocomposites: Influence of hot isostatic pressing post-treatment. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 244, p. 344–353, 2017.

[59] Batalha, R.L., Pinotti, V.E., Alnoaimy, O.O.S., Batalha, W.C., Gustmann, T., Kosiba, K., Pauly, S., Bolfarini, C., Kiminami, C.S., Gargarella, P. Microstructure and properties of TiB<sub>2</sub>-reinforced Ti–35Nb–7Zr–5Ta processed by laser-powder bed fusion. *Journal of Materials Research*, n. Ismanam 2017, 2021.

[60] Yan, X., Gao, S., Chang, C., Liao, H., Liu, M. Microstructure and tribological property of selective laser melted Fe-Mn-Al-C alloy. *Materials Letters*, v. 270, p. 127699, 2020.

[61] Kies, F., Köhnen, P., Wilms, M.B., Brasche, F., Pradeep, K.G., Schwedt, A., Richter, S., Weisheit, A., Schleifenbaum, J.H., Haase, C. Design of high-manganese steels for additive manufacturing applications with energy-absorption functionality. *Materials & Design*, v. 160, p. 1250–1264, 2018.

[62] Otani, L., Vidilli, A., Coury, F., Kiminami, C., Botta, W., Zepon, G., Bolfarini, C. Influence of Al additions on the microstructure and mechanical properties of a C and Si-free high-Mn steel. *Metals*, v. 10, n. 3, 2020.

[63] ASTM International E8/E8M-13 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. *West Conshohocken, PA*, 2013.

[64] Degnan, C.C., Shipway, P.H. The incorporation of self-propagating, high-temperature synthesis-formed Fe-TiB<sub>2</sub> into ferrous melts. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 33, n. 9, p. 2973–2983, 2002.

[65] Wang, H.Y., Jiang, Q.C., Wang, Y., Ma, B.X., Zhao, F. Fabrication of TiB<sub>2</sub> particulate reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy. *Materials Letters*, v. 58, n. 27–28, p. 3509–3513, 2004.

- [66] SLIPENYUK, A., KUPRIN, V., MILMAN, Y., GONCHARUK, V., ECKERT, J. Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio. *Acta Materialia*, v. 54, n. 1, p. 157–166, 2006.
- [67] Wang, X., Leng, H., Han, B., Wang, X., Hu, B., Luo, H. Solidified microstructures and elastic modulus of hypo-eutectic and hyper-eutectic TiB<sub>2</sub>-reinforced high-modulus steel. *Acta Materialia*, v. 176, p. 84–95, 2019.
- [68] Almangour, B., Grzesiak, D., Yang, J.M. Rapid fabrication of bulk-form TiB<sub>2</sub>/316L stainless steel nanocomposites with novel reinforcement architecture and improved performance by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 680, p. 480–493, 2016.
- [69] Almangour, B., Kim, Y.K., Grzesiak, D., Lee, K.A. Novel TiB<sub>2</sub>-reinforced 316L stainless steel nanocomposites with excellent room- and high-temperature yield strength developed by additive manufacturing. *Composites Part B: Engineering*, v. 156, p. 51–63, 2019.
- [70] Lentz, J., Röttger, A., Theisen, W. Hardness and modulus of Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>(C,B), and Fe<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub> borides and carboborides in the Fe-C-B system. *Materials Characterization*, v. 135, n. November 2017, p. 192–202, 2018.
- [71] Baron, C., Springer, H., Raabe, D. Efficient liquid metallurgy synthesis of Fe-TiB<sub>2</sub> high modulus steels via in-situ reduction of titanium oxides. *Materials and Design*, v. 97, p. 357–363, 2016.
- [72] Wei, X., Chen, Z., Zhong, J., Wang, L., Yang, W., Wang, Y. Effect of alloying elements on mechanical, electronic and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>B by first-principles investigations. *Computational Materials Science*, v. 147, p. 322–330, 2018.
- [73] Jian, Y., Huang, Z., Xing, J., Gao, Y. Effects of chromium on the morphology and mechanical properties of Fe<sub>2</sub>B intermetallic in Fe-3.0B alloy. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 7, p. 5329–5338, 2018.
- [74] Jian, Y., Ning, H., Huang, Z., Wang, Y., Xing, J. Three-body abrasive wear behaviors and mechanism analysis of Fe-B-C cast alloys with various Mn contents. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 14, p. 1301–1311, 2021.

- [75] Xiao, B., Feng, J., Zhou, C.T., Xing, J.D., Xie, X.J., Cheng, Y.H., Zhou, R. The elasticity, bond hardness and thermodynamic properties of X<sub>2</sub>B (X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W) investigated by DFT theory. *Physica B: Condensed Matter*, v. 405, n. 5, p. 1274–1278, 2010.
- [76] Pandey, U., Purohit, R., Agarwal, P., Dhakad, S.K., Rana, R.S. Effect of TiC particles on the mechanical properties of aluminium alloy metal matrix composites (MMCs). *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 4, p. 5452–5460, 2017.
- [77] Jian, Y., Huang, Z., Liu, X., Sun, J., Xing, J. Microstructure, mechanical properties and toughening mechanism of directional Fe<sub>2</sub>B crystal in Fe-B alloy with trace Cr addition. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 57, p. 172–179, 2020.
- [78] Kalsar, R. & Suwas, S. (2018). A novel way to enhance the strength of twinning induced plasticity (TWIP) steels. *Scripta Materialia*, 154, 207–211.
- [79] Oliveira, P.H.F., Magalhães, D.C.C., Izumi, M.T., Cintho, O.M., Kliauga, A.M., Sordi, V.L. Evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test: An in-situ synchrotron X-ray diffraction analysis. *Materials Science and Engineering A*, v. 813, n. March, 2021.
- [80] Chen, R., Li, B., Li, Y., Wang, X., Jiang, C., Huang, M. Influences of particle fraction and characteristics on damage tolerance of TiB<sub>2</sub>-reinforced steel matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, v. 823, n. July, p. 141736, 2021.
- [81] Pariona, M.M., Bolfarini, C., Santos, R.J. Dos, Kiminami, C.S. Application of mathematical simulation and the factorial design method to the optimization of the atomization stage in the spray forming of a Cu-6% Zn alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 102, n. 1, p. 221–229, 2000.
- [82] Zepon, G., Fernandes, J.F.M., Otani, L.B., Bolfarini, C. Stable Eutectic Formation in Spray-Formed Cast Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 51, n. 2, p. 798–808, 2020.
- [83] Vidilli, A.L., Coury, F.G., Gonzalez, G., Otani, L.B., Amigó, V., Bolfarini, C. Tailoring the Microstructure and Properties of Reinforced FeMnAlC Composites by In-Situ TiB<sub>2</sub>-TiC-M<sub>2</sub>B Formation. *Metallurgical and Materials Transactions A*,



p. 11–15, 2023.

[84] Frommeyer, G., Br ux, U., Neumann, P. Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes. *ISIJ International*, v. 43, n. 3, p. 438–446, 2003.

[85] Zhang, H., Springer, H., Aparicio-Fern andez, R., Raabe, D. Improving the mechanical properties of Fe – TiB<sub>2</sub> high modulus steels through controlled solidification processes. *Acta Materialia*, v. 118, p. 187–195, 2016.

[86] Wang, D., Shanthraj, P., Springer, H., Raabe, D. Particle-induced damage in Fe–TiB<sub>2</sub> high stiffness metal matrix composite steels. *Materials and Design*, v. 160, p. 557–571, 2018.

[87] Otani, L.B., Vidilli, A.L., Zepon, G., Coury, F.G., Botta, W.J., Uhlenwinkel, V., Bolfarini, C. The effect of C on the mechanical behavior of a low-density high-Mn steel. *Journal of Materials Research*, n. 0123456789, 2023.

[88] Gauss, C., Souza Filho, I.R., Sandim, M.J.R., Suzuki, P.A., Ramirez, A.J., Sandim, H.R.Z. In situ synchrotron X-ray evaluation of strain-induced martensite in AISI 201 austenitic stainless steel during tensile testing. *Materials Science and Engineering A*, v. 651, p. 507–516, 2016.

[89] Beckers, D., Ellendt, N., Fritsching, U., Uhlenwinkel, V. Impact of process flow conditions on particle morphology in metal powder production via gas atomization. *Advanced Powder Technology*, v. 31, n. 1, p. 300–311, 2020.

[90] Araujo, A.P.M. de, Kiminami, C.S., Uhlenwinkel, V., Gargarella, P. Processability of recycled quasicrystalline Al-Fe-Cr-Ti composites by selective laser melting - A statistical approach. *Materialia*, v. 22, n. October 2021, p. 101377, 2022.

[91] Fedina, T., Sundqvist, J., Powell, J., Kaplan, A.F.H. A comparative study of water and gas atomized low alloy steel powders for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, v. 36, n. September, p. 101675, 2020.

[92] Mathias, L.E.T., Andreoli, A.F., Gargarella, P. Gas atomization of A2 tool steel: Effect of process parameters on powders' physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 960, p. 170696, 2023.

[93] Carr, R.L. Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering Journal*, v. 72, p. 163–168, 1965.

- [94] Kaleem, M.A., Alam, M.Z., Khan, M., Jaffery, S.H.I., Rashid, B. An experimental investigation on accuracy of Hausner Ratio and Carr Index of powders in additive manufacturing processes. *Metal Powder Report*, v. 76, n. December, p. S50–S54, 2021.
- [95] Shah, R.B., Tawakkul, M.A., Khan, M.A. Comparative evaluation of flow for pharmaceutical powders and granules. *AAPS PharmSciTech*, v. 9, n. 1, p. 250–258, 2008.
- [96] Abd-Elghany, K., Bourell, D.L. Property evaluation of 304L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, v. 18, n. 5, p. 420–428, 2012.
- [97] Zhao, W., Xiang, H., Yu, R., Mou, G. Effects of laser scanning speed on the microstructure and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel fabricated by selective laser melting. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 94, n. July 2022, p. 1–9, 2023.
- [98] Salman, O., Funk, A., Waske, A., Eckert, J., Scudino, S. Additive Manufacturing of a 316L Steel Matrix Composite Reinforced with CeO<sub>2</sub> Particles: Process Optimization by Adjusting the Laser Scanning Speed. *Technologies*, v. 6, n. 1, p. 25, 2018.
- [99] Köhnen, P., Ewald, S., Schleifenbaum, J.H., Belyakov, A., Haase, C. Controlling microstructure and mechanical properties of additively manufactured high-strength steels by tailored solidification. *Additive Manufacturing*, v. 35, n. April, p. 101389, 2020.
- [100] Ikehata, H., Mayweg, D., Jäggle, E. Grain refinement of Fe–Ti alloys fabricated by laser powder bed fusion. *Materials and Design*, v. 204, 2021.
- [101] Durga, A., Pettersson, N.H., Malladi, S.B.A., Chen, Z., Guo, S., Nyborg, L., Lindwall, G. Grain refinement in additively manufactured ferritic stainless steel by in situ inoculation using pre-alloyed powder. *Scripta Materialia*, v. 194, p. 113690, 2021.
- [102] Zhao, Y., Ma, T., Gao, Z., Feng, Y., Li, C., Guo, Q., Ma, Z., Liu, Y. Significant reduction of grain size and texture intensity in laser powder bed fusion fabricated nickel-based superalloy by increasing constitutional supercooling. *Composites Part B: Engineering*, v. 266, n. June, p. 111040, 2023.

- [103] Narayana Samy, V.P., Schäfle, M., Brasche, F., Krupp, U., Haase, C. Understanding the mechanism of columnar-to-equiaxed transition and grain refinement in additively manufactured steel during laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*, v. 73, n. June, 2023.
- [104] Turnbull, D., Vonnegut, B. Nucleation Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, n. 6, p. 1292–1298, 1952.
- [105] Kaserer, L., Brennstainer, D., Braun, J., Goettgens, V., Letofsky-Papst, I., Singer, P., Kestler, H., Schafbauer, W., Leichtfried, G. Solute-induced grain refinement and defect suppression in boron-modified molybdenum manufactured via laser powder-bed fusion. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 117, n. August, p. 106384, 2023.
- [106] Zepon, G., Ellendt, N., Uhlenwinkel, V., Bolfarini, C. Solidification Sequence of Spray-Formed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47, n. 2, p. 842–851, 2016.
- [107] Zheng, Q., Chen, H. sheng, Zhou, J., Wang, W., Xi, S. xiao, Yuan, Y. Effect of boron element on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 26, p. 3744–3755, 2023.
- [108] Feng, S., Guan, S., Zhang, S., Mooraj, S., Luebbe, M., Fan, X., Beyer, K.A., Li, T., Liu, J., Kong, J., Liaw, P.K., Wen, H., Gerasimidis, S., Chen, W. Ultrafine-grained Fe-TiB<sub>2</sub> high-modulus nanocomposite steel with high strength and isotropic mechanical properties by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*, v. 70, n. April, p. 8–10, 2023.