

**PRODUÇÃO DE PÓS DE UMA NOVA LIGA INVAR (Fe-36%Ni) COM
ADIÇÕES DE NIÓBIO POR MECANO-SÍNTESE**

CAROLINA MORAES DE ARAUJO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO– 2018

**PRODUÇÃO DE PÓS DE UMA NOVA LIGA INVAR (Fe-36%Ni) COM
ADIÇÕES DE NIÓBIO POR MECANO-SÍNTESE**

CAROLINA MORAES DE ARAUJO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como cumprimento de parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Professor Marcello Filgueira, D. Sc.

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO– 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

41/2018

Araujo, Carolina Moares de

Produção de pós de uma nova liga INVAR (Fe-36%Ni) com adições de nióbio por mecano-síntese / Carolina Moares de Araujo. – Campos dos Goytacazes, 2018.

vii, 70 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2018.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

PRODUÇÃO DE PÓS DE UMA NOVA LIGA INVAR (Fe-36%Ni) COM ADIÇÕES DE NIÓBIO POR MECANO-SÍNTESE

CAROLINA MORAES DE ARAUJO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como cumprimento de parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovado em 28 de fevereiro de 2018.

Comissão Examinadora:

Prof. Márcia Gardinieri de Azevedo (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF

Prof. Zulmira Alice Soares Guimarães (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais.) – CNEC

Prof. Cássio Santos de Carvalho (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) – IFES

Prof. Marcello Filgueira (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF

ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pelo dom da vida;
- ✓ Aos meus pais e minha avó Nice por sempre me incentivarem e fazerem dos meus sonhos os deles;
- ✓ Ao meu esposo Jonas, pelo amor, incentivo, apoio e compreensão pelos dias de ausência devido a jornada de estudo;
- ✓ Aos amigos da UENF, em especial Ana Carolina Maia, Ana Hermínia, Layzza Tardin, Gabriel Aquino, Rafael Lugon, Valdenir Júnior e Bruna Siqueira por toda ajuda, favores, incentivo e companhia;
- ✓ Ao Prof. Marcello Filgueira, pela orientação, confiança e entendimento;
- ✓ A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Aspectos gerais.....	1
1.2 – Objetivos.....	2
1.3 – Justificativa.....	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – Sistema Fe-Ni.....	4
2.2 – Propriedades estruturais.....	7
2.3 – Propriedades magnéticas.....	9
2.4 – Região de imiscibilidade.....	10
2.5 – Liga invar.....	12
2.6 - Fases quimicamente ordenadas no sistema Fe-Ni.....	16
2.7 – Difusão no sistema Fe-Ni.....	18
2.8 - Estudo de amostras da liga Invar Fe _{67,5} Ni _{32,5} mecanicamente ligada a baixas temperaturas.....	19
2.9 – Nióbio	22
2.10 – Moagem de alta energia (MAE).....	23
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 – Material Utilizado.....	25
3.2 – Pesagem dos Pós.....	26
3.3 – Misturador Industrial.....	26
3.4 – Moinho de Alta Energia.....	26
3.5 – Caracterização dos Pós - Processados.....	28
3.5.1 – Análise Morfológica.....	28
3.5.2 –Microanálise.....	28
3.5.3 – Análise Granulométrica.....	28

3.5.4 – Análise das Fases Presentes.....	28
3.5.5 – Tamanho médio de Cristalito.....	29
3.5.6 – Microdeformação.....	30
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1- Morfologia.....	31
4.2 – Mapas de Composição e EDS de Linha	34
4.3 – Análise do Tamanho de Partícula.....	52
4.4 – Análise de Raios X e Refinamento de Rietveld.....	55
4.5 – Tamanho médio de Cristalito e Microdeformação.....	59
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama Fe-Ni proposto por Kubaschewski em 1982. (Júnior, 2000).....	4
Figura 2.2: Diagrama de fases do sistema binário Fe – Ni, indicando a localização das fases CFC quimicamente ordenadas: com 25% Fe (FeNi ₃), com 50% Fe (FeNi) e com 75% Fe (Fe ₃ Ni).(PUC-www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12975/12975_5.pdf).....	5
Figura 2.3: Diagrama proposto por Goldstein e colaboradores em 1996. (Júnior, 2000).....	7
Figura 2.4: Fronteiras entre as fases para diferentes métodos de preparação de Amostra. (Adaptação de Júnior, 2000).....	8
Figura 2.5: Gráfico (% porosidade em fração de área versus velocidade do escaneamento a laser (mm/s)) mostrando a variação de porosidade com a velocidade de digitação do laser nas amostras em formato de cubo e bloco alongado. (Qiu et al, 2016).....	9
Figura 2.6: Magnetização de saturação (σ) em função da porcentagem atômica de Ni para amostras na forma de partículas ultrafinas preparadas por evaporação dos metais, em atmosfera de N ₂ , à pressão de 1 e 10 Torr e para amostras na forma “bulk”. (Junior, 2000).....	10
Figura 2.7: Magnetização de saturação em função do tempo de moagem para 3 diferentes composições da liga FeNi, preparadas pelo método mecano-síntese de alta energia. (Júnior, 2000).....	10
Figura 2.8: (a) Espectro Mössbauer da amostra Fe ₆₅ Ni ₃₅ para diâmetro de 50 nm. (b) Espectro Mössbauer da mesma liga com mesmo tamanho após um tratamento térmico de 30 min a 800 °C. (Junior, 2000).....	11
Figura 2.9: (a) Espectro Mössbauer da amostra Fe ₆₅ Ni ₃₅ com diâmetro de 8 nm. (b) Espectro Mössbauer da mesma liga com o mesmo tamanho após um tratamento térmico a 900 °C por 30 min. (Junior, 2000).....	12
Figura 2.10: Diagrama de diferenças de energia para o sistema Fe-Ni obtido por	

cálculos de primeiros princípios. Os círculos brancos e as cruces representam os momentos magnéticos das fases γ e α , respectivamente. Os círculos pretos representam a diferença de energia entre os estados não magnéticos e magnéticos. A linha tracejada indica a diferença de energia entre os estado magnético de baixo momento e de alto momento. Os quadros pretos indicam a diferença entre as energias das fases fcc e bcc. (Schoter, 1995 apud Junior, 2000).....	17
Figura 2.11: Esquema das células unitárias das ligas quimicamente ordenadas FeNi e FeNi ₃ , onde: O círculo preto representam os átomos de Ni e os círculos brancos representam os átomos de Fe. (Junior, 2000).....	18
Figura 2.12: DRX da amostra invar Fe _{67,5} Ni _{32,5} obtida pelo método mecano-síntese. (Valenzuela et al, 2015).....	21
Figura 2.13: Espectro de Mossbauer da liga invar Fe _{67,5} Ni _{32,5} , produzida pelo método Meca-síntese, em diferentes temperaturas. (Valenzuela et al, 2015).....	21
Figura 3.1: Fluxograma das atividades.....	25
Figura 4.1: Micrografias 5%Nb: (a) 20 minutos, (b) 1 hora, (c) 2.5 horas, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas.....	32
Figura 4.2: Misturador Cônico Industrial, fabricado pela Pyramid, utilizado para fazer a mistura das amostras de Fe-Ni-Nb.....	33
Figura 4.3: Micrografias 15%Nb: (a) 20 minutos, (b) 1 hora, (c) 2.5 horas, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas.....	33
Figura 4.4: Fotos relacionadas à MAE durante 20 min. para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	35
Figura 4.5: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha	

EDS (d) resultados da micrografia.....	36
Figura 4.6: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	37
Figura 4.7: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para a composição Fe-36% Ni-5%Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	38
Figura 4.8: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	39
Figura 4.9: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para a composição Fe-36% Ni-5%Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	40
Figura 4.10: Fotos relacionadas à MAE durante 20 min. para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	41
Figura 4.11: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....	42

- Figura 4.12: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....43
- Figura 4.13: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....44
- Figura 4.14: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....45
- Figura 4.15: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....46
- Figura 4.16: Fotos relacionadas à MAE durante 20 min. para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....47
- Figura 4.17: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....48
- Figura 4.18: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de

- composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....49
- Figura 4.19: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....50
- Figura 4.20: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....51
- Figura 4.21: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia usada para executar a linha EDS (d) resultados da micrografia.....52
- Figura 4.22: Tamanho médio de partícula com os tempos de moagem para as composições de Nb em (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%.....54
- Figura 4.23: Difratomogramas em diferentes tempos de moagem para 5%p Nb.....56
- Figura 4.24: Difratomogramas em diferentes tempos de moagem para 10%p Nb.....56
- Figura 4.25: Difratomogramas em diferentes tempos de moagem para 15%p Nb.....57
- Figura 4.26: Difrátograma da Figura 4.25 ampliado mostrando a região onde as fases Fe-Ni-Nb e Ni₆Nb formam.....57
- Figura 4.27: Diagrama de fases binário do Ni x Nb. (<http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=135>).....57
- Figura 4.28: Difratomogramas com refinamento obtido pelo método de Rietveld para a composição de Fe36%Ni15%Nb em a) 1h de MAE, b) 5h de MAE e

c) 10h de MAE.....59

Figura 4.29: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento do tempo de moagem para a) Fe-36%Ni-5%Nb, b) Fe-36%Ni-10%Nb e c) Fe-36%Ni-15%Nb61

Figura 4.30: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento da concentração de Nb (%p) para a) 20 min. De mistura mecânica, b) 1h de MAE, c) 2,5h de MAE62

Figura 4.31: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento da concentração de Nb (%p) para d) 5h de MAE, e)10h de MAE e f) 20h de MAE.....63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Informações sobre o material utilizado como matéria-prima neste trabalho.....	26
Tabela 3.2: Condições de preparação das diferentes composições dos pós de Fe-Ni-Nb no MAE.....	27
Tabela 4.1: Tamanho médio de Cristalito (\AA), calculado pela equação de Scherrer, em função do tempo de moagem e composição (5-10-15%Nb).....	60
Tabela 4.2: Microdeformação (%) calculada através da equação 4.....	60

RESUMO

As ferramentas diamantadas usadas para corte de rochas ornamentais são compósitos feitos de partículas de diamante embutidas em uma matriz de ligação metálica. Estes compósitos são normalmente fabricados por metalurgia de pó devido à versatilidade desta técnica. O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo da metalurgia física da liga Invar- Modificado, com adições de Nb, verificando a formação de solução sólida completa com o intuito de desenvolver uma nova liga metálica para aderir diamantes, visando melhorar as propriedades mecânicas, diminuir o custo e melhorar a trabalhabilidade deste tipo de ferramenta. Neste sentido, utilizou-se o processo mecano-síntese, moagem de alta energia (MAE), para produzir pós de liga Invar (Fe-36%p Ni) com adições de Nb (5-10-15% em peso). Utilizou-se a proporção do corpo de moagem e pó de 10: 1; empregou-se diferentes tempos de moagem, 1-2,5-5-10-20h, e após a análise de todos os resultados obtidos determinou-se a melhor condição de moagem. As morfologias, tamanhos dos pós e os mecanismos de deformação, quebra e micro-soldagem durante o processo de MAE foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) – a difusão e a análise semi-quantitativa foram verificadas por EDS e por mapeamento por energia dispersiva de raios X acoplado ao MEV; a difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar a difusão e a formação de solução sólida - a equação de Scherrer foi empregada para determinar o tamanho de cristalitos e micro-deformação a partir dos espectros de DRX; a distribuição de tamanhos de partículas e tamanho médio de partícula foram determinadas por sedigrafia a laser. Utilizou-se o método de refinamento Rietveld para fazer ajustes nos difratogramas de raios X. Os resultados mostraram que a adição de 15% de Nb com 10h de tempo de moagem gerou melhor homogeneidade, melhor distribuição e tamanho médio de partícula, juntamente com a formação de solução sólida completa, conferindo a melhor junção de propriedades ótimas para se fazer a matriz metálica da ferramenta diamantada.

Palavras – Chave: Ligas Fe-Ni-Nb, Liga INVAR, Ferramenta de corte diamantada, Moagem de alta energia.

ABSTRACT

Diamond tools used for ornamental stone cutting are composites made of diamond particles embedded in a metal bonding matrix. These composites are usually manufactured by powder metallurgy because of the versatility of this technique. The objective of this work was to study the physical metallurgy of the Invar-Modified alloy with additions of Nb, verifying the formation of a complete solid solution in order to develop a new metal alloy to adhere diamonds – bonding matrix, aiming at improving the mechanical properties, reducing the cost and improve the workability of this type of tool. In this sense, the mechano-synthesis process, mechanical alloying (MA), was used to produce Invar alloy powders (Fe-36%wt Ni) with additions of Nb (5-10-15% by weight). The ratio of milling and powdering body of 10: 1 was used; different milling times were used, 1-2.5-5-10-20h, and after the analysis of all the results obtained the best grinding condition was determined. The morphologies, sizes of the powders and the mechanisms of deformation, breaking and micro-welding during the MA process were studied by scanning electron microscopy (SEM) - the diffusion and the semi-quantitative analysis were verified by EDS and by energy mapping dispersive coupled to SEM; X-ray diffraction (XRD) was used to evaluate diffusion and solid solution formation - the Scherrer equation was used to determine the size of crystallites and micro-deformation from the XRD spectra; the particle size distribution and mean particle size were determined by laser engraving. The Rietveld method of refinement was used to make adjustments to the X-ray diffractograms. The results showed that the addition of 15% Nb with 10h grinding time generated better homogeneity, better distribution and average particle size, together with the formation of complete solid solution, giving the best combination of optimal properties to make the metal matrix of the diamond tool.

Keywords: Fe-Ni-Nb alloy, INVAR alloy, diamond cutting tools, mechanical alloying.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1– Aspectos Gerais

O uso e substituição de alguns tipos de ferramentas por ferramentas diamantadas é crescente, sendo amplamente utilizadas na indústria para corte, visto o grande desempenho desse compósito diamantado no processamento de materiais não metálicos, frágeis e duros, tais como: cerâmicas, rochas, concreto, vidro, entre outros (Li et al., 2016; Yamaguchi et al., 1997; Chu et al., 2016).

As ferramentas diamantadas são normalmente produzidas pela técnica de metalurgia do pó. A abrasividade do material a ser cortado é o aspecto que determina a escolha da matriz metálica adequada que vai aderir o diamante. Este metal ligante deve ter uma boa compatibilidade química e mecânica com o diamante, sendo capaz de segurá-lo durante o corte para assegurar o bom rendimento das ferramentas (Artini et al., 2012).

A liga Invar encontra-se na região de composição de 65% de Fe e 35% de Ni no diagrama Fe-Ni, e ainda de acordo com estudos já realizados, nesta composição se encontram as fases com estrutura cristalina CFC e CCC, e tem um baixo coeficiente de expansão térmica. Explorando o baixo coeficiente de dilatação térmica característico desta liga, que é aproximadamente o mesmo valor que o do diamante, foi possível inferir que a mesma tem grande potencial para ser utilizada como matriz de ligação em ferramentas de corte diamantadas, uma vez que um problema marcante enfrentado por este tipo de ferramenta é o processo de desgaste da matriz ligante devido ao fato de os coeficientes de expansão da matriz e do diamante não serem compatíveis (Junior, 2000; Ustinovshchikov et al, 2015; Oliveira et al, 2017).

Embora a liga INVAR esteja de acordo com alguns padrões a serem usados como matriz metálica, é necessário usar um metal ligante para fabricar ferramentas de corte diamantadas com matriz de INVAR, porque o Fe-Ni não apresenta uma aderência efetiva ao diamante. O metal de ligação mais popular comprado nos mercados é cobalto (Co), devido à sua alta aderência ao diamante. No entanto, Co é altamente tóxico, e dado que é escasso no mercado, é mais caro do que outros pós-metálicos que são mais facilmente encontrados no mercado (Sousa et al, 2016).

Assim, este trabalho visa desenvolver uma nova liga metálica que possa ser utilizada como matriz ligante para aderir o diamante a ferramentas de corte (Fe-Ni-Nb, INVAR modificado). Além do fato do Brasil deter as maiores reservas mundiais de nióbio (Nb), Oliveira et al (2013) afirmaram em seu trabalho que a substituição, na mesma proporção, do Co pelo Nb na matriz metálica Fe-50%Cu-25%Co usada em ferramentas diamantadas mostra um comportamento superior durante a operação de corte, indicando que o Co pode ser substituído pelo Nb. Dessa maneira, decidiu-se usar este metal como ligante, produzindo pós à base de Invar-Nb, via moagem de alta energia (MAE)- que gera soluções sólidas extensivas, a frio.

1.2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a geração de uma nova liga metálica por mecano-síntese, Invar Modificado, adicionando-se o Nb como metal ligante à liga já existente de Fe-36%Ni, para futura fabricação de ferramentas diamantadas em trabalhos posteriores.

Os objetivos específicos desta proposta tangem à realização do estudo da metalurgia física desta nova liga, verificando:

1. A morfologia e tamanho dos pós-moídos (Fe-Ni- Nb), e os mecanismos de deformação, quebra e micro-soldagem durante MEA ;
2. A difusão, análise química semi-quantitativa e mapeamento ;
3. A formação de soluções sólidas e demais fases dos pós moídos;
4. Tamanhos médios de cristalito e micro-deformação;
5. Distribuição granulométrica e determinação do tamanho médio de partícula;
6. A melhor composição do metal ligante, Fe-36%Ni-(5-10- 15%p)Nb, e melhor tempo de moagem, que gerem soluções sólidas extensivas.

1.3 – Justificativa

A justificativa para a realização deste trabalho é a necessidade da obtenção de novos materiais para a adesão de diamantes, assim havendo o desenvolvimento de novas e melhores ferramentas de corte, sanando problemas como alto custo e baixo desempenho das mesmas.

O estudo da liga Invar Fe-36%Ni visa amenizar os problemas mencionados acima, pois, apresenta-se promissora para a utilização como matriz para ferramentas diamantadas, devido a sua principal característica de baixo coeficiente de expansão térmica, que se assemelha ao do diamante. A adição de Nb a esta liga visa melhorar as características de adesão da interface matriz-diamante, atuando como metal ligante, substituindo o mais utilizado no mercado que é o Co e, deste modo, barateando o custo da ferramenta, além de melhorar as propriedades mecânicas por ser um metal super plástico, refinador de grão e endurecedor de aços especiais, assegurando às ligas alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas extremas.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Sistema Fe – Ni

Segundo Júnior (2000) o diagrama de fases do sistema Fe – Ni é um diagrama complexo e que está em constante desenvolvimento. Podem-se observar diversas fases presentes, e dentre as mais importantes para o trabalho em questão destacam-se:

- Fase Ferrita (α): Fase rica em Fe e tem a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC);
- Fase austenita (γ): Fase presente em uma grande faixa de composição e tem a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC);

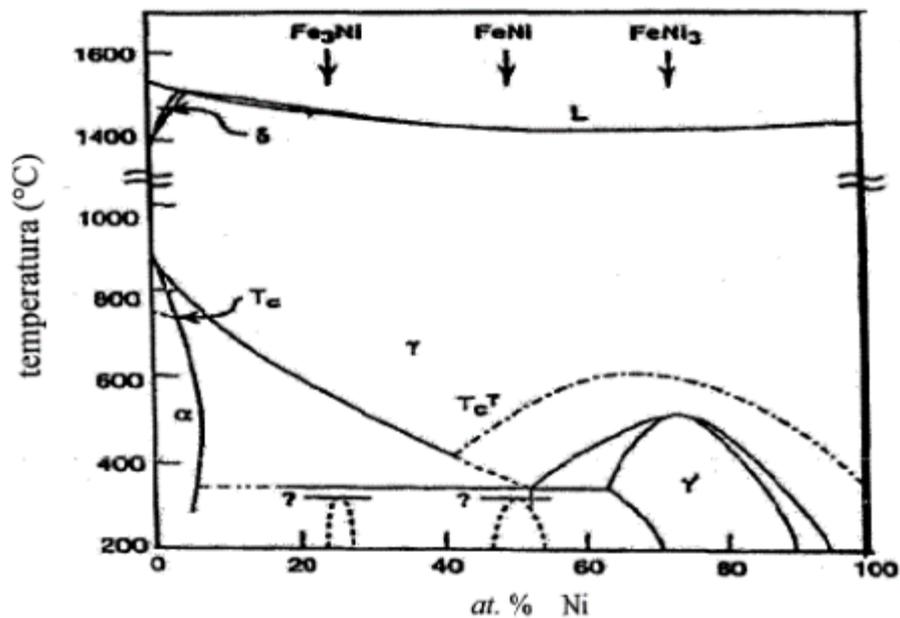


Figura 2.1: Diagrama Fe-Ni proposto por Kubaschewski em 1982.
(Kubaschewski, 1982 apud Júnior, 2000)

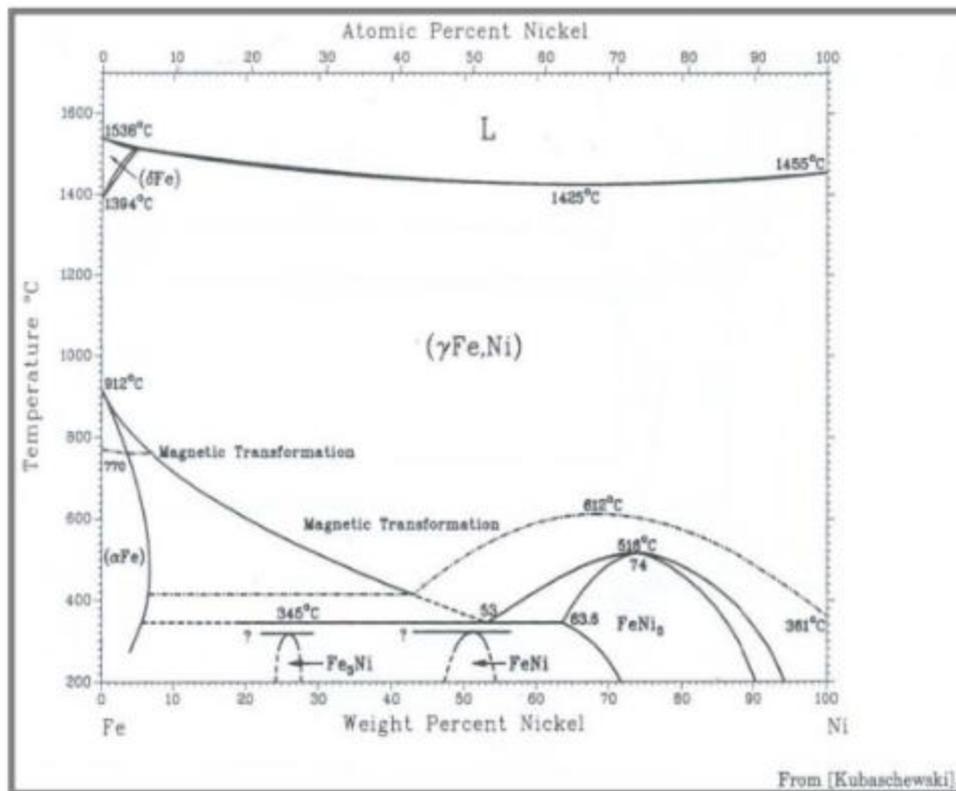


Figura 2.2: Diagrama de fases (Temperatura (°C) versus Porcentagem em peso de Níquel) do sistema binário Fe – Ni, indicando a localização das fases CFC quimicamente ordenadas: com 25% Fe (FeNi_3), com 50% Fe (FeNi) e com 75% Fe (Fe_3Ni). (PUC- www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12975/12975_5.pdf)

Observando o diagrama de fases verifica-se um campo, de suma importância para o trabalho em questão, onde ambas as fases ferrita e austenita estão presentes.

Também devem ser incluídas no diagrama fases de grande relevância como: Região em torno de 65% Fe, mais conhecida como INVAR, uma fase com estrutura cristalina CFC (γ) de baixo momento magnético, e três fases CFC quimicamente ordenadas: com 25% Fe (FeNi_3), com 50% Fe (FeNi) e com 75% Fe (Fe_3Ni) (Junior, 2000).

As ligas Fe-Ni contendo predominantemente Fe (invar) tem a característica de baixo coeficiente de expansão térmica, e as ligas Fe-Ni que são mais ricas em Ni (permalloys) são materiais magnéticos macios com alta permeabilidade magnética.

Essas propriedades são explicadas pela ordem de curto e longo alcance nas ligas Fe-Ni (Ustinovshchikov et al, 2015).

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram o diagrama de fases binário proposto por Kubaschewski (1982), um dos primeiros diagramas construídos para o estudo do Fe-Ni. A localização das fases quimicamente ordenadas está destacada na Figura 2.2, também sendo possível observar a faixa de composição e temperatura das fases presentes no sistema binário Fe-Ni.

Em 1996, Goldstein e colaboradores publicaram um novo diagrama em que existem dados teóricos e experimentais para temperaturas inferiores a 450 °C. Reações monotetoide ($\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$) em torno de 400 °C, eutetóide ($\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$) em torno de 345 °C e região de imiscibilidade ($\gamma_1 + \gamma_2$) a 200 °C são verificadas nesse novo diagrama (Figura 2.3).

Reforçando o novo diagrama proposto por Goldstein, Valenzuela e colaboradores (2015) afirmaram que existem duas fases γ presentes no diagrama de fases Fe – Ni. Essas fases (γ_1 e γ_2) tem a mesma estrutura cristalina (CFC) mas se diferenciam na composição e no comportamento magnético. A fase γ_1 é mais rica em Fe e apresenta comportamento paramagnético (baixo momento) na temperatura ambiente, enquanto a fase γ_2 é mais rica em Ni e apresenta comportamento ferromagnético (alto momento) na temperatura ambiente.

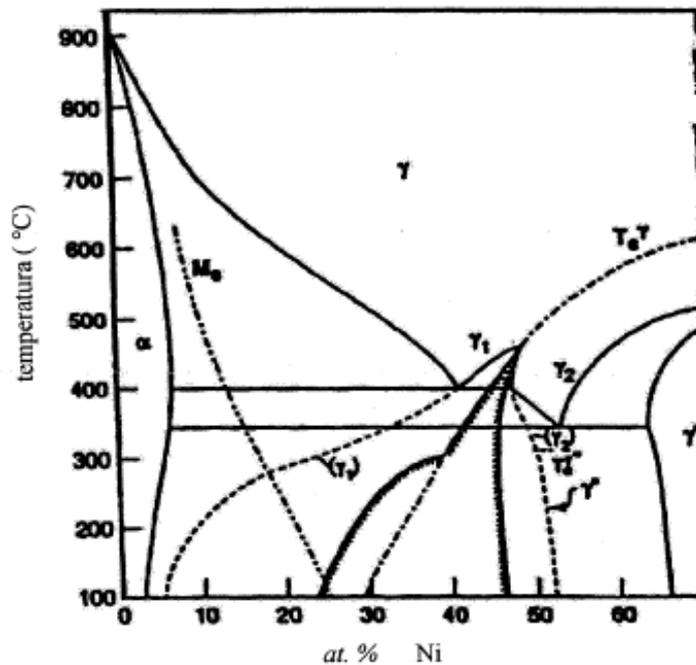


Figura 2.3: Diagrama proposto por Goldstein e colaboradores, em 1996.
(Goldstein e colaboradores, 1996 apud Júnior, 2000)

2.2 – Propriedades Estruturais

As propriedades de amostras de uma liga, com mesma composição, podem se diferenciar devido ao método de preparação utilizado. Amostras com partículas ultrafinas ou de filmes finos tem propriedades muito diferentes quando comparadas com amostras “bulk” (Júnior, 2000). O que está de acordo com Zang e colaboradores (1999), que encontraram apenas a fase ferrita (α) em amostras “bulk” da liga $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$, enquanto que na mesma liga preparada por evaporação dos metais, assim tendo partículas ultrafinas, foi encontrado a mistura das fases ferrita (α) e austenita (γ).

Os limites de solubilidade do Ni no Fe podem ser alterados conforme o processo de preparação das amostras. De acordo com a Figura 2.4, amostras preparadas por processos de mecano- síntese tem as fronteiras entre as regiões ($\alpha + \gamma$)/ γ deslocadas para composições mais ricas em Ni quando comparadas com amostras preparadas pelos processos de evaporação térmica e pulverização por feixe de elétrons. Conforme aumenta-se a intensidade da moagem maior é o deslocamento entre as regiões ($\alpha + \gamma$)/ γ (Júnior, 2000).

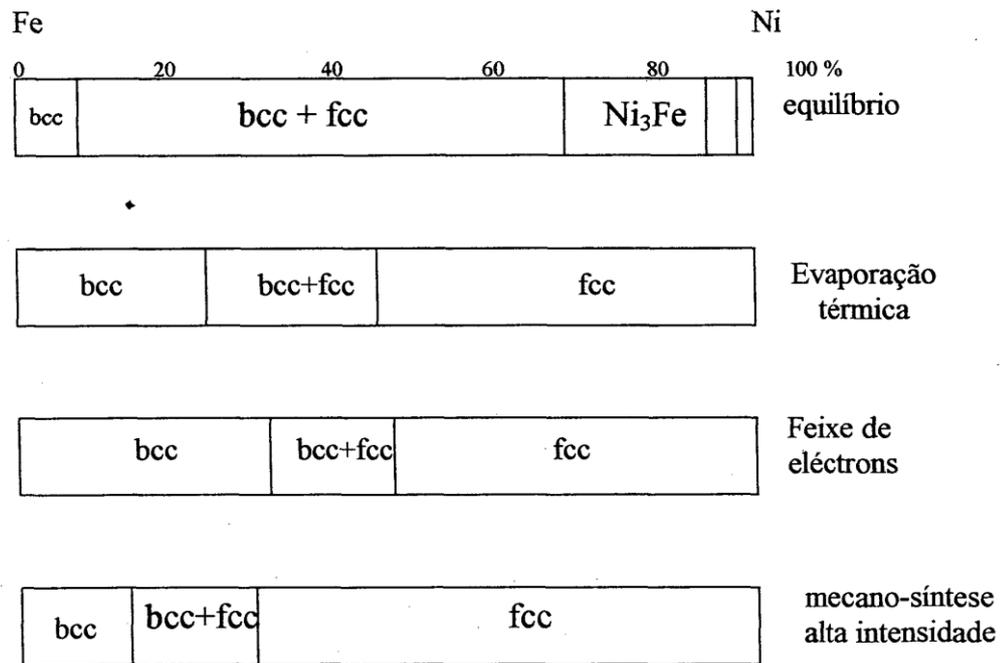


Figura 2.4: Fronteiras entre as fases para diferentes métodos de preparação de amostra. (Adaptação de Júnior, 2000)

Qiu e colaboradores (2016) afirmam que a forma geométrica do material interfere em suas propriedades e microestrutura. Segundo o estudo realizado por esse autor, amostras em forma de cubo (dimensão de 10 x 10 x 10 mm) da liga invar Fe-36Ni feitas por fusão seletiva a laser, apresentaram uma porosidade de 0,25%, enquanto amostras em forma de bloco alongado (dimensão de 70 x 10x 10 mm) feitas pelo mesmo processo de fabricação, apresentaram uma porosidade de 0,75% (Figura 2.5). Como o desenvolvimento das porosidades está associado com o comportamento do fluxo de fundição, então um estudo do topo da superfície foi realizado de maneira a entender o problema em questão, e foi notado que a porosidade das amostras em forma de bloco alongado é devido a impurezas com formato irregular e uma descontínua digitalização do laser, já as amostras em formato de cubo apresentaram uma digitalização mais regular do laser, tendo, assim uma menor porosidade.

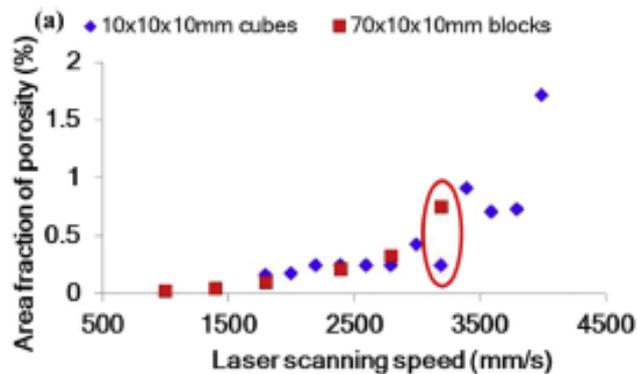


Figura 2.5: Gráfico (% porosidade em fração de área versus velocidade do escaneamento a laser (mm/s)) mostrando a variação de porosidade com a velocidade de digitação do laser nas amostras em formato de cubo e bloco alongado. (Qiu et al, 2016)

2.3 – Propriedades Magnéticas

Segundo Júnior (2000) não só as propriedades estruturais sofrem variações com a forma e o método de preparação da amostra, as propriedades magnéticas também se enquadram nessa situação. Segundo a Figura 2.6, para amostras com granulometrias diferentes, na forma “bulk” e obtida por evaporação de lingotes da mesma liga (à pressão de 1 Torr e 10 Torr), verificou-se que a magnetização de saturação diminuiu significativamente nos 3 casos na região de 20-40% Ni.

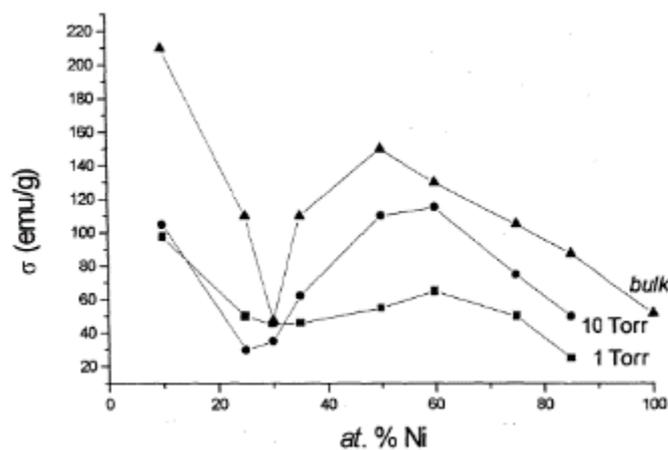


Figura 2.6: Magnetização de saturação (σ) em função da porcentagem atômica de Ni para amostras na forma de partículas ultrafinas preparadas por evaporação

dos metais, em atmosfera de N_2 , à pressão de 1 e 10 Torr e para amostras na forma “bulk”. (Junior, 2000)

De acordo com Pekala e colaboradores (1999), a magnetização de saturação aumenta lentamente com o tempo de moagem para amostras preparadas pelo processo de mecano-síntese de alta intensidade (ver Figura 2.7). Desta maneira chegou-se a conclusão que a magnetização de saturação aumenta com a diminuição do tamanho de grão, isso ocorre porque os grãos com o tamanho de aproximadamente 10 nm se comportam como um monodomínio magnético. Ainda foi observado um comportamento ferromagnético nas 3 ligas estudadas (Fe20%Ni, Fe35%Ni, Fe50%Ni) sendo ambas preparadas pelo método mecano-síntese (Júnior, 2000).

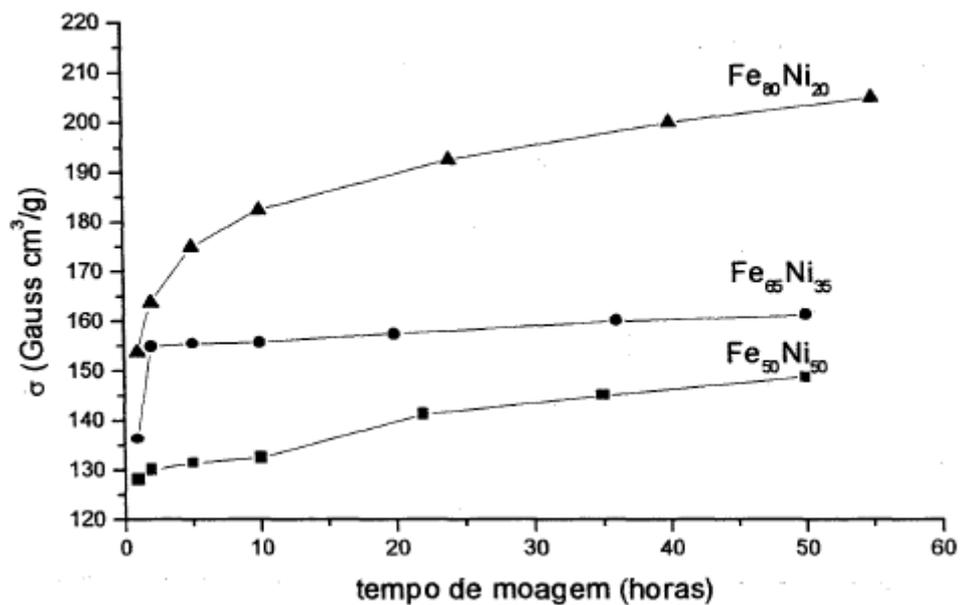


Figura 2.7: Magnetização de saturação em função do tempo de moagem para 3 diferentes composições da liga FeNi, preparadas pelo método mecano-síntese de alta energia. (Júnior, 2000)

2.4 – Região de Imiscibilidade

A região de imiscibilidade é uma região que estão presentes duas fases γ com composição e comportamento magnético diferentes ($\gamma_1 + \gamma_2$). Essa região foi observada em ligas Fe – Ni de 50 – 100% em temperaturas abaixo de 450 °C no

diagrama Fe – Ni, e em alguns meteoritos numa nova fase mineral chamada de Antitaenite (Valenzuela et al, 2015; Junior, 2000).

Júnior (2000) afirma que experimentos indicam que a região de imiscibilidade está correlacionada a uma região espinoidal presente em baixas temperaturas e é causada pela presença de um ponto tricrítico.

Essa região e a reação monotetoide puderam ser estudadas por alguns autores utilizando amostras Invar, Fe-35%Ni, com partículas ultrafinas (diâmetro ente 8 e 50 nm - preparadas por evaporação térmica), onde o espectro Mössbauer mostrou a presença de duas fases ferromagnéticas, a fase γ_2 e a fase α que é rica em Fe. Quando a liga é tratada a 800 °C por 30 min e é resfriada rapidamente, pode-se observar o aumento da fase α em relação a fase γ_2 , o que pode estar relacionado à reação monotetoide ($\gamma_a \rightarrow \gamma_b + \alpha$, 450 °C), Fig. 2.8 a) e 2.8b). Já para a mesma liga com o tamanho de partícula reduzido a 8 nm foi observado as fases γ_1 , γ_2 e α no espectro Mössbauer (Fig. 2.9a)). Após um tratamento térmico de 900 °C por 30 min houve um aumento significativo da fase γ_1 , que é paramagnética coexistindo com a fase γ_2 que é ferromagnética (linha central do espectro), o que caracteriza a presença da região de imiscibilidade (Fig. 2.9 b)).

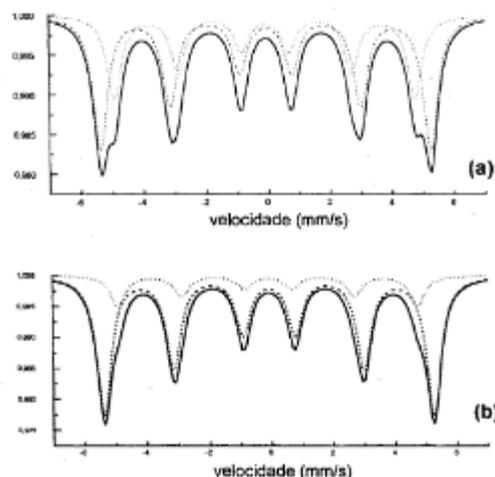


Figura 2.8: (a) Espectro Mössbauer da amostra Fe35%Ni para diâmetro de 50 nm. (b) Espectro Mössbauer da mesma liga com mesmo tamanho após um tratamento térmico de 30 min a 800 °C. (Junior, 2000)

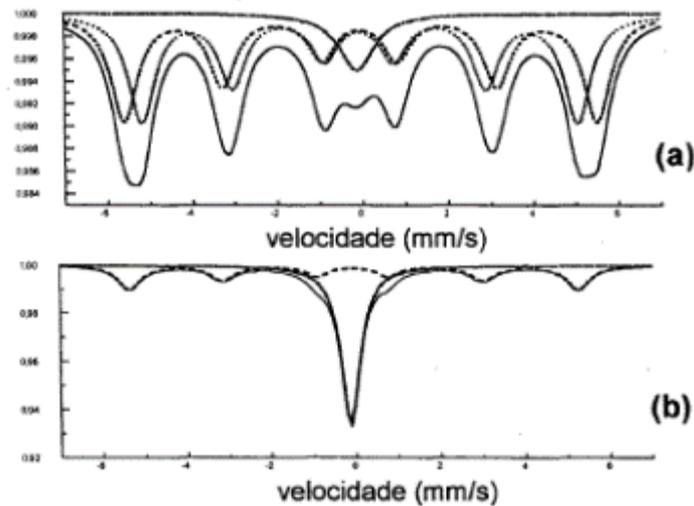


Figura 2.9: (a) Espectro Mõssbauer da amostra Fe35%Ni com diâmetro de 8 nm. (b) Espectro Mõssbauer da mesma liga com o mesmo tamanho após um tratamento térmico a 900 ° C por 30 min. (Junior, 2000)

2.5 – Liga Invar

São ligas em que a composição se encontra aproximadamente na região Fe35%Ni, e a propriedade mais característica dessa liga é o coeficiente de expansão térmica ser praticamente zero, a temperatura ambiente. Essa liga apresenta outras propriedades e parâmetros que apresentam anormalidades, como por exemplo, o parâmetro de rede, magnetização e resistividade elétrica (Junior, 2000).

O baixo coeficiente de expansão térmica (CET) encontrado na liga Invar a faz um metal muito atrativo para ser usado na soldagem junto a materiais cerâmicos (que tem um CET muito baixo), assim formando um material compósito. Porém o CET da liga Invar , assim como de todo metal, cresce significativamente com o aumento da temperatura (CET na temperatura ambiente é igual a $1,2 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ e em 1000 K é de $17,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$) e assim gera uma grande diferença entre os coeficientes do metal e da cerâmica nesse material compósito e podendo dessa maneira degradar propriedades importantes. Uma solução para amenizar esse problema é adicionar materiais com o baixo CET (como por exemplo, fibra de C, W, TiC ou SiC) na liga a ser soldada, o que melhora o material das seguintes maneiras: (1) Aumenta a tensão de escoamento no material como um todo, devido ao aumento da dureza com a adição das partículas

duras e (2) diminuição do CET o que contribui para o alívio de tensões residuais, que antes existia por causa da grande diferença entre os CET do metal e da cerâmica (Wang et al, 2016).

O CET pode variar para uma mesma liga, conforme o método de preparação da mesma. Podemos verificar isto no estudo sobre expansão térmica e propriedades mecânicas da liga Invar, feita por eletrodeposição, cujo CET para a liga preparada por esse método é de 9 a $11 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ o que é um valor muito maior quando comparado ao valor do CET dessa mesma liga feita por pirometalurgia. Porém, tratamento térmico pode modificar o CET, como por exemplo, com um tratamento térmico de 400 a 500 $^\circ\text{C}$, o CET é drasticamente reduzido a aproximadamente $5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ e se aumentar a temperatura do tratamento para 600 $^\circ\text{C}$ o CET cai ainda mais para 2 a $4 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, o que se pode comparar aos valores do coeficiente encontrado nas ligas Invar feito por pirometalurgia. Isso pode ser explicado pelo fato de que as ligas Invar eletrodepositadas são constituídas principalmente pelas fases CCC metaestáveis que tem um elevado CET, quando há o tratamento de recozimento a 400 $^\circ\text{C}$, ou acima desta temperatura, as fases CFC tornam-se predominantes o que resulta na diminuição do CET. Há a segregação de um sulfeto de forma granular no contorno de grão CCC quando acontece o tratamento térmico. Já quando se tem o tratamento a 500 $^\circ\text{C}$, ou em temperaturas superiores, os grãos CCC são eliminados, acompanhado do crescimento dos grãos CFC e o sulfeto granular aglutina ainda mais. Esse aglutinado de sulfureto granular é aprisionado nos grãos da matriz ou nos pontos triplos de grãos CFC transformados. (Nagayama et al, 2016)

Matsushita e colaboradores (2015) dizem que o magnetismo, a temperatura de Curie (T_c) e o CET são afetados pela irradiação de íons nas ligas invar. Há um aumento da T_c e do CET devido a irradiação com elétrons e alguns tipos de íons. Isso ocorre porque o aumento da T_c ou da ΔT_c depende da fluência e o poder de parada nuclear, S_n , que concebem a perda de energia na interação entre o núcleo atômico do material alvo e os íons projetados. Sendo assim, foi concluído que a ΔT_c na liga invar deve-se ao afastamento elástico atômico.

De acordo com Valenzuela e colaboradores (2015), a liga Invar apresenta duas fases cristalinas, a ferrita (α , CCC) e a austenita (γ , CFC). A fase ferrita está presente em ligas ricas em Fe e a fase austenita está presente em ligas ricas em Ni. O método

de preparação das amostras determina em que composição a fronteira da região ($\alpha + \gamma$) estará presente, como já foi discutido anteriormente por Junior (2000). O comportamento magnético anômalo apresentado por algumas amostras dessa liga, mostra que a região de imiscibilidade (região que coexistem duas fases austeníticas, uma ferromagnética e outra paramagnética) pode estar presente, apresentando um equilíbrio espinoidal entre essas duas fases. Segundo Kabanova e colaboradores (2015) na liga invar também há a fase martensita com estrutura 9R. De acordo com o autor, essa fase é formada no decorrer da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, durante o aquecimento lento da liga, e mesmo depois do término da transformação a fase martensita permanece na liga.

Junior (2000) diz que o magnetismo e a redução de volume explicam algumas particularidades desta liga, como por exemplo, a diminuição da magnetização provocada pela aplicação de pressão. O comportamento anormal relacionado à temperatura é explicado seguindo o conceito de balanço da distribuição de carga entre orbitais d , totalmente e parcialmente preenchidos. Com o aumento da temperatura há a transição dos elétrons de um estado perto do nível de Fermi (E_f), para um orbital posterior ao nível de Fermi. Seguindo a esse fenômeno, há uma rápida diminuição na magnetização, que pode reduzir a pressão magnética interna, que, conseqüentemente, pode compensar a expansão térmica da rede que ocorreria com o aumento da temperatura, assim resultando em uma expansão térmica negativa.

Os dois estados da fase austenita ($\gamma_1 + \gamma_2$) podem ser uma conseqüência da expansão térmica negativa, e é explicado pelo modelo de Weiss que diz que com a redução do volume há uma transição do momento magnético de um estado ferromagnético de HS ($2,8 \mu_B$) para um estado paramagnético de LS ($0,5 \mu_B$), gerando uma instabilidade do momento magnético no Fe. Essa instabilidade faz com que coexistam os estados HS e LS em um pequeno intervalo de parâmetro de rede ($3,570 \text{ \AA} \leq a \leq 3,67 \text{ \AA}$) (Valenzuela et al, 2015; Junior, 2000).

Outra teoria para esse comportamento magnético anormal presente nesta liga é o modelo de troca mista. Esse modelo é baseado no conceito que ligas Fe-Ni, CFC, são um sistema de forte momento local, ocorrendo o intercâmbio entre a interação paramagnética, que ocorre perto dos átomos de Fe, e a interação ferromagnética que ocorre entre os átomos de Ni, e entre os átomos de Ni e Fe. Essa teoria ainda conclui

que a liga Invar é um sistema frustrado por causa da competição entre os comportamentos ferromagnéticos e paramagnéticos (Valenzuela et al, 2015).

Para uma melhor compreensão da liga Invar e da coexistência das fases γ_1 e γ_2 pode-se utilizar a espectroscopia Mössbauer (EM), pois a mesma é capaz de nos dar uma visão pontual dos estados magnéticos. Essa ferramenta é capaz de observar uma queda no campo hiperfino quando há uma redução do momento magnético, pois a mesma é acompanhada pela magnetização (Junior, 2000).

No estudo sobre o tratamento prévio de compactação em ligas invar Fe-35Ni-0,49Mn (N36) e Fe-30,9Ni-1,23C (IN31) mostrou que o coeficiente de alongamento de grãos ($K1, K1'$ – Equação 1) dos elementos estruturais deformados da amostra N36 diminui da superfície de contato na direção do centro da amostra, já na amostra da liga IN31 essa diminuição do coeficiente é minimizado. Na liga IN31 o C inicialmente se encontra distribuído sobre o contorno de grão e depois que há a deformação tem a formação de contornos na secção longitudinal, e na secção transversal há a formação de emaranhados com uma alta densidade de defeitos, que atuam como bloqueio de movimentos do C, enquanto que na liga N36 não há a formação de contornos na secção longitudinal, mas também tem a formação de emaranhados na secção transversal. Houve um fortalecimento da região central dos tarugos, em ambas as ligas, quando comparado com a região periférica depois do tratamento prévio de compactação no material, esse comportamento pode ser explicado devido a formação de diferentes elementos estruturais nessa região com a deformação. Na liga IN31 o aumento da dureza, depois da deformação, é devido ao refinamento dos elementos estruturais da liga e também por causa do aumento do travamento das discordâncias pelo C (Nadutov et al, 2015).

$$K1, K1' = \langle d_{min} \rangle / \langle d_{max} \rangle \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$K1, K1'$ = Coeficiente de alongamento dos grãos;

$\langle d_{min} \rangle$ = Tamanho mínimo médio de grão;

$\langle d_{max} \rangle$ = Tamanho máximo médio de grão

2.6 – Fases quimicamente ordenadas no sistema Fe-Ni

De acordo com Junior (2000), as fases FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni são as únicas fases FCC quimicamente ordenadas que existem no diagrama Fe-Ni. Sendo a energia de ligação química bem maior que a energia de interação magnética, admite-se que o ordenamento magnético não interfere no ordenamento químico. Porém, estudos relacionados ao sistema em questão revelaram que a diferença da energia de ligação química na transição do estado ordenado para o estado desordenado pode ser comparada à grandeza da energia de interação magnética. Pode-se verificar isto no diagrama das diferenças de energia para o sistema Fe-Ni (Figura 2.10) que mostra que a diferença de energia entre as fases FCC e CCC ($E_{\text{fcc}} - E_{\text{bcc}}$) nas regiões com abundância de Ni é semelhante à diferença de energia entre os estados não magnéticos e magnéticos ($E_{\text{NM}} - E_{\text{HM}}$). Também é possível observar, nesta mesma região, que a diferença de energia entre os estados magnéticos de baixo momento (LM) e alto momento (HM) é semelhante a diferença de energia entre as fases FCC e CCC.

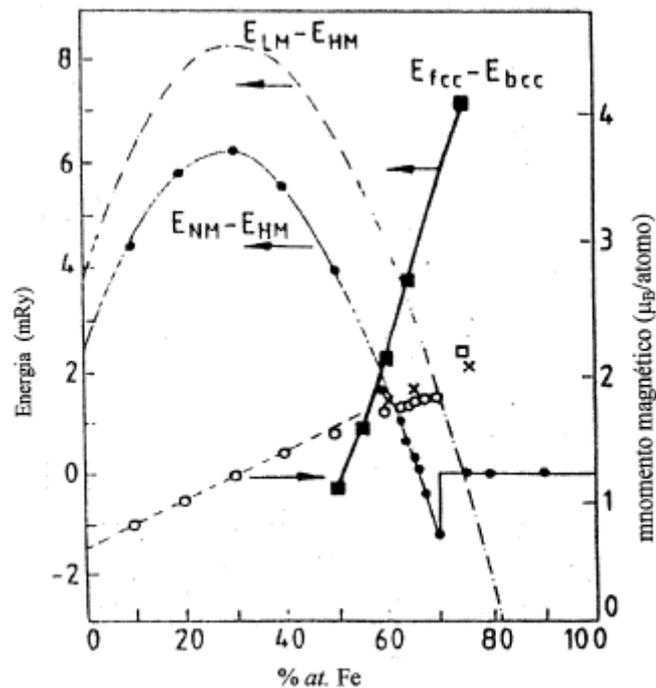


Figura 2.10: Diagrama de diferenças de energia para o sistema Fe-Ni obtido por cálculos de primeiros princípios. Os círculos brancos e as cruzes representam os momentos magnéticos das fases γ e α , respectivamente. Os círculos pretos representam a diferença de energia entre os estados não magnéticos e magnéticos. A linha tracejada indica a diferença de energia entre os estado magnético de baixo momento e de alto momento. Os quadros pretos indicam a diferença entre as energias das fases fcc e bcc. (Schoter, 1995 apud Junior, 2000)

Ainda segundo Junior (2000), as ligas FeNi_3 e FeNi , Figura 2.11, são as únicas ligas quimicamente ordenadas que foram comprovadas experimentalmente e foi concluído que o grau de ordenamento químico interfere nas propriedades magnéticas e vice-versa, sendo um processo de perturbação mútuo e complexo, o que contraria com a teoria inicial de que o ordenamento magnético não interfere no ordenamento químico.

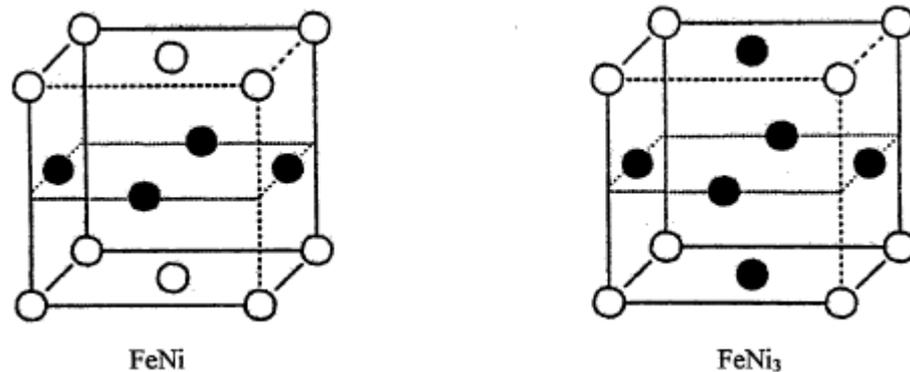


Figura 2.11: Esquema das células unitárias das ligas quimicamente ordenadas FeNi e FeNi₃, onde: O círculo preto representam os átomos de Ni e os círculos brancos representam os átomos de Fe. (Junior, 2000)

Foi possível observar por cálculos utilizando o método Monte Carlo que ligas quimicamente ordenadas possuem temperatura de Curie maiores, e que o ordenamento químico de curto alcance se mantém, mesmo depois da temperatura de transição ordem-desordem. Este último fenômeno ocorre devido à soma das interações química e magnética. Comprovando-se os cálculos realizados, tem-se que a temperatura de Curie para a liga FeNi₃, quimicamente ordenada, é 940 K, porém para a fase desordenada desta mesma liga é 850 K, sendo a temperatura de transição ordem-desordem igual a 780 K. Já para a liga FeNi, a temperatura de transição ordem-desordem é 593 K e a temperatura de Curie para a fase ordenada é 840 K enquanto para a fase desordenada é 785 K (Junior, 2000).

2.7 – Difusão no sistema Fe-Ni

Para temperaturas baixas, abaixo de 400 °C, o processo de difusão no sistema Fe-Ni é muito lento e vai decaindo com a diminuição da temperatura. Por exemplo, o coeficiente de difusão desse sistema à 600 °C é de 1×10^{-20} m²/s e à 300 °C é de 1×10^{-31} m²/s o que levaria, de acordo com a equação (2), 10 mil anos para ocorrer um salto atômico (Junior, 2000).

Os meteoritos das ligas Fe-Ni tem microestruturas únicas pois estes se formaram com um resfriamento de milhões de anos, assim tornando possível a difusão do Ni no Fe em baixas temperaturas. Devido a pequena taxa de difusão, a complexa

microestrutura dos meteoritos não podem ser recriadas em laboratório por métodos tradicionais, porém por mecano-síntese (MAE) é possível obter-se em pequenas proporções as fases encontradas em meteoritos, como foi demonstrado por Scorzelli (1997) apud Junior (2000) no meteorito Santa Catharina. Essa técnica elabora materiais com partículas ultrafinas e com uma quantidade considerável de defeitos na microestrutura.

Outras maneiras de aumentar a difusão no sistema Fe-Ni são utilizando a irradiação com feixes de elétrons, e um tratamento térmico em amostras com partículas finas (10nm). Esse tratamento térmico é baseado em criar uma fina camada de óxido mista de Fe e Ni que provoca o aumento da difusão em baixas temperaturas (Bolsoni et al, 2000 apud Junior, 2000).

$$D = a^2 \cdot r_i \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

D = Coeficiente de Difusão;

a = Parâmetro de rede;

r = Frequência de saltos para cada sítio da rede

2.8 – Estudo de amostras da liga Invar Fe-32,5%Ni mecanicamente ligada a baixas temperaturas

A liga Invar Fe-32,5% Ni feita por metalurgia do pó, produzida por moagem de alta energia, apresentou duas fases presentes ($\alpha + \gamma$) e o espectro de Mössbauer obteve dois campos magnéticos hiperfinos. Um campo se refere à fase CFC e o outro campo é referente à fase CCC. O campo magnético hiperfino na fase CCC cresce lentamente com a diminuição da temperatura. Já o campo magnético hiperfino da fase CFC apresenta uma anormalidade em aproximadamente 75 K. O autor diz que o comportamento anormal do campo magnético pode ser explicado devido a presença de duas fases γ ($\gamma_1 + \gamma_2$) onde uma é paramagnética e outra ferromagnética, ou pelo modelo de troca mista que já foi discutido anteriormente no item 2.5 (Valenzuela et al, 2015).

As ligas preparadas por moagem de alta energia apresentam pequenos grãos, o que acarreta a uma maior área de contorno de grão, e conseqüentemente um maior número de átomos nessa área de superfície do que dentro do grão, o que leva a um alto grau de desordem na estrutura. Propriedades físicas únicas são obtidas devido a esses fatores (Valenzuela et al, 2015).

Materiais que são fabricados pela metalurgia do pó, preparadas pelo método mecano-síntese podem apresentar muitos poros na microestrutura após a sinterização. Wu e colaboradores (2015), afirmam que realizar o processo de laminação nesse material faz com que diminua a concentração de poros no material, assim tornando o material mais denso. Com o aumento da redução da espessura por laminação há o aumento da densificação dos compostos.

Depois de fazer recozimento em amostras preparadas por mecano-síntese em 650 °C, verificou-se que o lado do diagrama correspondente a regiões com menos Ni foi deslocado e formou-se ligas paramagnéticas (Kaloshin et al, 2001 apud Valenzuela et al, 2015).

Um estudo realizado com a liga invar Fe35%Ni preparado pelo método mecano-síntese em diferentes tempos, variando de 5 a 11h, evidenciou a coexistência de três fases ($\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$) por DRX. O espectro de Mössbauer mostrou um campo correspondente a fase CCC, outro campo magnético hiperfino correspondente a fase HM CFC ferromagnética, e um último campo relacionado à fase paramagnética LM CFC (Rodriguez et al, 2014 apud Valenzuela et al, 2015).

O DRX da amostra invar Fe32,5%Ni obtida pelo método mecano-síntese mostrou a seqüência das fases CCC e CFC (Figura 2.12). O espectro de Mössbauer (Figura 2.13) realizado em diferentes temperaturas teve o procedimento de ajuste de espectros igual ao utilizado por Valderruten e colaboradores (2008) à temperatura ambiente. A técnica foi conduzida com duas distribuições, independentes de campo magnético hiperfinos (HMFD), e uma única linha. O maior campo hiperfino está associado à fase CCC ferromagnética e a grãos cristalinos desordenados (tetraenite). O menor campo hiperfino é associado a fase CFC ferromagnética e a grãos cristalinos desordenados (taenite). Com o valor do deslocamento isômero, pode-se concluir que

a única linha encontrada é devido a fase CFC paramagnética, rica em Fe, que pode ser atribuída a antitaenite (Valenzuela et al, 2015).

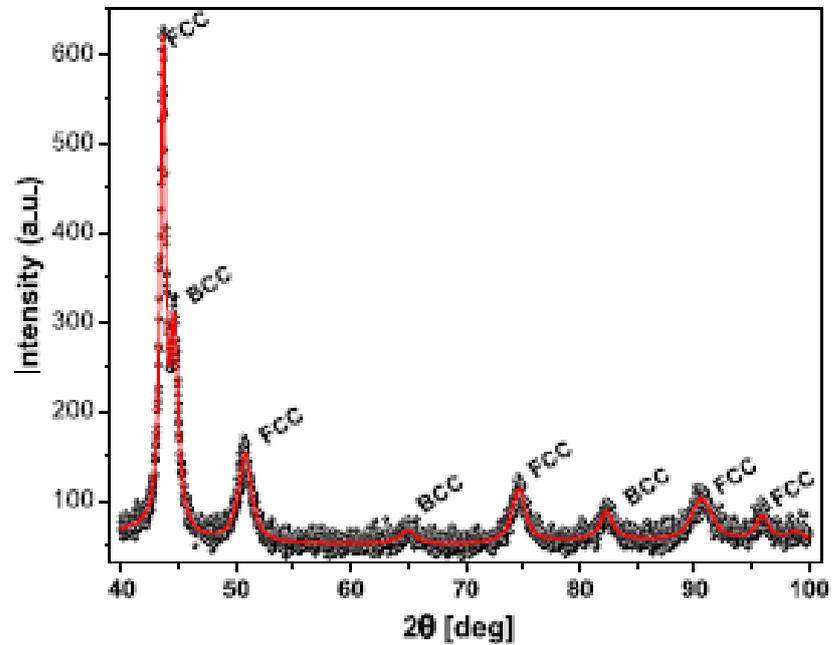


Figura 2.12: DRX da amostra invar Fe-32,5%Ni obtida pelo método mecano-síntese. (Valenzuela et al, 2015)

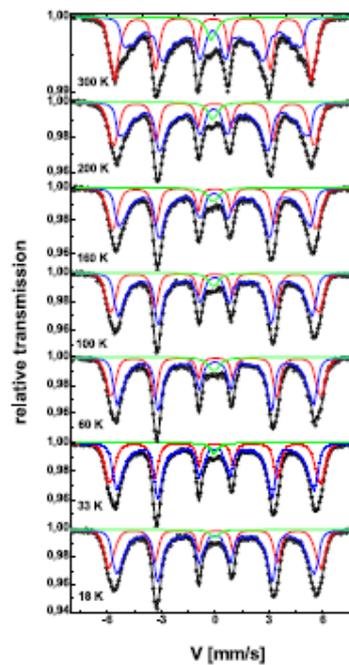


Figura 2.13: Espectro de Mössbauer da liga invar Fe-32,5%Ni, produzida pelo método Mecano-síntese, em diferentes temperaturas. (Valenzuela et al, 2015)

Valenzuela e colaboradores (2015) concluíram nesse trabalho que o comportamento magnético anormal presente nas ligas Invar (produzidas por fundição) também ocorre na liga Invar, preparada por mecano-síntese, em baixas temperaturas. Ainda ressalta-se que, após estudar os resultados obtidos pode-se dizer que a amostra analisada tem o comportamento descrito pelo modelo da troca mista, proposto para explicar o comportamento magnético anormal das ligas Invar.

2.9 – Nióbio

De acordo com a DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) o Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio e também é o maior produtor mundial desse mineral, representando mais de 98% do total mundial.

Segundo a CBMM, o nióbio é o mais leve metal refratário e apresenta uma elevada temperatura de fusão (2.468°C). Devido a essas propriedades, as ligas de nióbio se apresentam como soluções estruturais para aplicações a altas temperaturas: acima de 600°C em ligas à base de níquel e até 1.300°C em ligas à base de nióbio. O nióbio possui propriedades supercondutoras em temperaturas inferiores a -264°C, assim conduzindo corrente elétrica livre de resistência em grandes densidades, favorecendo campos e forças magnéticas que viabilizam aplicações práticas nas áreas de diagnósticos médicos, pesquisa de materiais e em transportes.

Ainda segundo a CBMM, o nióbio sendo utilizado como elemento de liga atua como refinador de grão em aços, sendo o único mecanismo que aumenta a resistência e a tenacidade, simultaneamente, do aço e as estruturas que empregam aço que contêm nióbio são mais leves e, portanto, apresentam maior eficiência energética e adequação ambiental. Hansson (2015) diz em seu trabalho, que o aço pré endurecido Toolox é microligado ao Nióbio para haver o controle do tamanho de grão da austenita durante as etapas de tratamento térmico, assim aumentando a resistência ao impacto do aço.

Devido as características exclusivas do nióbio, sua utilidade abrange uma ampla gama de aplicações, assim estendendo a sua utilização além da siderurgia.

2.10 - Moagem de Alta Energia (MAE)

A mistura e moagem dos metais podem ser realizadas por moinho de baixa energia (moinho de bola) e de alta energia (atritador, planetário e SPEX). O moinho de baixa energia promove a homogeneização da mistura, já a moagem de alta energia além de homogeneizar, também atua no refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais, além de gerar ligas e novos compostos em temperatura ambiente (Pinto, 2008). Nekouei e colaboradores (2017) desenvolveram pós nanoestruturados de resíduos de placa de circuito impresso através da MAE, reafirmando a capacidade dessa técnica de refinar as partículas até a escala nano.

A moagem de alta energia (MAE) é uma síntese mecano-química, onde há a mistura e homogeneização dos pós-metálicos por transferência de massa. Isto é possível porque durante a colisão entre os corpos de moagem e as partículas de pó com a parede da jarra, por vibração ou rotação das esferas, há uma força de alto impacto sobre os pós-metálicos, causando repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas das partículas. Esse intenso processo cíclico de transferência de energia possibilita a nano estruturação dos materiais moídos, causando mudanças no tamanho de cristalito e no parâmetro de rede, conseqüentemente desenvolvendo uma micro deformação da rede cristalina (Rane et al., 2013; Srivastav et al., 2015; Liping et al., 2016; Suryanarayana, 2001; Silva et al., 2010). Os autores da Silva e colaboradores (2010) e Chen e colaboradores (2017), observaram em seus trabalhos que o tamanho do cristalito dos pós da mistura diminui, enquanto que a deformação da rede e a densidade de discordâncias aumentaram à medida que o tempo de moagem aumentava.

Martínez e colaboradores (2017) afirma que o material na forma de pó moído tem uma dureza maior do que o material não moído, uma vez que os defeitos são incorporados ao cristal, havendo o refinamento microestrutural durante a moagem.

Segundo Kumar e colaboradores (2016), essas diversas mudanças estruturais que ocorrem no processo de moagem desempenham um papel significativo nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais após a consolidação.

Os parâmetros tempo, tamanho das esferas, velocidade de rotação, tipo de moagem e as diferentes mistura de pós afetam significativamente os produtos finais de moagem. Outro parâmetro muito importante a ser considerado na MAE é o poder

de microforjamento, que está relacionado entre a massa dos corpos de moagem (esferas) e a massa do pó. Pode-se verificar na literatura uma diversidade de valores desse parâmetro, variando de 1:1 a 200:1 (Liping *et al.*, 2016; Suryanarayana, 2001).

Esta técnica tem sido muito empregada por permitir a obtenção de materiais compósitos, materiais nano-estruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros, além da simplicidade, o baixo custo e o alto rendimento desta técnica a tornarem muito atrativa. Porém, a aglomeração e defeitos (vazios, falha de empilhamento, maclas, aumento da quantidade do contorno de grão, refinamento microestrutural na escala manométrica, etc) que são introduzidos durante a moagem de compósitos podem afetar a morfologia e as propriedades mecânicas e físicas do produto final. A moagem úmida, utilizando uma fase líquida, é uma alternativa para melhorar a dispersão dos pós (Martínez *et al.*, 2017; Suryanarayana, 2001; Ozkan *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2013).

De acordo com Gorria e colaboradores (2009), a técnica de MAE introduz um aumento da temperatura de Curie (T_c), a $66\text{ }^\circ\text{C}$, na liga Fe36%Ni. Isto ocorre porque as tensões introduzidas por esta técnica poderiam tornar o estado de alta rotação eletrônica estável.

Diante da fundamentação apresentada, esta dissertação se propõe a determinar as melhores condições de moagem na produção da liga Invar-modificado, determinando o melhor tempo de moagem e composição da liga através de um estudo da metalurgia física da mesma.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das atividades executadas para a produção e caracterização da liga Invar-Modificado.

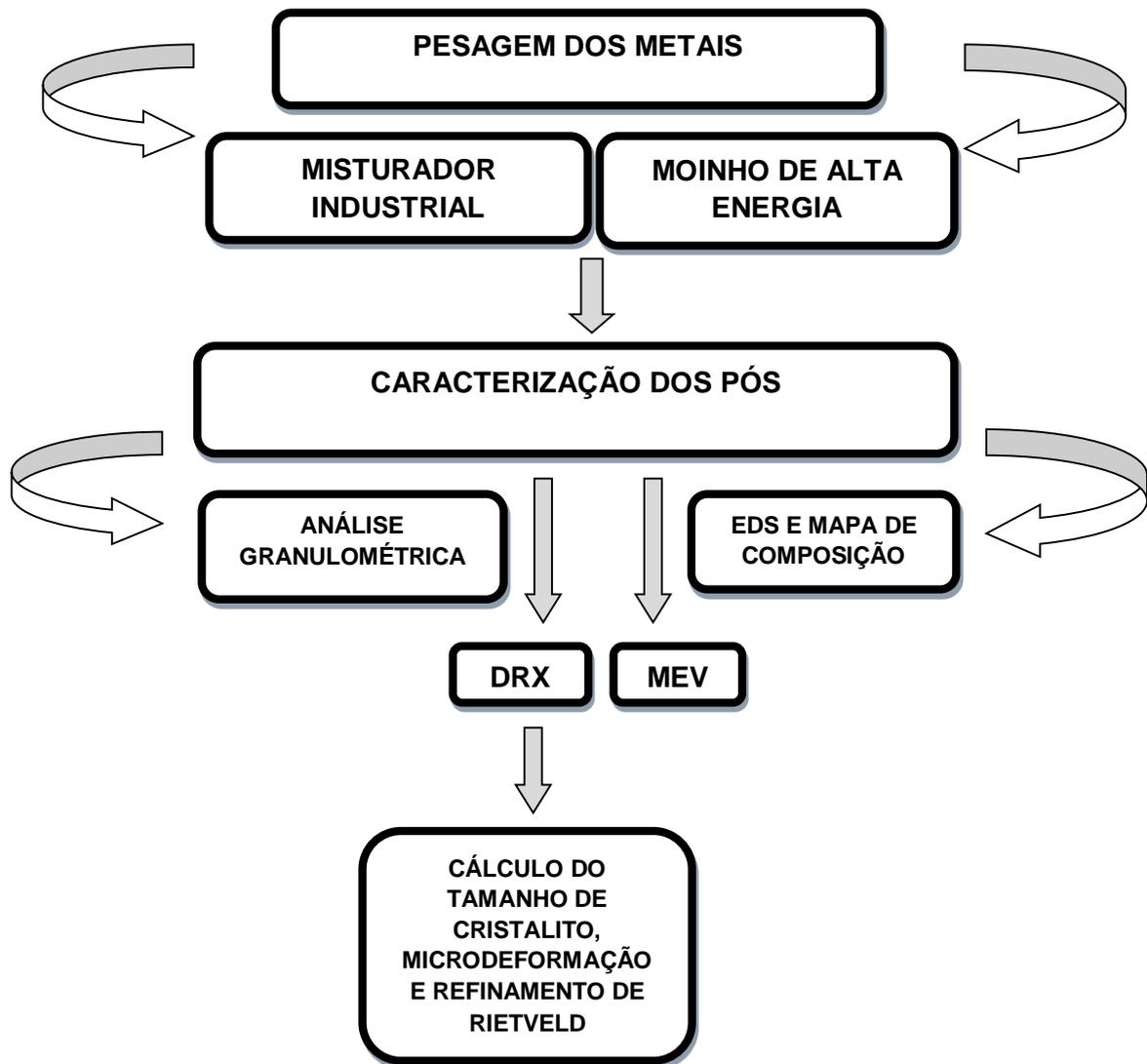


Figura 3.1: Fluxograma das atividades.

3.1 – Material utilizado

Foram utilizadas 3 composições diferentes (variando-se a quantidade de Fe e Nb, mantendo a proporção de 36%p Ni) para a realização do estudo de qual composição apresenta melhores características para ser utilizada posteriormente como matriz metálica em ferramentas diamantadas.

Também utilizou-se um meio de moagem líquido (ciclohexano) à mistura dos pós com o intuito de inibir a oxidação dos pós durante as moagens.

A Tabela 3.1 apresenta as composições utilizadas e os fornecedores dos pós metálicos e do solvente utilizados.

Tabela 3.1: Informações sobre o material utilizado como matéria-prima neste trabalho.

MATERIAL UTILIZADO										
COMPOSIÇÕES	METAIS	SITUAÇÃO	FORNECEDOR	QUANTIDADE (%p)	MEIO DE MOAGEM	FORNECEDOR				
Composição 1	Fe	Atomizado	Metalpó	59	Ciclo-hexano P.A (C ₆ H ₁₂)	VETEC				
	Ni			36						
	Nb	HDH	EEL/USP	5						
Composição 2	Fe	Atomizado	Metalpó	54			Ciclo-hexano P.A (C ₆ H ₁₂)	VETEC		
	Ni			36						
	Nb	HDH	EEL/USP	10						
Composição 3	Fe	Atomizado	Metalpó	49					Ciclo-hexano P.A (C ₆ H ₁₂)	VETEC
	Ni			36						
	Nb	HDH	EEL/USP	15						

3.2 – Pesagem dos pós

Os metais utilizados, na forma de pó, foram pesados em uma balança de resolução 0,000g (Marte - modelo AL500) no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) que se encontra na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

3.3 – Misturador industrial

A mistura convencional foi realizada, nas 3 composições de misturas, em misturador cônico industrial para metais e diamantes, fabricado pela Pyramid, durante o tempo de 20 minutos, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Cabe ressaltar, que neste tipo de misturador não ocorre nenhum tipo de moagem dos pós. Este tipo de mistura foi realizado para fins de comparação com os pós que sofreram o processo de MAE.

3.4 – Moinho de alta energia

A homogeneização e reações mecano-químicas dos pós metálicos, nas 3 composições existentes, foi realizada dentro de um moinho de alta energia do tipo vibratório, com rotação fixa em 1500 rpm – MODELO SPEX 8000. A relação bolas ($\emptyset = 5 \text{ mm}$)/mistura foi de 10:1, considerando que os pós e bolas preencheram aproximadamente 25% da jarra, com intuito de promover uma homogeneização adequada, sem o risco de qualquer tipo de contaminação, já que a jarra e bolas

são de aço Cr52000. Ao final de cada tempo de moagem antes de se iniciar um novo procedimento no MAE com a próxima amostra, as bolas e a jarra foram lavadas com álcool etílico, para a retirada do pó aderido em sua superfície. O procedimento de lavagem se repetiu até a completa retirada de todas as quantidades de pós que possam vir a interferir nas proporções das misturas seguintes. Os tempos de moagem foram de 1; 2,5; 5; 10 e 20 horas.

Para evitar um superaquecimento do equipamento e controlar a temperatura do processo, evitando que a temperatura interna do reservatório fique muito elevada, utilizou-se um cronômetro, sendo todo procedimento controlado em intervalos de 30 minutos de funcionamento, seguidos de intervalos de 10 minutos de descanso onde o moinho fica desligado para o resfriamento do reservatório. Todos estes parâmetros podem ser observados em Rodrigues (2006).

A Tabela 3.2 mostra todas as condições de moagem que foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.2: Condições de preparação das diferentes composições dos pós de Fe-Ni-Nb no MAE

Homogeneização e Reação Mecano-química dos pós por MAE		
Código de Identificação	Massa de cada composição de Fe-Ni-Nb (g)	Tempo de Moagem (h)
Batelada 1	5	1
Batelada 2		2,5
Batelada 3		5
Batelada 4		10
Batelada 5		20

3.5 –

Caracterização dos Pós-Processados

Realizou-se a caracterização dos pós-metálicos após o procedimento de MAE em termos da microanálise (análise química semi-quantitativa e difusão), análise granulométrica, tamanho de cristalito e microdeformação, análise das fases presentes e morfologia das partículas, conforme descrito a seguir.

3.5.1 – Análise Morfológica

A morfologia dos pós obtidos foi examinada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SSX-550, no CTGÁS/RN, sendo as imagens geradas a partir de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). O objetivo desta análise consiste no acompanhamento das mudanças morfológicas dos pós em diferentes tempos de moagem e o poder de difusão das partículas (microforjamento). Todas as análises foram acompanhadas via EDS.

3.5.2 – Microanálise

A análise química semi-quantitativa de todas as amostras de pós-móidos de Fe-Ni-Nb, foram caracterizadas do ponto de vista de suas composições químicas, com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico usado no item 3.5.1. Foi realizada a microanálise de linha e mapeamento por raios X – onde foi investigada a difusão entre os elementos.

3.5.3 – Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula e o tamanho médio de grão dos pós móidos de Fe-Ni-Nb, foram obtidos através da sedigrafia a laser - Modelo 920L, Cilas – na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, usando água como dispersante.

3.5.4 – Análise das Fases Presentes

O estudo da formação de fases foi realizado via difração de raios X (DRX) no difratômetro Shimadzu (modelo XRD700), operando com radiação monocromática de Cu-K α , filtro de Ni, sob ângulo 2θ de 20 a 120° com passo 0,02°/seg., instalado no LAMAV. As fases cristalinas foram identificadas pela comparação entre as intensidades e variação angular dos picos de difração com aqueles descritos nas fichas padrão ICDD.

Ainda foi realizada a técnica de refinamento de Rietveld (software Topas) nos difratogramas obtidos a fim de fazer ajustes nos mesmos, assim dando uma maior qualidade aos resultados. O método de Rietveld é uma técnica de refinamento da estrutura cristalina através do ajuste de todo o padrão de difração (Lala et al, 2016; Andrade, 2003).

3.5.5 – Tamanho médio de Cristalito

A partir dos resultados da análise de difração de raios X, é possível determinar o tamanho médio do cristalito. Esta informação é de grande valia, pois pode-se associar a formação de solução sólida na MAE através da diminuição do tamanho médio de cristalito e aumento da microdeformação. Para o cálculo do tamanho médio de cristalito, foi escolhido o método da largura (equação de Scherrer), por apresentar uma boa aproximação. A equação (3) apresenta a equação de Scherrer (Cullity, 1956; Monshi et al., 2012; Prem Kumar et al., 2017).

$$t = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \Theta}$$

(Equação 3)

Onde:

t é o tamanho médio do cristalito;

β é a largura da meia altura do pico de maior intensidade, em radianos;

λ é o comprimento de onda do elemento que gerou a emissão da radiação;

0,9 é a constante de proporcionalidade (k);

θ é o ângulo onde ocorreu o pico de maior intensidade, em radianos.

3.5.6 – Microdeformação

As deformações angulares da rede cristalina, para os 6 tempos de moagem foram calculadas pela fórmula representada pela equação 4 (Nekouei et al, 2017; Maia, 2005 apud Delhes et al, 1982).

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4} \cot \theta$$

(Equação 4)

Onde:

ε = microdeformação;

$\beta_G = \beta$ = largura da meia altura do pico de maior intensidade, em radianos;

θ é o ângulo onde ocorreu o pico de maior intensidade, em radianos;

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Morfologia

Através do MEV pode-se observar que a morfologia, para todas as composições com o aumento do tempo de moagem, apresentou-se com variação no

tamanho de partícula, forma irregular, achatada e com aglomeração (devido ao fato dos pós serem partículas finas que apresentam uma alta energia superficial, assim tendendo a se aglomerarem). A morfologia dessas partículas é explicada devido a alta deformação plástica, fratura e micro soldagem das partículas, onde muitas nanopartículas foram soldadas à superfície de partícula com tamanho micron e toda a partícula consiste em camadas micro soldadas altamente deformadas.

Em todas as composições, a partir de 5h de moagem, as partículas aumentaram de tamanho, o que pode ser explicado pelo processo de micro soldagem e a formação de solução sólida extensiva de Fe-Ni-Nb . Ainda verificou-se que as amostras com maiores quantidades de Nb (Fe-36Ni-15Nb) apresentaram maior tamanho quando comparadas com as demais concentrações, especialmente se expostas a moagem superior a 5h. Isto pode ser atribuído a uma maior formação de solução sólida e também a característica de super plasticidade do Nb, onde as partículas aguentam mais deformação e fraturam menos (Younes et al, 2017; Chen et al, 2017; Raanaei et al, 2016; Rane et al, 2003).

Nas micrografias de 5% e 10% de Nb (Figuras 4.1 e 4.2) é possível observar que com 20 min. (letra a)) as partículas se apresentam de forma aglomerada devido a alta energia superficial; com 1h de moagem (letra b)) há a quebra de algumas partículas, achatamento de outras e ainda tem-se partículas que não foram deformadas; com 2.5h de moagem (letra c)) tem-se a continuação do processo de quebra (para diminuição da energia superficial das partículas que sofreram encruamento anteriormente) e achatamento das partículas; com 5h de moagem (letra d)) já pode-se observar que além da quebra das partículas há também o processo de micro-soldagem; com 10h de moagem (letra e)) há o achatamento (devido a recuperação dinâmica que proporciona o material a deformar novamente) e quebra das partículas; com 20h de moagem ocorre o processo de resoldagem das partículas.

Já nas micrografias referentes a 15% de Nb (Figura 4.3) o desenvolvimento da morfologia com o aumento do tempo de moagem se apresenta diferente em relação as outras composições, isto é explicado pela característica de superplasticidade do Nb, onde o aumento da quantidade de Nb foi suficiente para modificar totalmente o comportamento durante a moagem e conseqüentemente a morfologia da liga. Nesta composição é possível observar que com 20 min. (letra a)) as partículas se

apresentam de forma aglomerada (como nas composições anteriores); porém com 1h de moagem (letra b)) há o achatamento de todas as partículas (provando que o aumento do Nb induz ao achatamento por causa da sua super-plasticidade); com 2.5h de moagem (letra c)) há a quebra (para diminuição da energia superficial das partículas que sofreram encruamento anteriormente) e deformação das partículas; com 5h de moagem (letra d)) há achatamento e encruamento das partículas; com 10h de moagem (letra e)) pode-se observar a micro-soldagem das partículas; com 20h de moagem ocorre o processo de quebra e micro-soldagem das partículas.

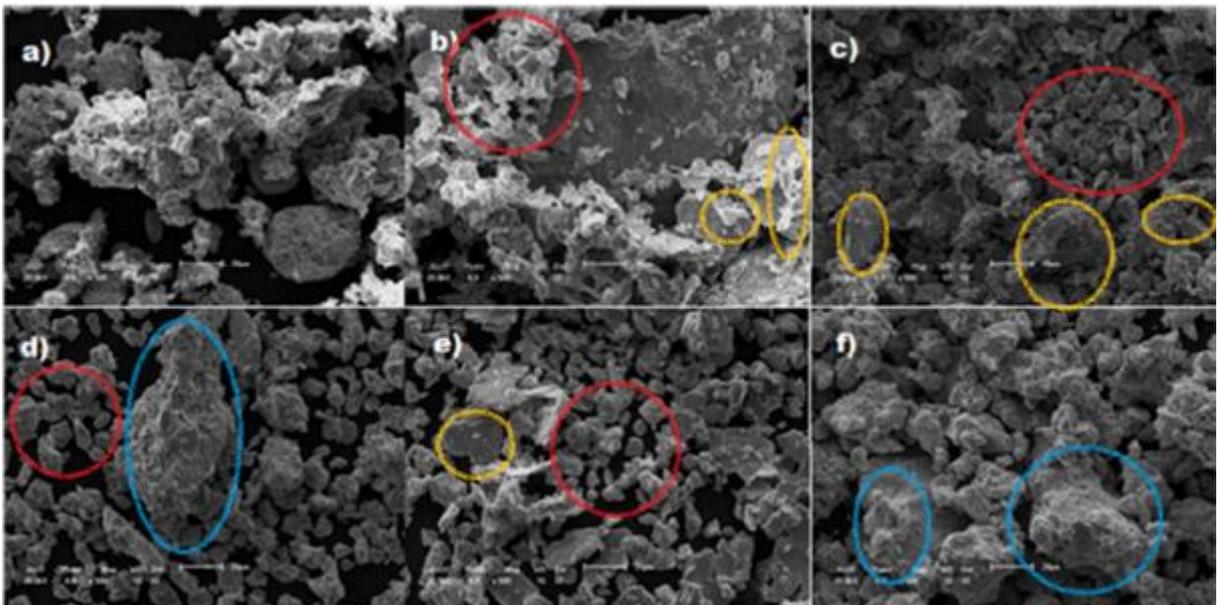


Figura 4.1: Micrografias com 500X de aumento para 5% Nb: (a) 20 minutos, (b) 1 hora, (c) 2.5 horas, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas. Onde os círculos vermelhos, amarelos e azuis representam respectivamente quebra, achatamento e micro soldagem a frio.

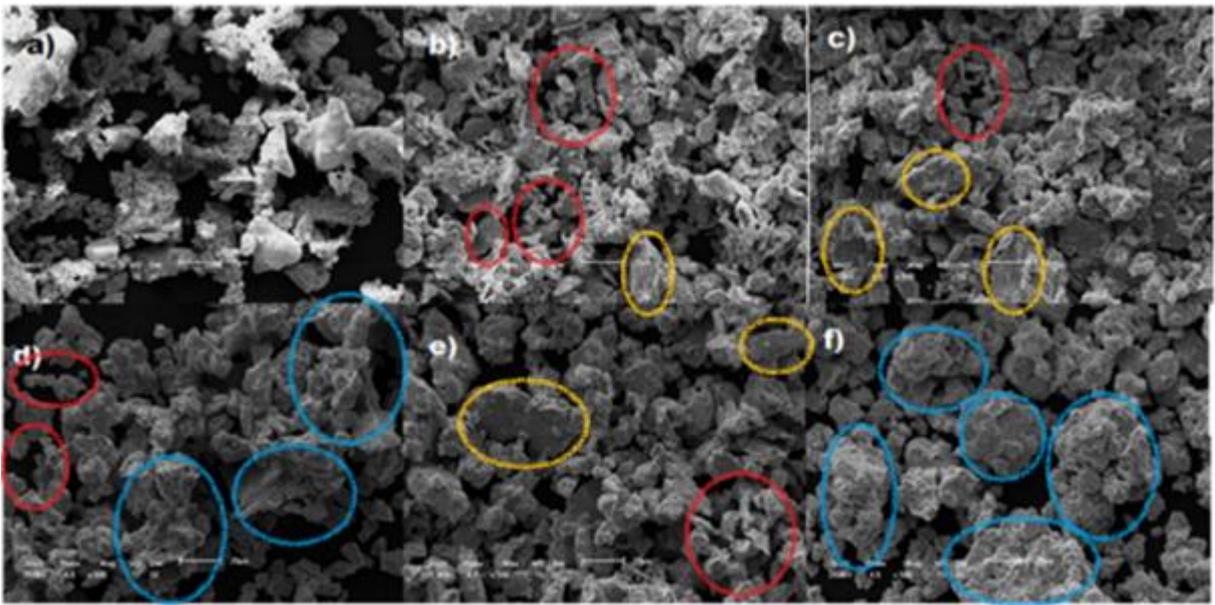


Figura 4.2: Micrografias com 500X de aumento para 10% Nb: (a) 20 minutos, (b) 1 hora, (c) 2.5 horas, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas. Onde os círculos vermelhos, amarelos e azuis representam respectivamente quebra, achatamento e micro soldagem a frio.

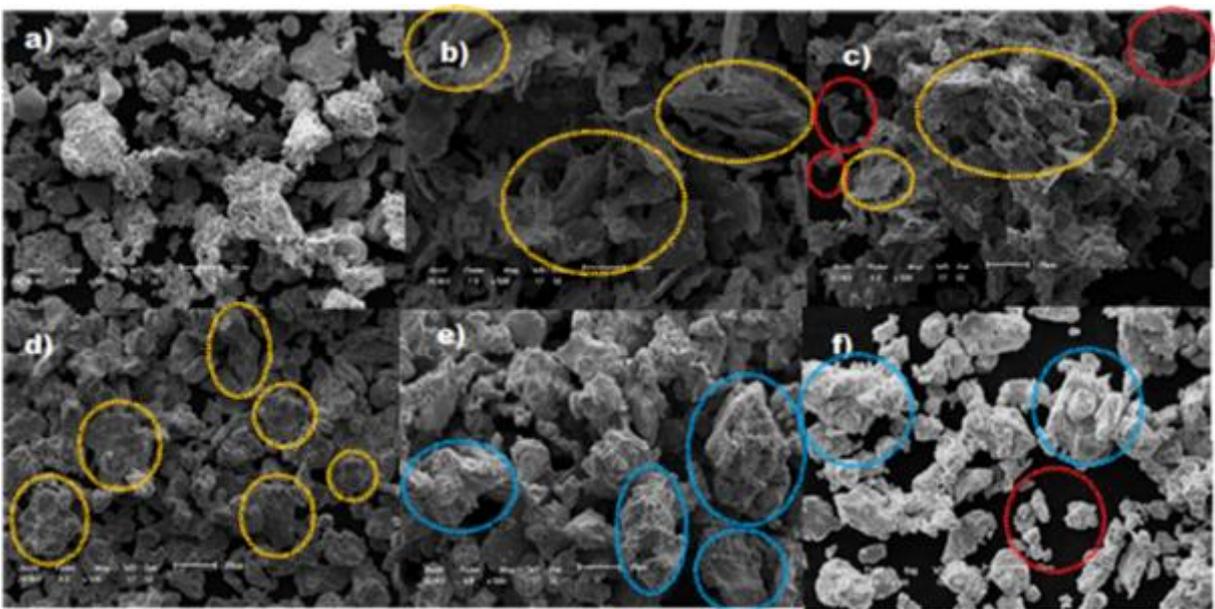


Figura 4.3: Micrografias com 500X de aumento para 15% Nb: (a) 20 minutos, (b) 1 hora, (c) 2.5 horas, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas. Onde os círculos vermelhos, amarelos e azuis representam respectivamente quebra, achatamento e micro soldagem a frio.

4.2 - Mapas de Composição e EDS de Linha

Nas Figuras 4.4 até 4.21 é possível observar que os espectros EDS das partículas finas revelam que elas consistem principalmente de Fe, Ni, Nb e os mapas de distribuição elementar revelam que Fe, Ni e Nb começam a ficar uniformemente distribuídos a partir de 5h de MAE.

Ainda é possível perceber que nos EDS, a partir de 5h de moagem, os picos dos elementos apresentam uma forma bem definida e uniforme entre si, evidenciando a correlação existente entre os elementos e possivelmente devido ao fato da presença da solução sólida extensiva onde apresentam uma uniformidade química. Assim quando o pico de um deles aumenta os picos pertencentes aos demais elementos apresentam a mesma tendência (o mesmo ocorre quando há diminuição do cps dos picos).

De acordo com os mapas de composição, observa-se claramente que a partir de 10 horas de moagem há a presença da solução sólida extensiva dos três elementos (Fe-Ni-Nb), pois há uma uniformidade química entre os elementos sem ser possível distingui-los com exatidão, sendo um forte indicativo de formação de solução sólida extensiva, o que está de acordo com os resultados da morfologia apresentados anteriormente.

Os resultados tanto de mapa de composição como de EDS são compatíveis com os trabalho de Younes e colaboradores (2017) e de Li e colaboradores (2018) onde foi produzido liga de Fe-Ni-Cu com 10h de MAE e liga de SiBCN com 40h de MAE, respectivamente.

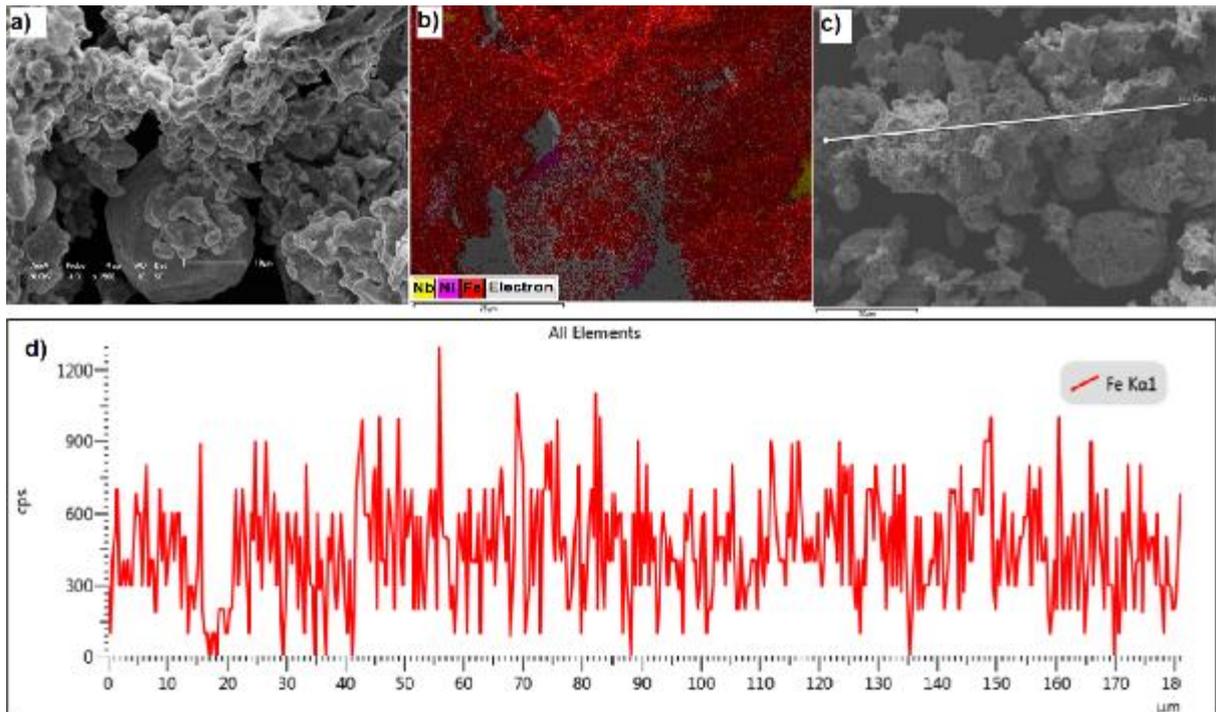


Figura 4.4: Fotos relacionadas à mistura mecânica durante 20 min. para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

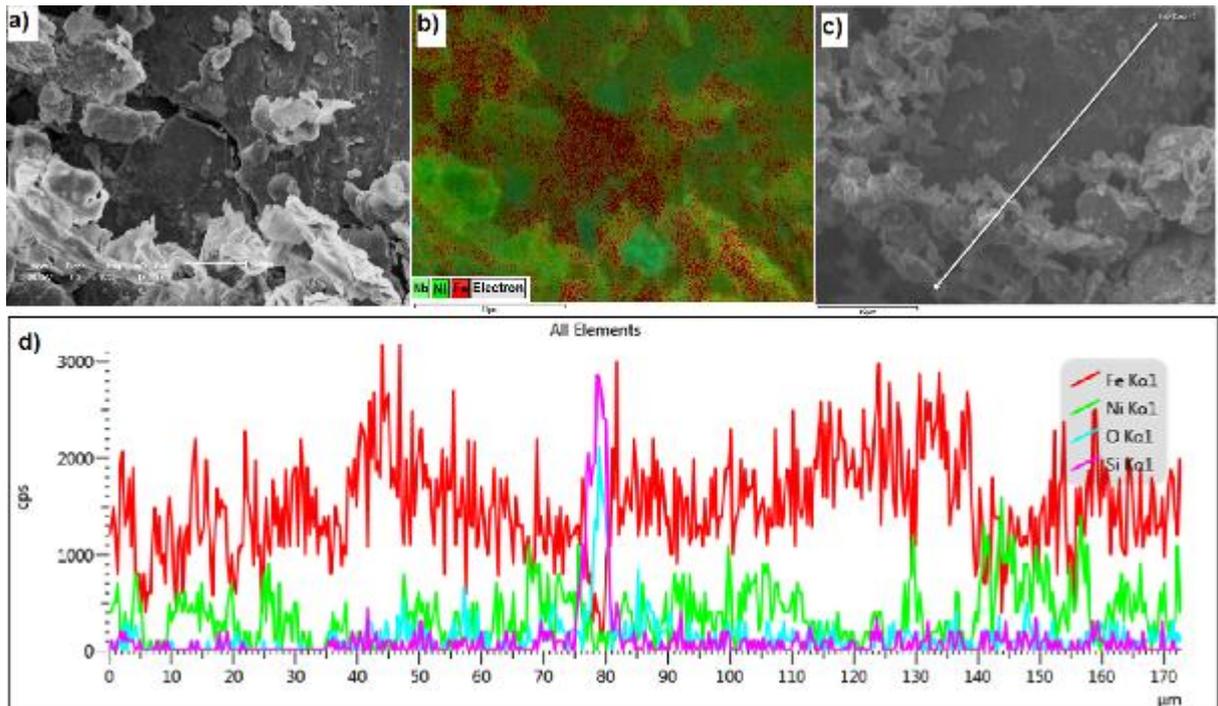


Figura 4.5: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

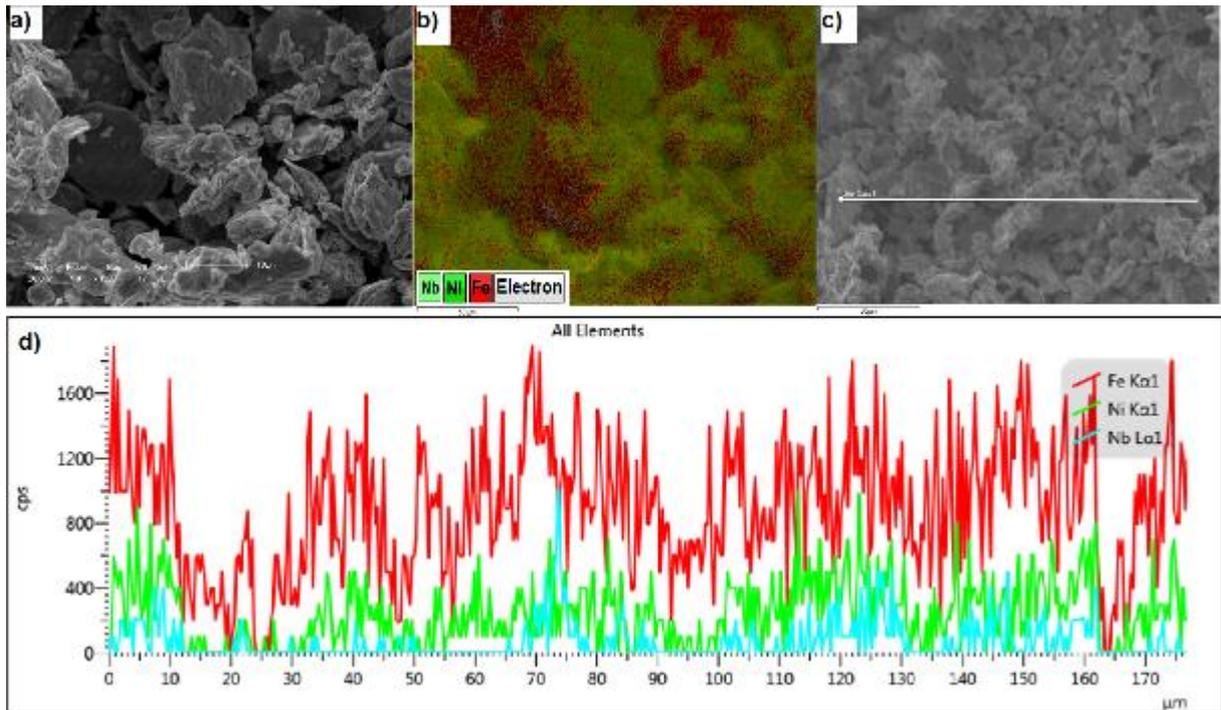


Figura 4.6: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

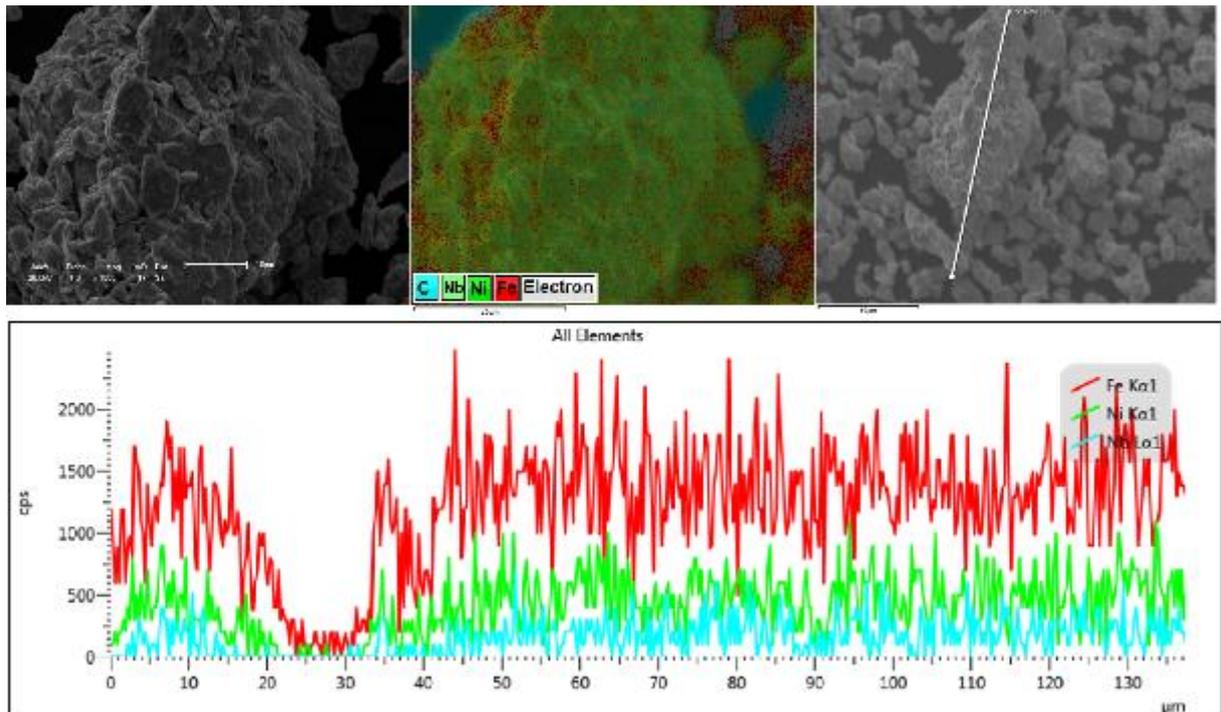


Figura 4.7: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

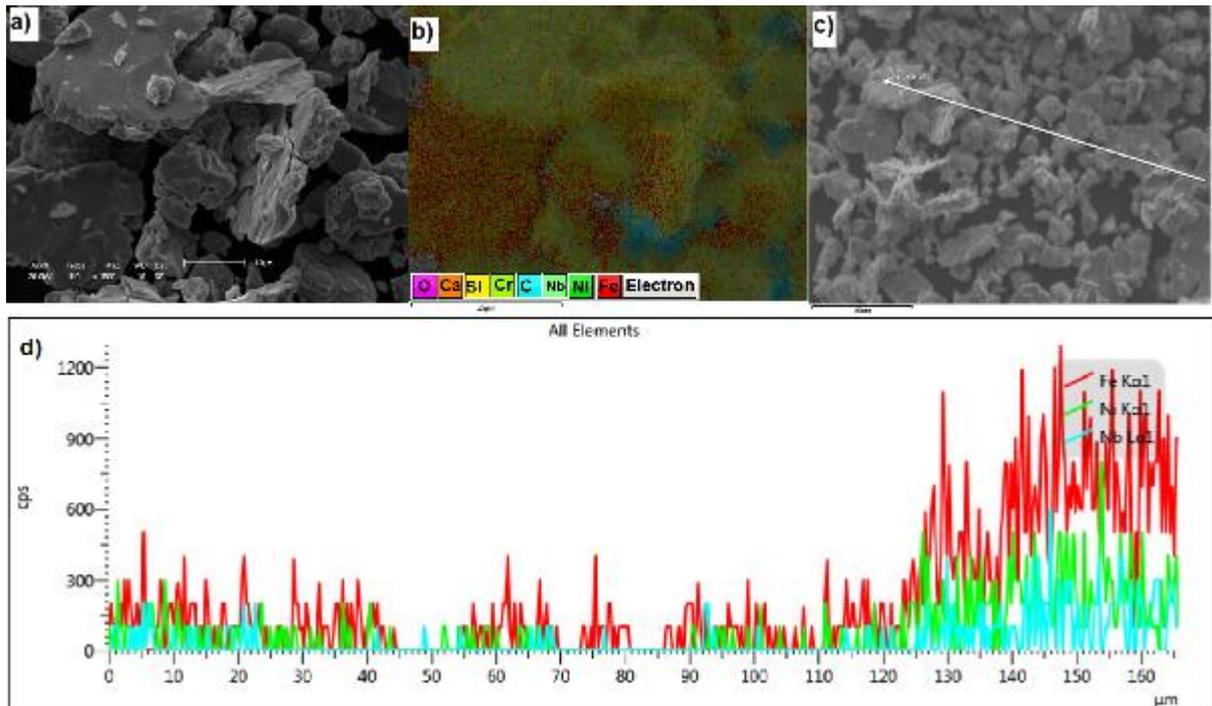


Figura 4.8: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

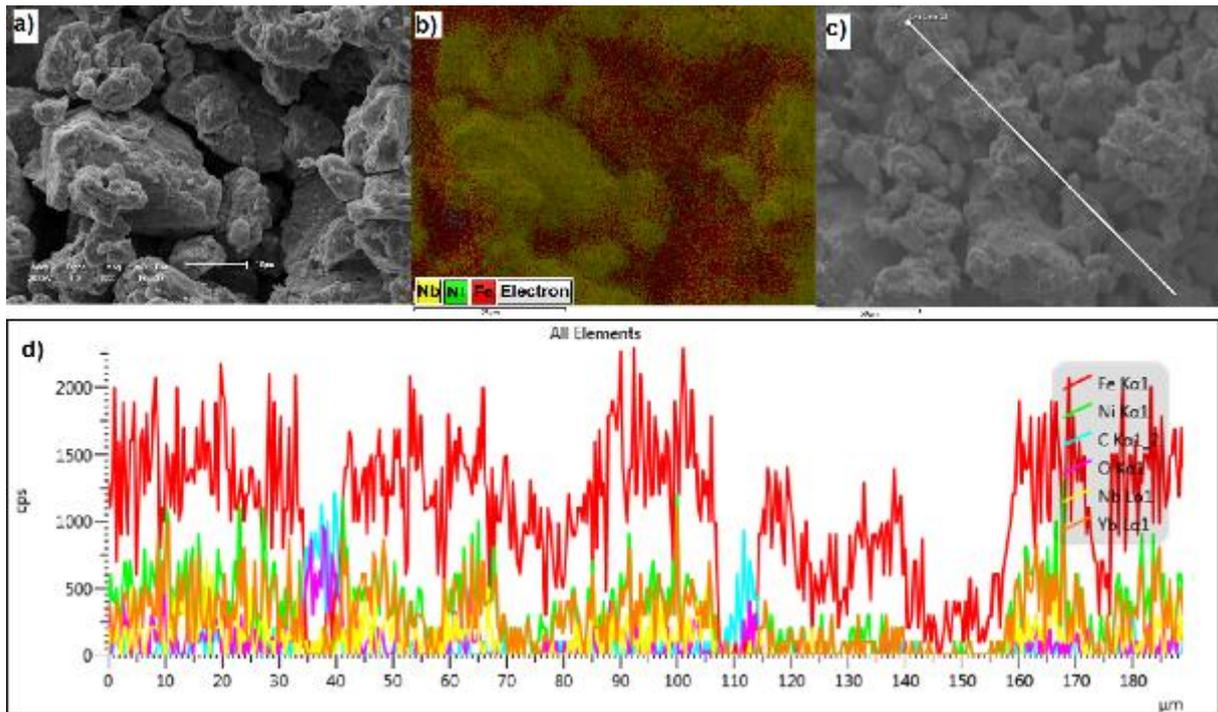


Figura 4.9: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para a composição Fe-36% Ni-5% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

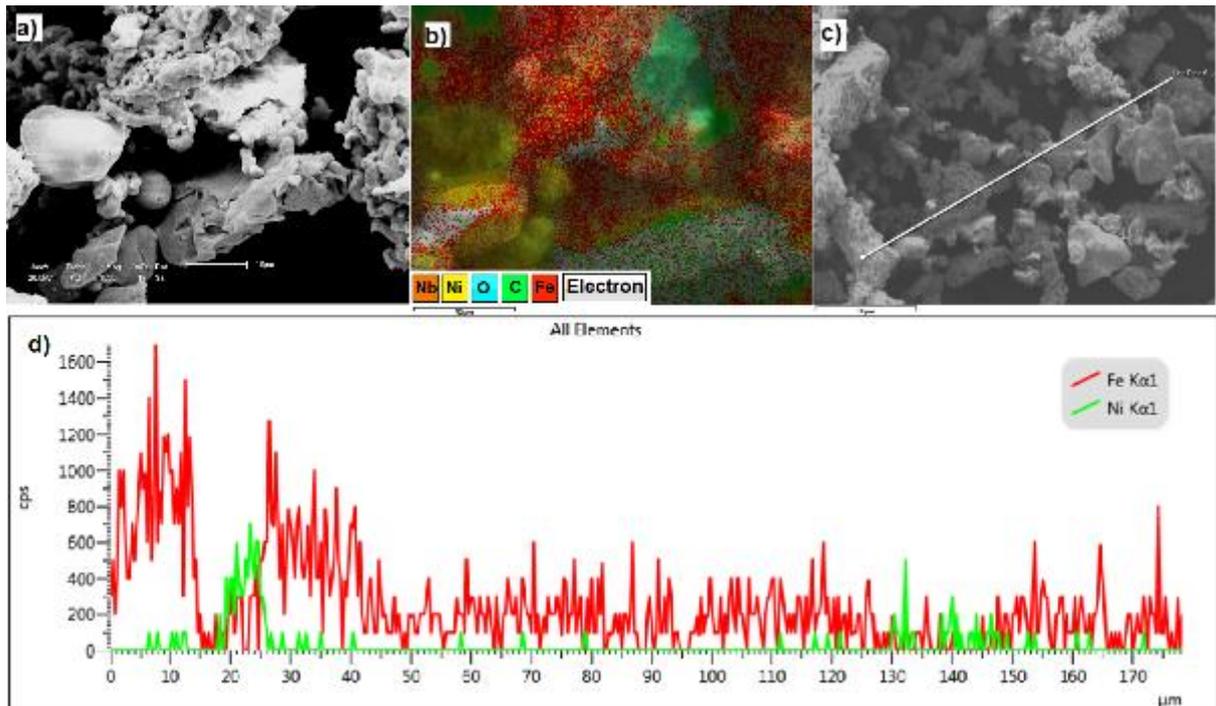


Figura 4.10: Fotos relacionadas à Mistura mecânica durante 20 min. para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

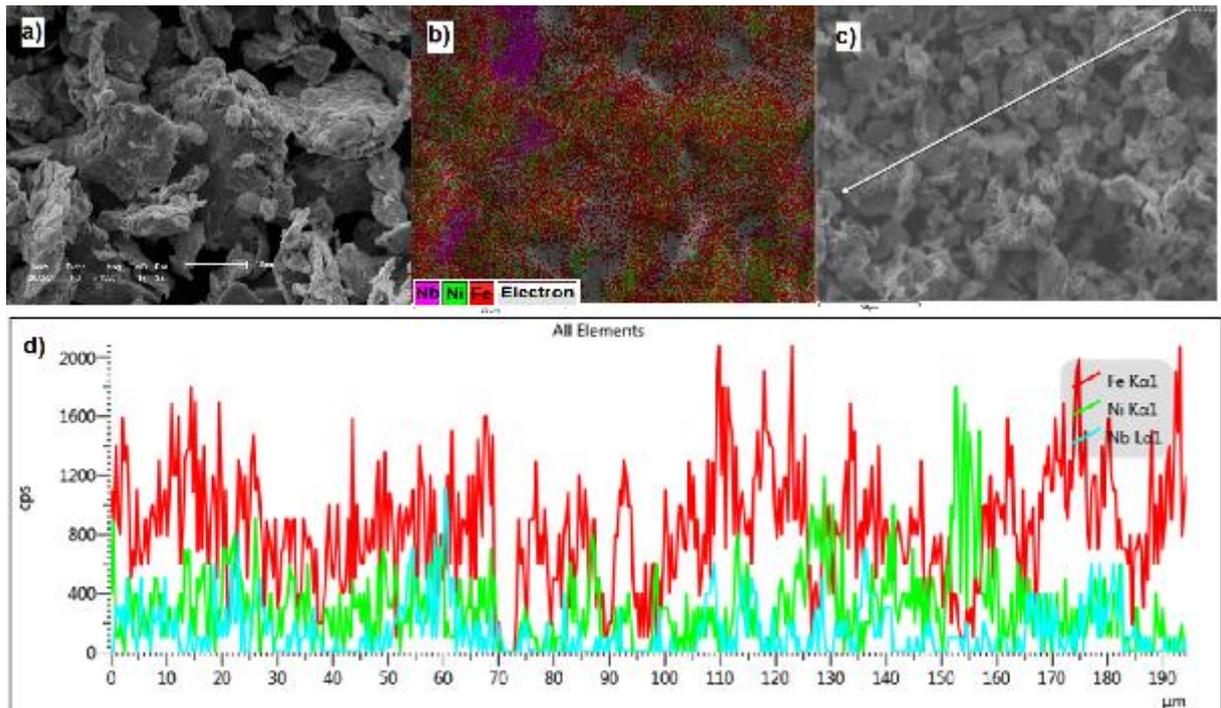


Figura 4.11: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

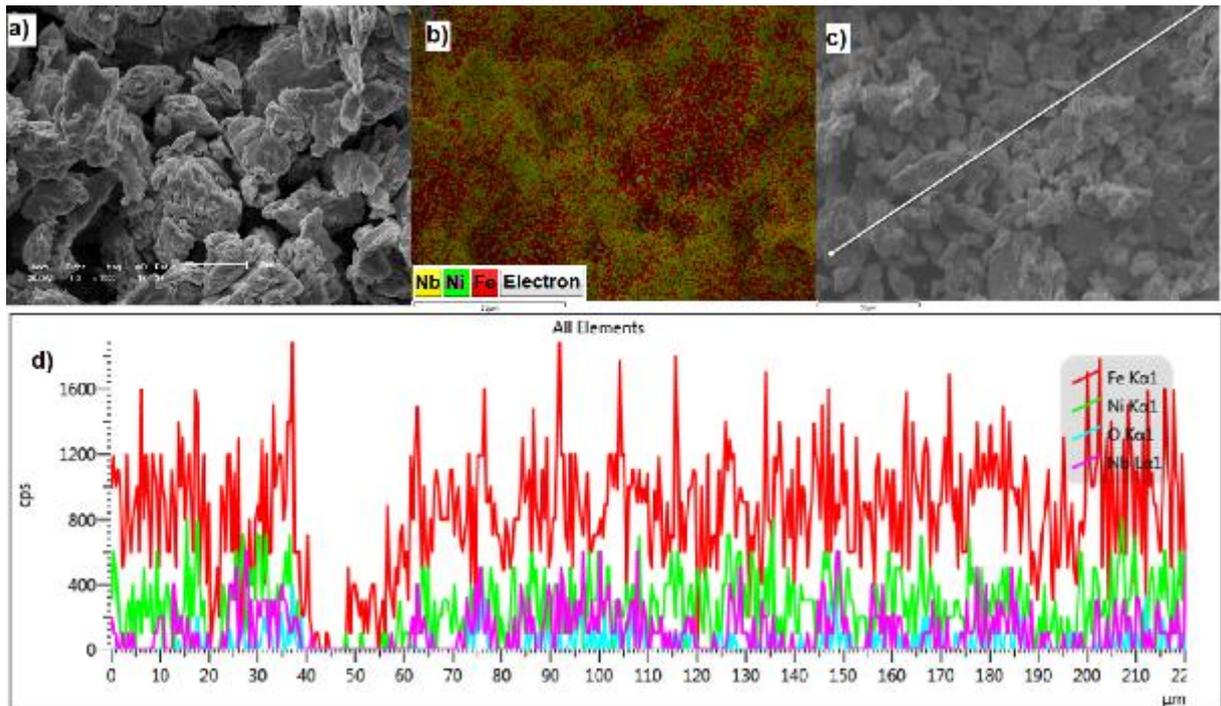


Figura 4.12: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

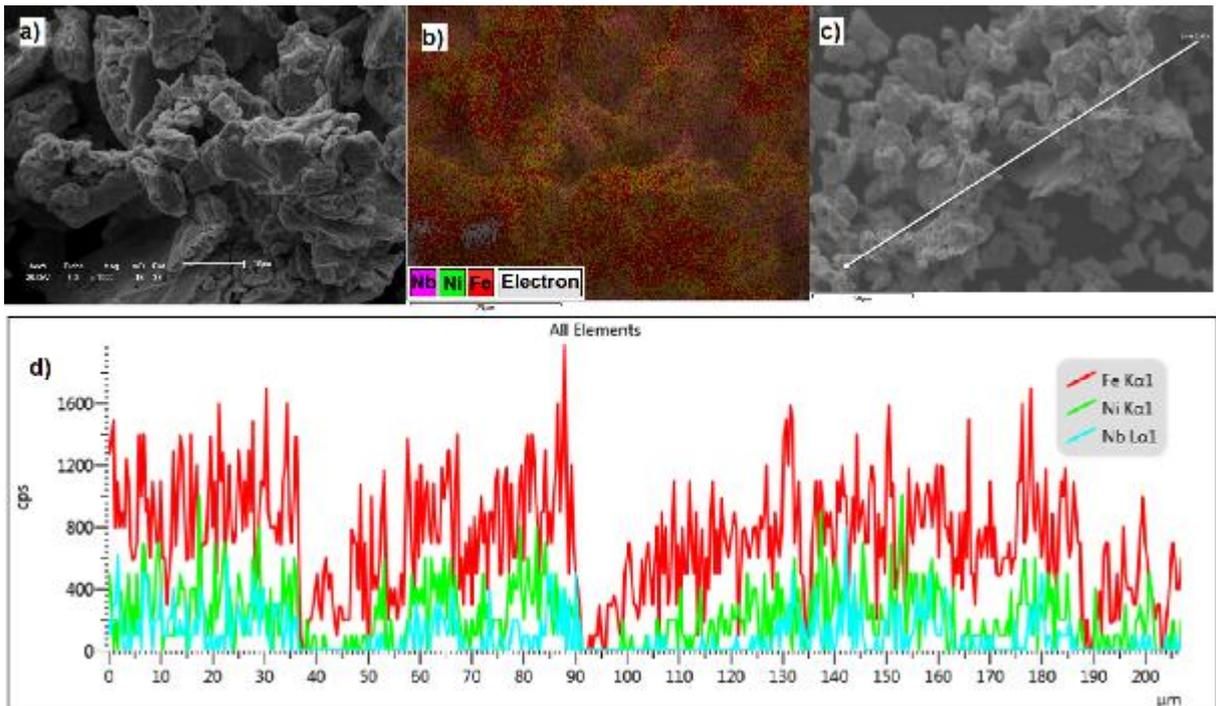


Figura 4.13: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

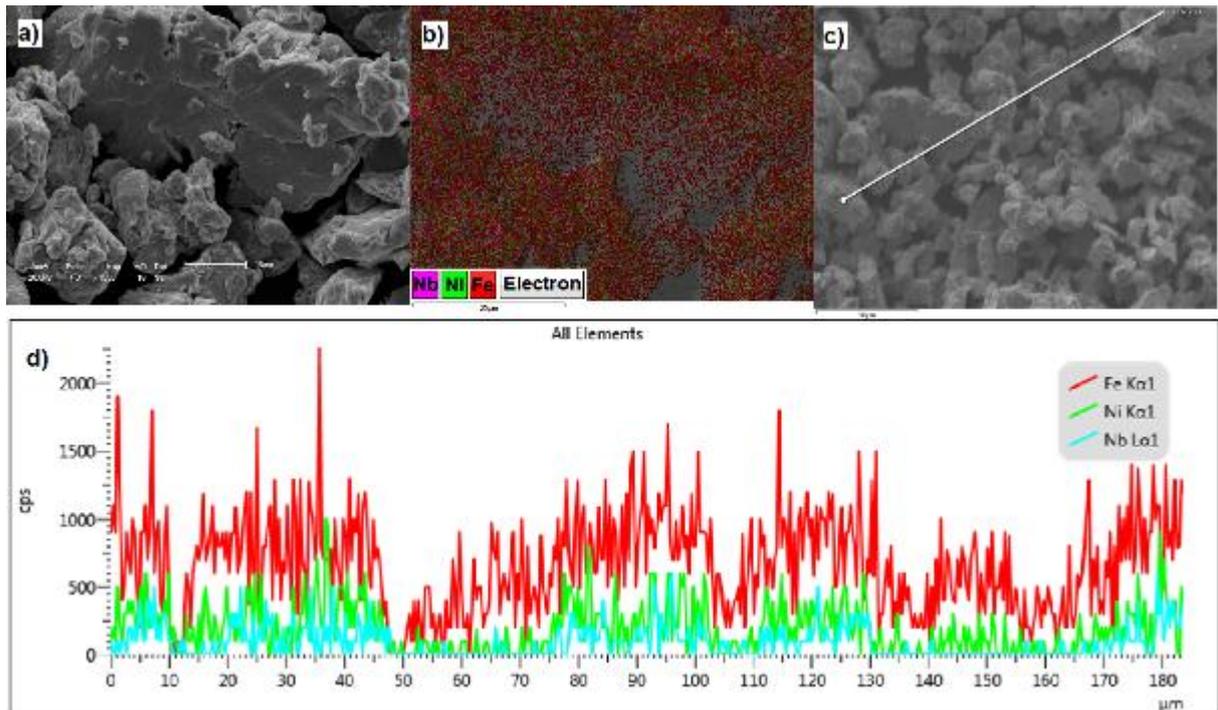


Figura 4.14: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

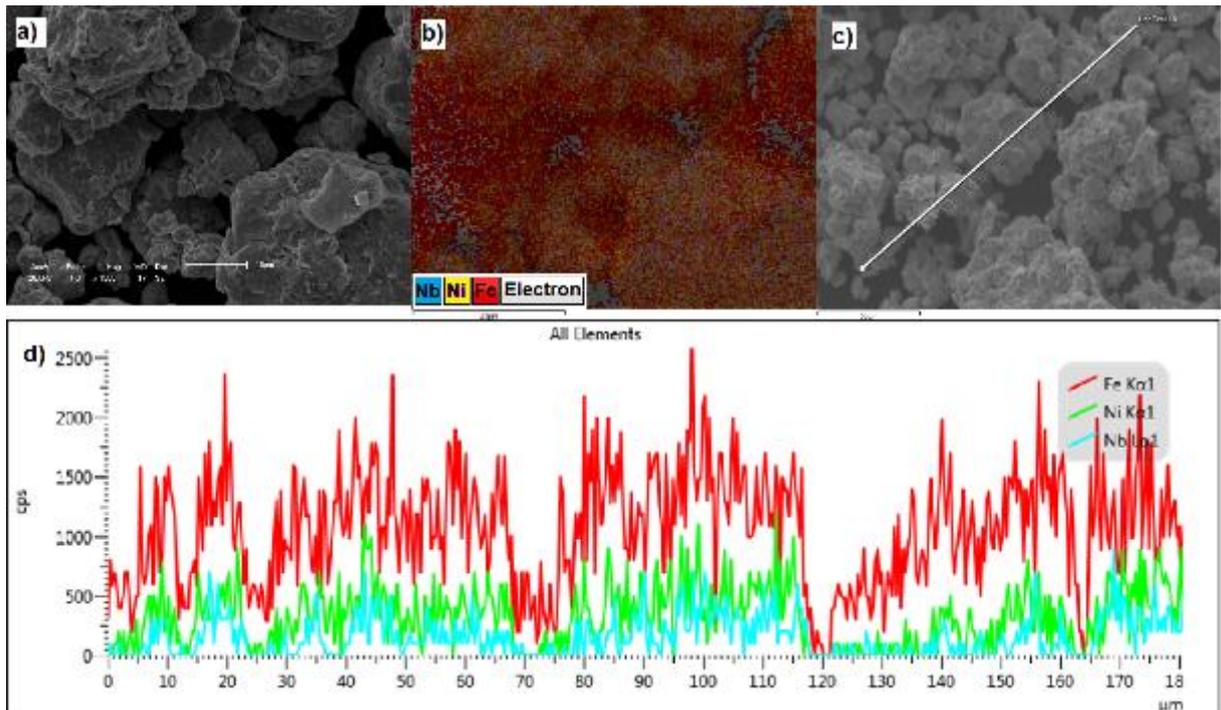


Figura 4.15: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para a composição Fe-36% Ni-10% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes para a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura c).

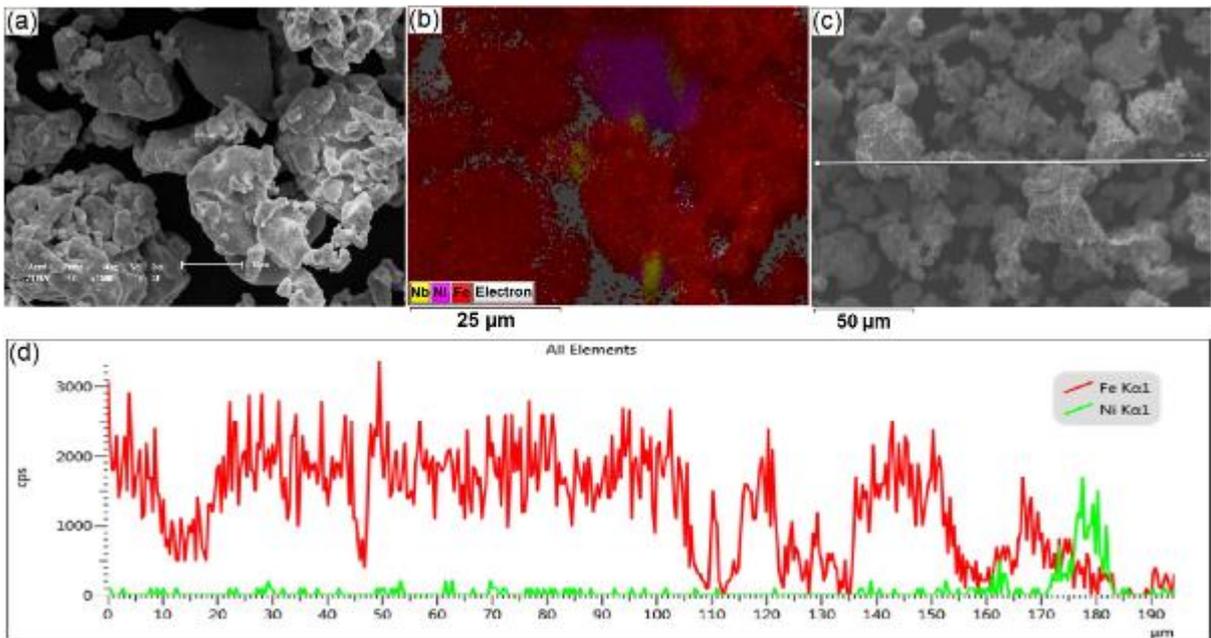


Figura 4.16: Fotos relacionadas à mistura mecânica durante 20 min. para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d), espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

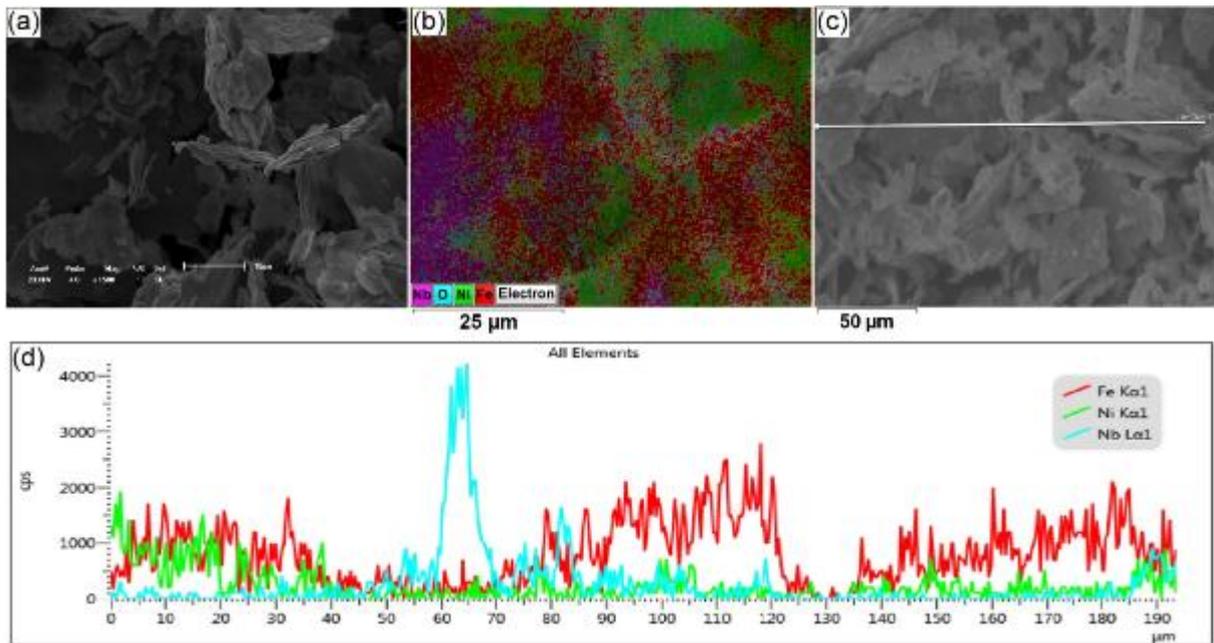


Figura 4.17: Fotos relacionadas à MAE durante 1 hora para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

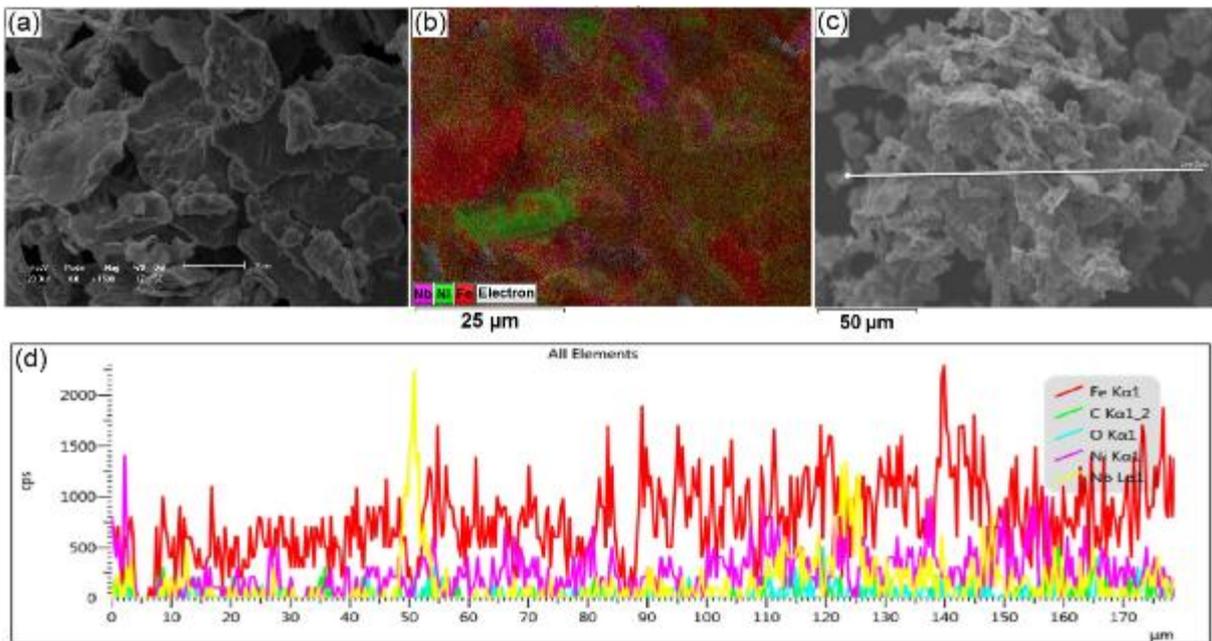


Figura 4.18: Fotos relacionadas à MAE durante 2,5 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

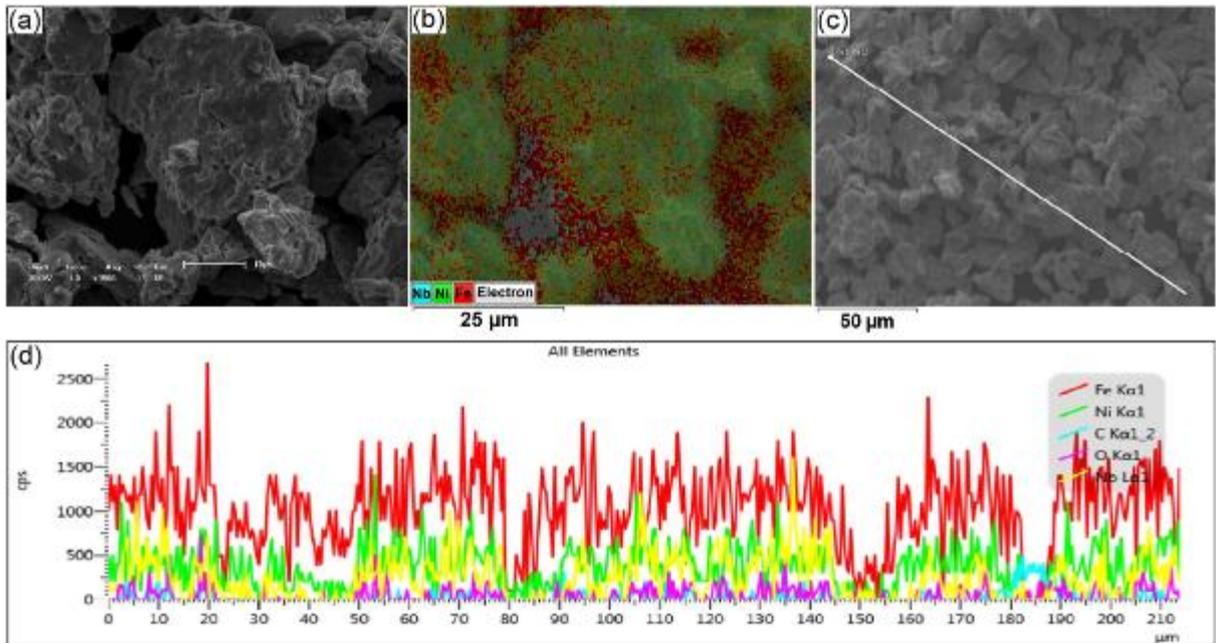


Figura 4.19: Fotos relacionadas à MAE durante 5 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

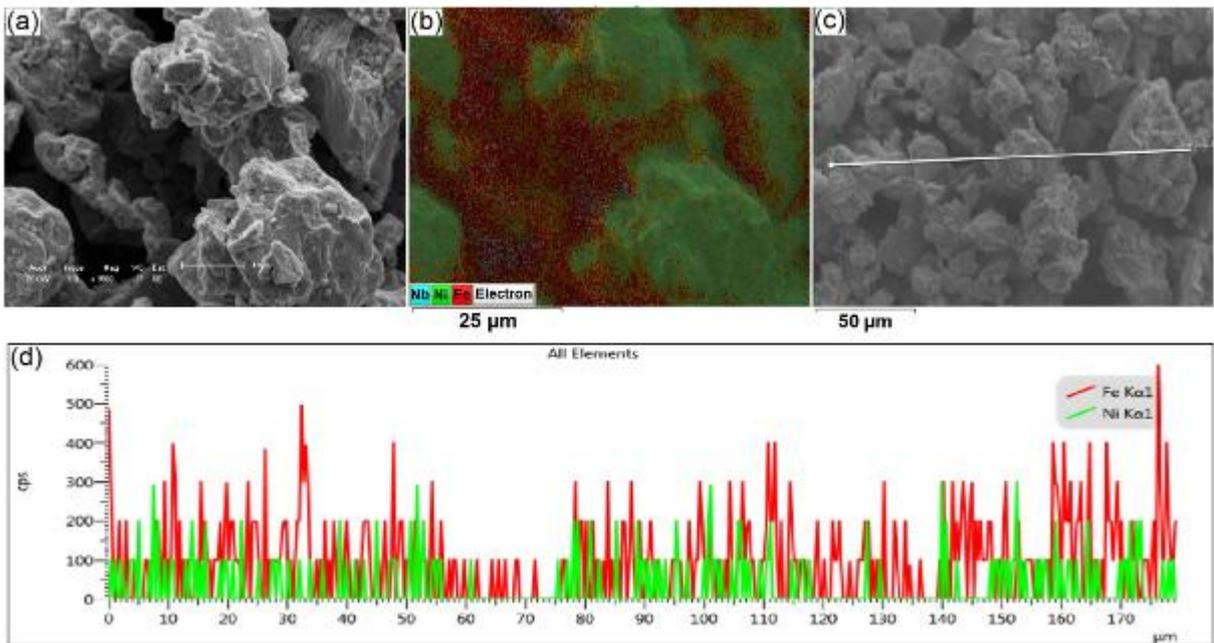


Figura 4.20: Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

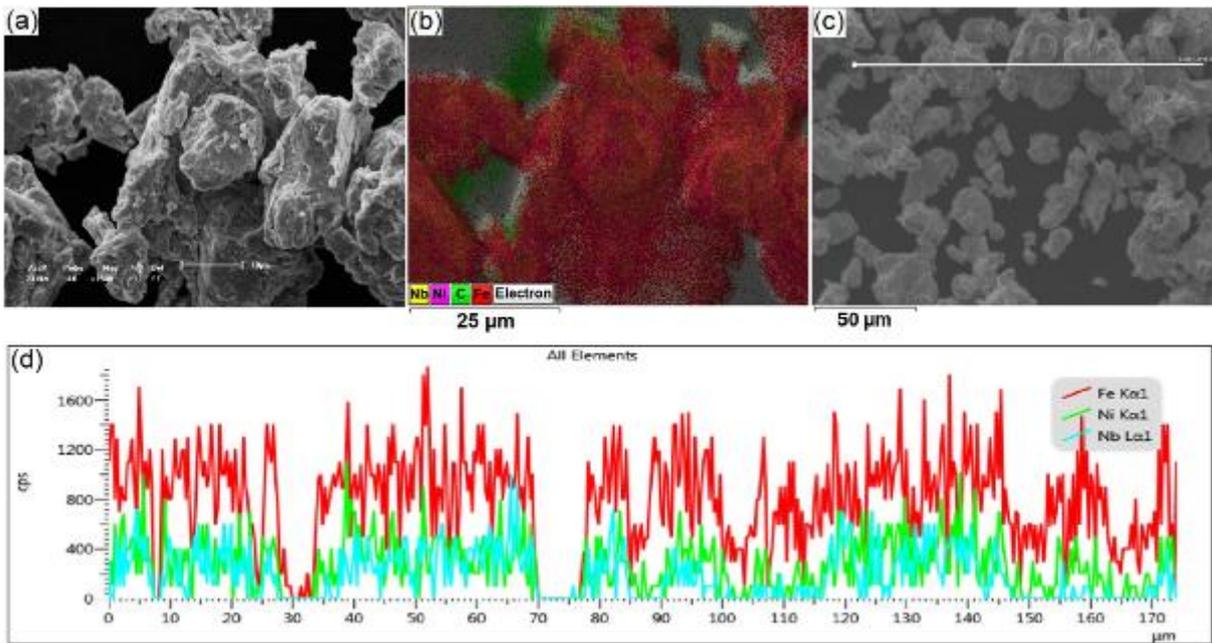


Figura 4.21: Fotos relacionadas à MAE durante 20 horas para composição Fe-36% Ni-15% Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos com 1500x de aumento, (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a), (c) micrografia, com 500x de aumento, usada para executar a linha EDS (d) espectro do EDS de linha referente a Figura (c).

4.3 – Análise do tamanho de Partícula

No desenvolvimento do tamanho médio de partícula durante a MAE para 5% Nb (Figura 4.22(a)) é possível observar primeiramente a diminuição do tamanho médio de grão devido à quebra das ligações de van der Waals, posteriormente há o aumento do tamanho das partículas por causa do encruamento, alongamento e achatamento de grãos (conforme mostra a Figura 4.1 b). Em 2,5h o aumento do tamanho de partícula é devido a continuação do achatamento das partículas, o que está totalmente de acordo com a morfologia mostrada na Figura 4.1c). A diminuição do tamanho de partículas que se dá após 2,5h é explicada pela quebra das partículas como processo de diminuição de energia superficial dos grãos que sofreram encruamento anteriormente. A partir de 5h observa-se um leve aumento do tamanho das partículas devido a micro-soldagem (morfologia da Figura 4.1 d)) e ao início da formação de solução sólida que se apresenta totalmente formada em 10h de moagem, não tendo muita modificação no tamanho médio de partículas a partir desse tempo.

Já na Figura 4.22(b) mostra o desenvolvimento do tamanho médio de partícula durante a MAE para 10%Nb. No intervalo entre 1 e 2,5h há a diminuição do tamanho das partículas, o que se difere da Figura anterior, isto é explicado pelo processo de achatamento e quebra das partículas mostrado na Figura 4.2c). O posterior aumento do tamanho médio de grão é devido a micro soldagem (morfologia mostrada na Figura 4.2 d)) e início da formação de solução sólida das partículas. Em 10h de moagem verifica-se a formação de solução sólida extensiva, não tendo maiores mudanças do tamanho de grão até 20h.

A Figura 4.22(c) mostra um comportamento totalmente diferente em comparação as Figuras anteriores, o que é explicado pela super plasticidade do Nb e pela maior adição do mesmo (15%), que permite que a liga suporte uma maior deformação até encruar (Oliveira, 2010). Em 1h de moagem há o aumento do tamanho médio de partícula, isto é devido ao achatamento de todas as partículas, mostrada na Figura 4.3b), por causa do aumento da capacidade de encruar e também porque a maior quantidade de Nb permite que o mesmo aglutine as partículas. Em 2,5h há a fratura das mesmas como forma de diminuição de energia superficial (conforme mostra a morfologia da Figura 4.3c)) e após o tempo de 2,5h de moagem observa-se novamente o aumento do tamanho médio de partícula devido a micro soldagem e início da formação da solução sólida que se dá por completa em 10h.

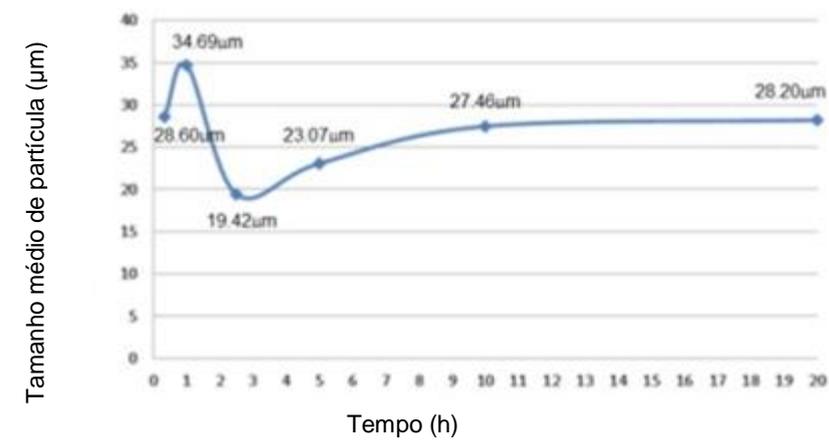
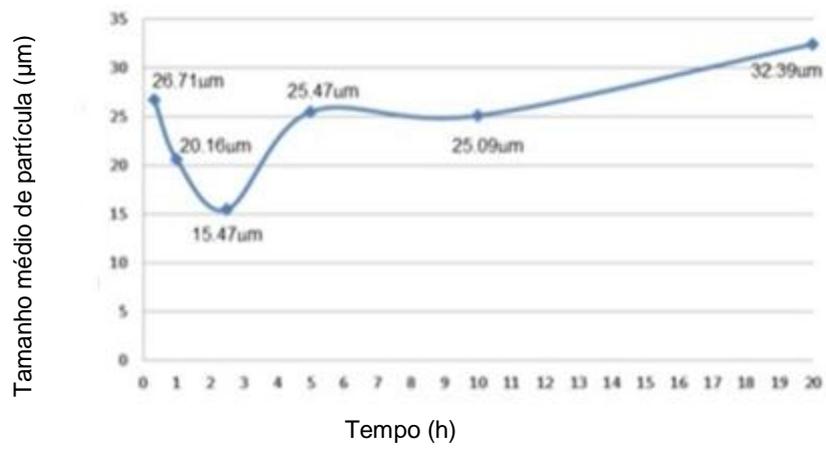
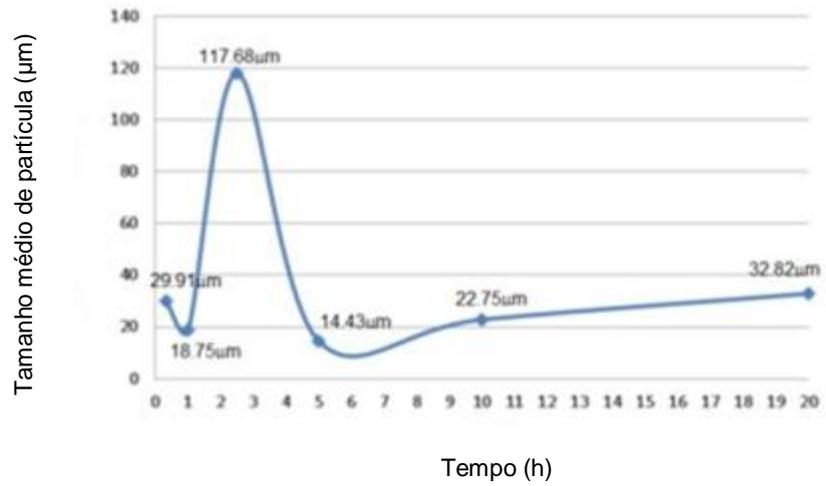


Figura 4.22: Tamanho médio de partícula com os tempos de moagem para as composições de Nb em (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%

4.4 – Análise de Raios X e Refinamento de Rietveld

Os padrões de DRX registrados para as misturas de pós Fe-36%Ni-(5-10-15%)Nb tratadas na MAE em diferentes tempos de moagem foram examinados para analisar as características da formação de solução sólida durante o processo de moagem.

A Figura 4.23 mostra que o padrão de DRX da mistura mecânica (20 min.) contém picos de difração de Fe, Ni e Nb. Já o padrão de DRX da mistura preparada por MAE no tempo de 1 hora mostra o alargamento dos picos indicando que houve o refinamento dos grãos. O pequeno deslocamento dos picos de Fe para novas posições angulares de Bragg, e a redução significativa da intensidade dos picos de Ni e Nb demonstra que houve a dissolução de Ni e Nb no Fe. Com o aumento do tempo de moagem houve o desaparecimento dos picos tanto de Ni quanto de Nb, indicando que esses elementos foram completamente dissolvidos no Fe, assim formando a solução sólida Fe-Ni-Nb (Nekouei et al, 2017; Loginov et al, 2017; Lala et al, 2016; Younes et al, 2017; Li et al, 2018). Vale ressaltar que não foi encontrado a ficha de padrão ICDD referente a fase Fe-Ni-Nb, a não existência desta ficha pode ser explicada pelo ineditismo da mesma.

Para a maior composição de Nb (15%) e maior tempo de moagem (20h) (Figura 4.25), foi possível observar a formação da fase quimicamente ordenada Ni_3Fe , mostrada na Figura 2.1. A Figura 4.26 mostra a formação de 2 picos referentes as fases Fe-Ni-Nb e Ni_3Fe no difratograma da liga Fe-36% Ni-15% Nb tratada por 20h na MAE.

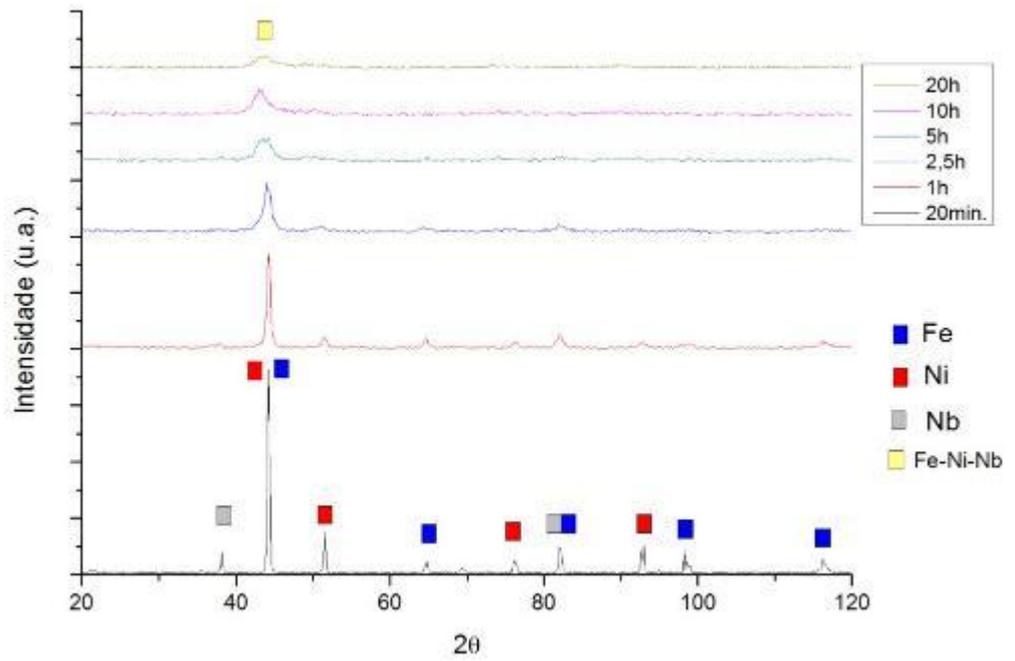


Figura 4.23: Difratomogramas em diferentes tempos de moagem para 5%p Nb.

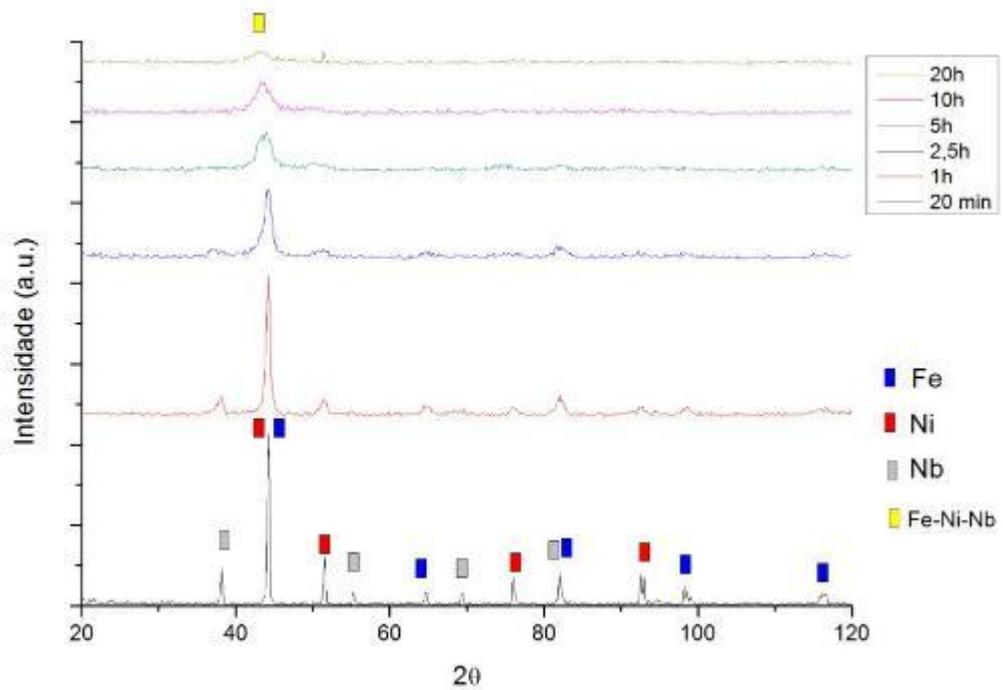


Figura 4.24: Difratomogramas em diferentes tempos de moagem para 10%p Nb.

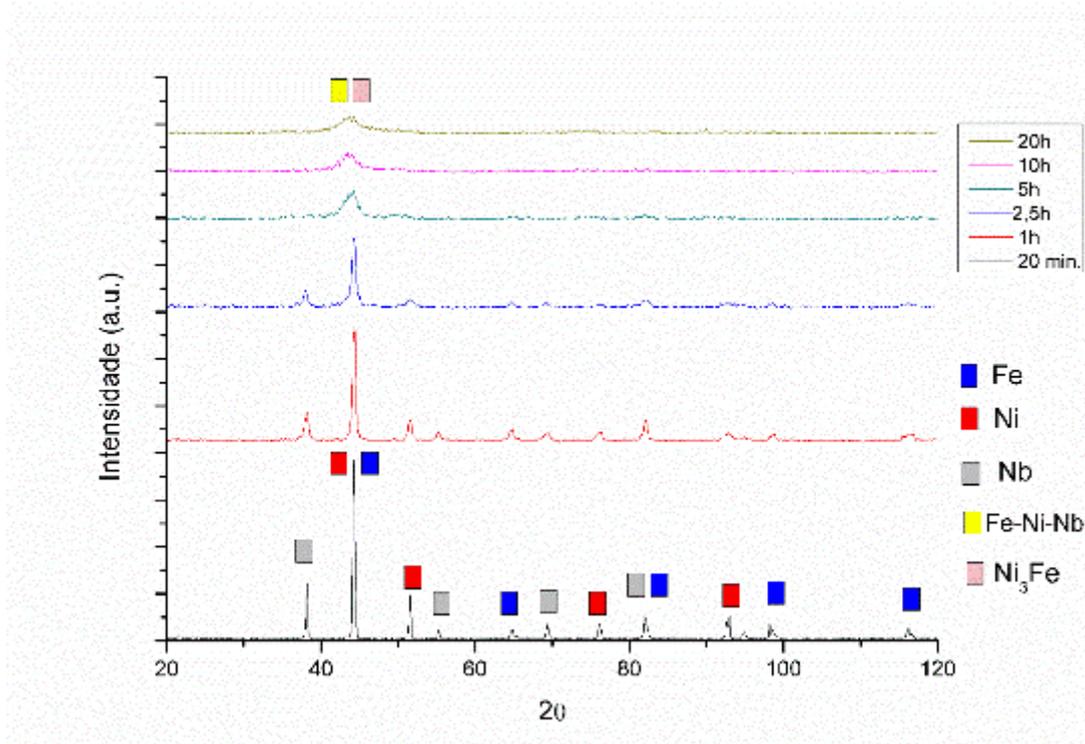


Figura 4.25: Difratogramas em diferentes tempos de moagem para 15%p Nb.

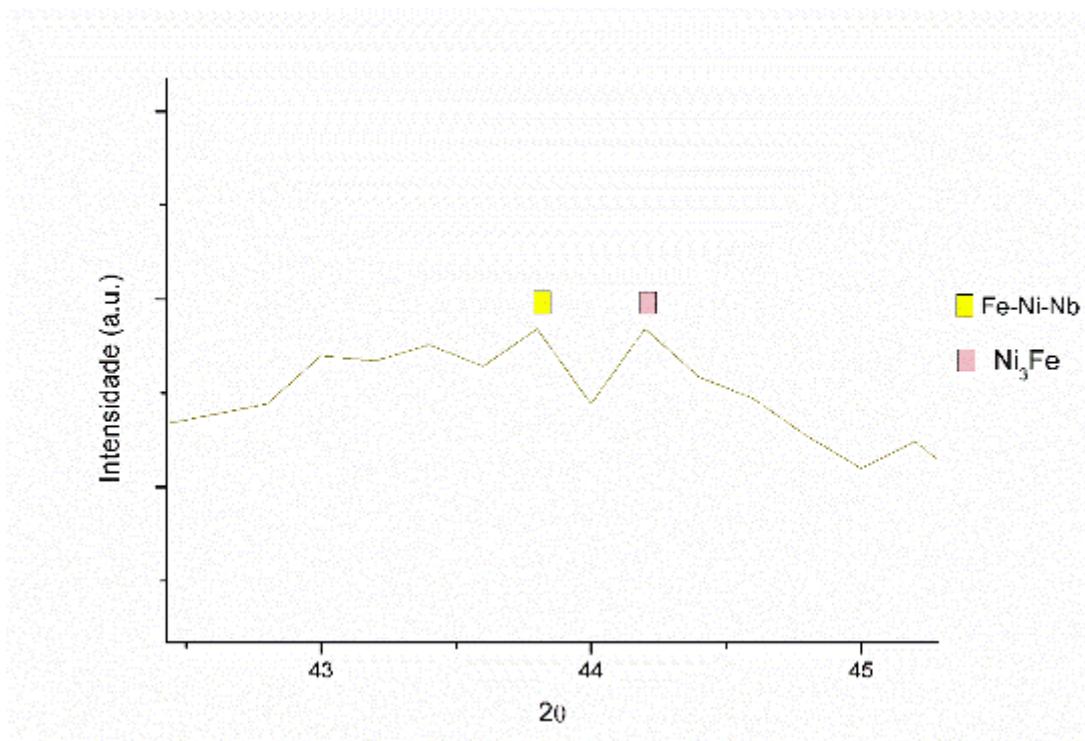
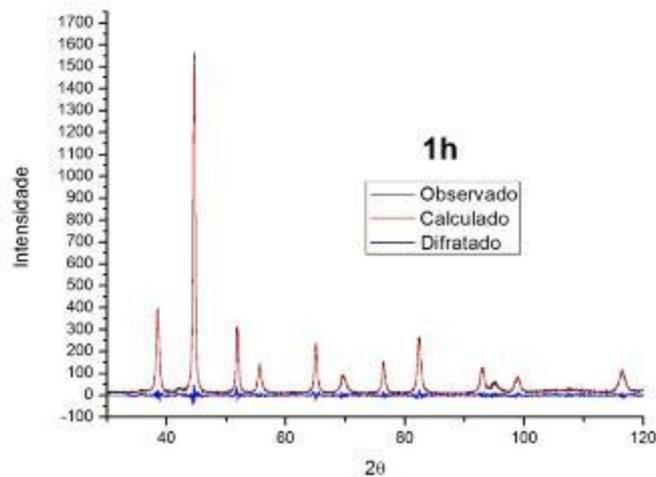
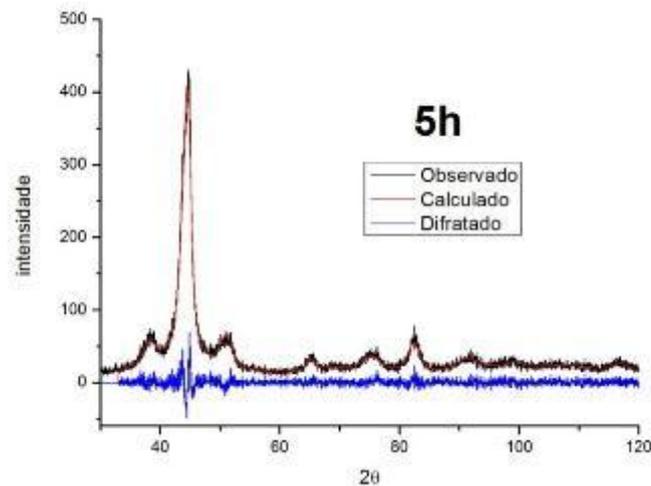


Figura 4.26: Difratograma da Figura 4.25 ampliado mostrando a região onde as fases Fe-Ni-Nb e Ni_3Fe formam.

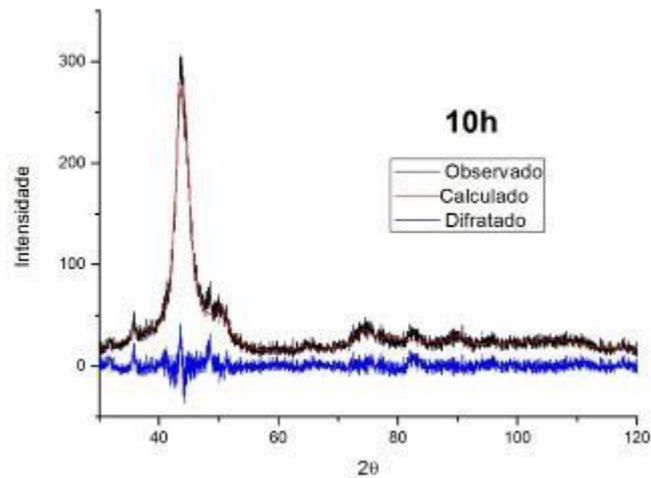
Na Figura 4.27 mostra os difratogramas refinados pelo método de Rietveld, onde o valor de qualidade dos resultados do refinamento foi avaliado minimizando os fatores R de perfil ponderado (Rwp) e os desvios padrão de Rietveld das quantidades de parâmetro estrutural X^2 (Huang et al, 2017). Pode-se verificar que se tem a presença dos mesmos picos das fases cristalinas observados nos espectros de DRX, porém ajustados e sem ruído, assim mostrando de forma mais clara a amorfização com o aumento do tempo de moagem.



a)



b)



c)

Figura 4.27: Difratogramas com refinamento obtido pelo método de Rietveld para a composição de Fe36%Ni15%Nb em a) 1h de MAE, b) 5h de MAE e c) 10h de MAE.

4.5 - Tamanho médio de Cristalito e Microdeformação

Usando as equações 3 e 4, foi possível determinar o tamanho do cristalito (tabela 4.1), a microdeformação da rede cristalina (tabela 4.2) e confirmar que esses parâmetros são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o cristalito maior a microdeformação. Foi possível observar, na Figura 4.29, que com o aumento do tempo de moagem houve o aumento da microdeformação e a diminuição do tamanho médio do cristalito, que está diretamente ligado a diminuição da intensidade dos picos e o alargamento dos mesmos, assim caracterizando o fenômeno de formação de solução sólida (Kumar et al., 2017; Younes et al., 2017; Chen et al., 2017; Silva et al, 2010; Sanchez et al, 2016).

Ainda pode-se verificar que há a diminuição do tamanho de cristalito e o aumento da microdeformação com o aumento da concentração de Nb nos tempos de 5h, 10, e 20h de moagem (Figura 4.31). Isto indica que nesses tempos de moagem formaram solução sólida e que a composição de 15%p Nb teve o melhor desempenho na formação da mesma (Younes et al., 2017; Kumar et al., 2017).

Tabela 4.1: Tamanho médio de Cristalito (Å), calculado pela equação de Scherrer, em função do tempo de moagem e composição (5-10-15%Nb).

Tempo	Composições		
	Fe-36%Ni-5%Nb	Fe-36%Ni-10%Nb	Fe-36%Ni-15%Nb
20 min.	276	224	248
1 h	207	134,4	166,7
2.5 h	128	70	136,1
5 h	45,8	38,1	32,2
10 h	38	36	32,1
20 h	33,4	33	27

Tabela 4.2: Microdeformação (%) calculada através da equação 4.

Tempo	Composições		
	Fe-36%Ni-5%Nb	Fe-36%Ni-10%Nb	Fe-36%Ni-15%Nb
20 min.	0,366	0,398	0,402
1 h	0,548	0,653	0,547
2.5 h	1,08	1,03	0,729
5 h	2,22	2,23	2,28
10 h	2,41	2,63	2,90
20 h	2,50	3,82	3,91

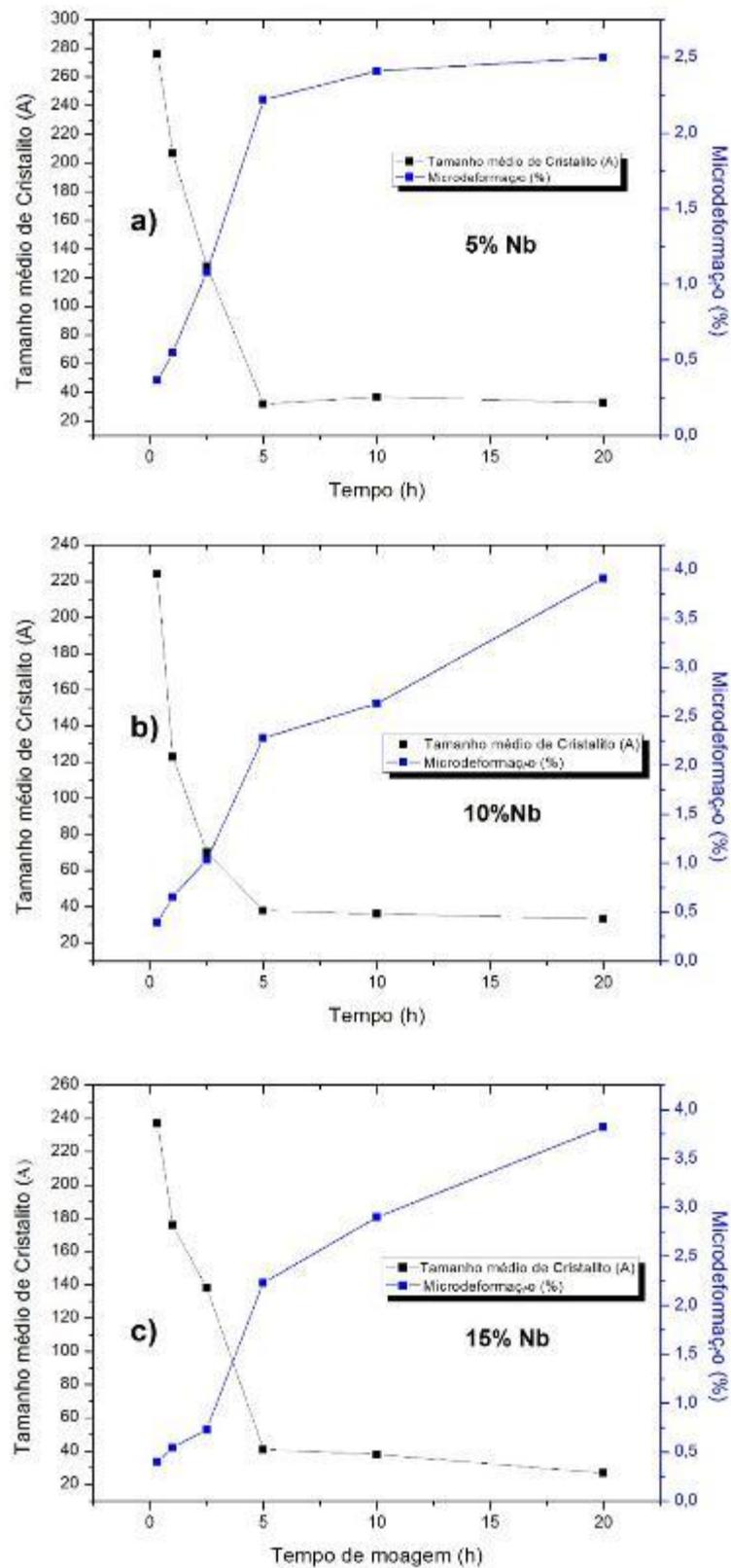


Figura 4.29: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento do tempo de moagem para a) Fe-36%Ni-5%Nb, b) Fe-36%Ni-10%Nb e c) Fe-36%Ni-15%Ni.

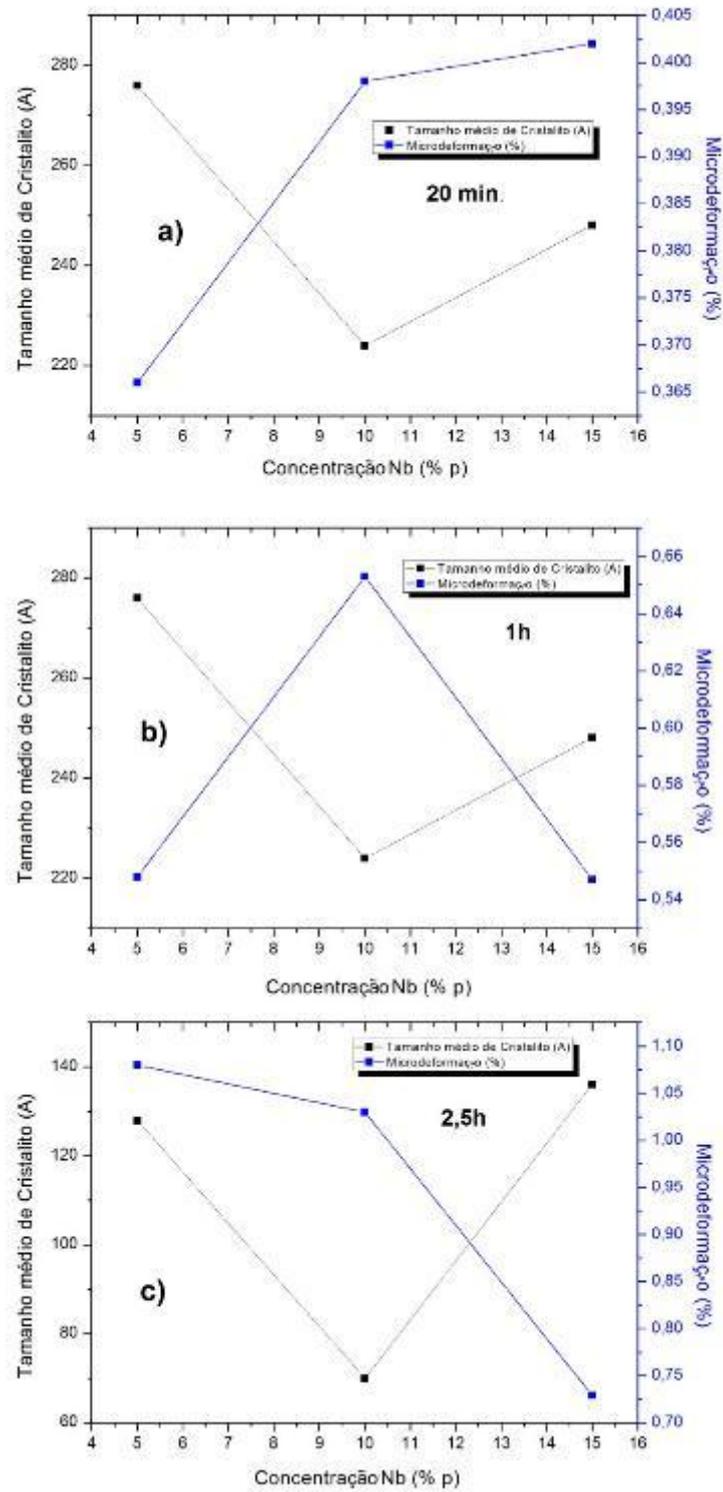


Figura 4.30: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento da concentração de Nb (%p) para a) 20 min. de mistura mecânica, b) 1h de MAE e c) 2,5h de MAE.

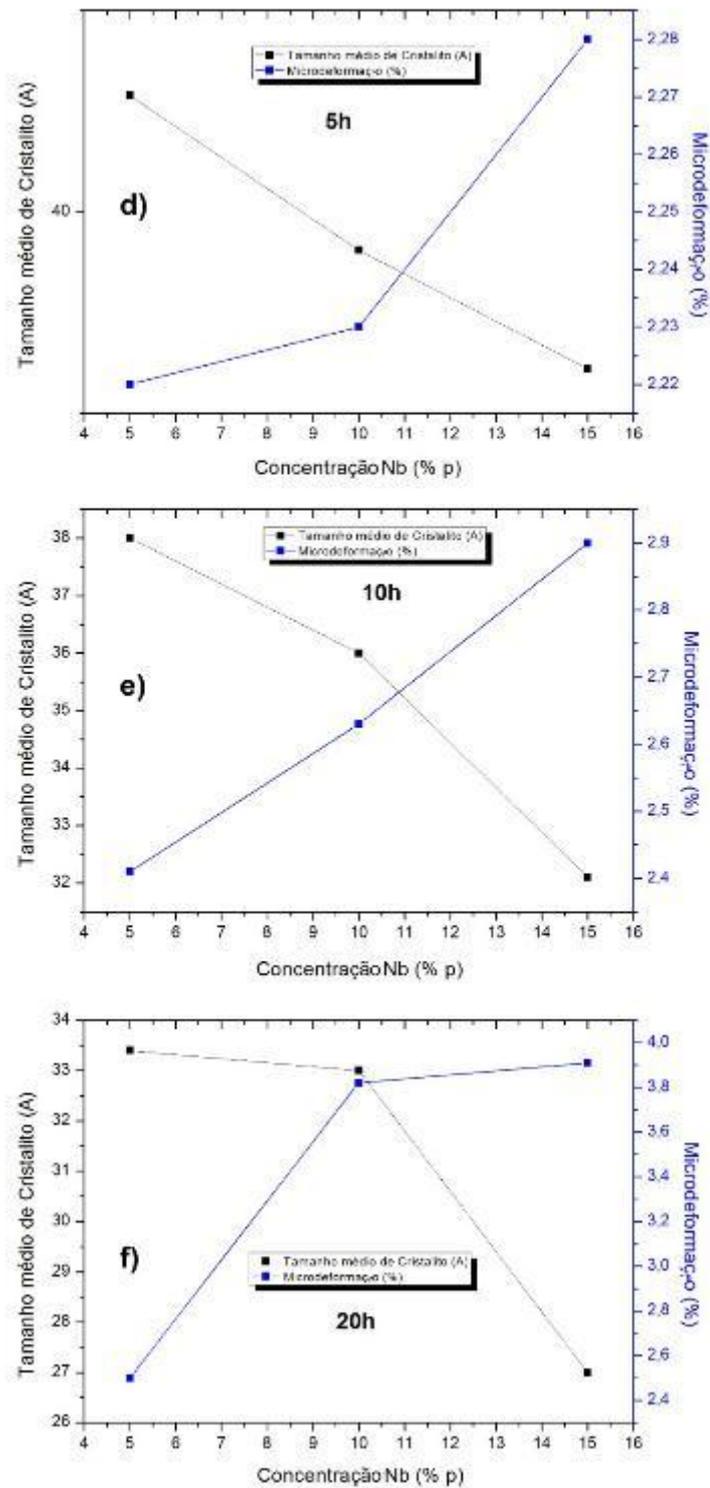


Figura 4.31: Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento da concentração de Nb (%p) para d) 5h de MAE, e) 10h de MAE e f) 20h de MAE.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, foi possível concluir que, através da MAE, os grãos das ligas sofreram alongamento, fratura e microsoldagem assim tendo maior incorporação das partículas entre si através de tempos maiores de moagem. Também foi possível concluir que a formação de solução sólida de Fe-Ni-Nb é proporcional ao aumento tanto no tempo de moagem quanto na %Nb, pois na medida em que se aumentam estes parâmetros há a diminuição do tamanho médio de cristalito, aumento da microdeformação e uniformidade dos elementos químicos no material, evidenciando a formação de solução sólida dos elementos FeNiNb. Certamente, há formação, praticamente total, de solução sólida do sistema Fe-Ni-Nb através de MAE, quando as amostras sofrem 10h ou mais de moagem.

Como Ni é um estabilizador austenítico à temperatura ambiente e Nb é um metal superplástico, a liga contribui com altas propriedades mecânicas e uma maior homogeneização da liga com um tempo de moagem mais longo. Além disso, foi possível observar que, com o aumento da quantidade de Nb, houve uma inversão do comportamento do material na MAE devido à sua característica de superplasticidade, não funcionando como Fe e Ni, apenas com alongamento e formação de solução sólida, o que é altamente favorável porque o Nb melhora a adesão em uma matriz metálica com o diamante e aumenta a estabilidade térmica pelo seu comportamento refratário.

Ainda pode-se concluir que os aumentos dos parâmetros tempo de moagem e porcentagem em peso (%p) de Nb favorecem a formação de solução sólida. A medida que aumenta-se tanto o tempo de moagem quanto a %p Nb houve diminuição do tamanho de cristalito e aumento da microdeformação da rede cristalina caracterizando a formação das soluções sólidas Fe-Ni-Nb e Ni_6Nb (para 20h de MAE e 15%p Nb). A presença da fase Ni_6Nb , que pode ser observada no diagrama de fases Ni x Nb, prova que o aumento dos parâmetros acima descrito favorecem a difusão do Nb para a rede cristalina do Ni.

Deste modo, concluiu-se neste trabalho que a amostra composta por Fe-36Ni-15Nb com 10 horas de MAE apresentou as melhores características a serem usadas como matriz aglutinadora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Artigos em revistas periódicas**

Artini, C., Muolo, M. L., & Passerone, A. (2012). Diamond–metal interfaces in cutting tools: a review. *Journal of Materials Science*, 47(7), 3252-3264.

Chen, J., Luo, L., Lin, J., Zan, X., Zhu, X., Luo, G., Wu, Y. (2017) Influence of ball milling processing on the microstructure and characteristic of W-Nb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 694:905-913.

Chu, Z. Q., Guo, X. Y., Liu, D. H., Tan, Y. X., Dong, L. I., & Tianl, Q. H. (2016). Application of pre-alloyed powders for diamond tools by ultrahigh pressure water atomization. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(10), 2665-2671.

LOGINOV, Pavel et al. (2017). Mechanical Alloying as an Effective Way to Achieve Superior Properties of Fe–Co–Ni Binder Alloy. *Metals*, v. 7, n. 12, p. 570.

Silva, F. T., Nunes, M. A. M., de Oliveira, R. M. V., & da Silva, G. G. (2010). Análise do tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina do carbeto de tungstênio moídos em moinho de alta energia. 19º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão-SP, p. 527-534.

Sánchez-De Jesús, F.; Bolarín-Miró, A.M., Cortés Escobedo, C.A.; Torres-Villaseñor, G.; Vera-Serna. (2016). P. *Journal of Metallurgy* 2016, 1-8.

Gorria, P., Martínez-Blanco, D., Pérez, M. J., Blanco, J. A., Hernando, A., Laguna Marco, M. A., Garbarino, G. (2009). Stress-induced large Curie temperature enhancement in Fe 64 Ni 36 Invar alloy. *Physical Review B*, 80(6), 064421.

Hansson, P. (2015). Modern pre-hardened tool steels. *International Symposium on wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry*, Campinas – Brazil, 11 pages.

HUANG, Zhenyi et al. (2017). Rietveld refinement, microstructure and high-temperature oxidation characteristics of low-density high manganese steels. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 33, n. 12, p. 1531-1539.

Kabanova, I.G.; Sagaradze, V.V.; Kataeva, N.V. (2015). On the Absence of Long-Period 9R Phase in the Fe-32%Ni Invar Alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 116, No.9, p.888-895.

KUMAR, A. Prem; MUTHAIAH, VM Suntharavel; MULA, Suhrit.(2017). Effect of Nb, Y and Zr on thermal stability of nanocrystalline Al-4.5 wt.% Cu alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*.

Kumar, R., Joardar, J., Raman, R. S., Raja, V. S., Joshi, S. V., & Parida, S. (2016). Effect of chromium and aluminum addition on anisotropic and microstructural characteristics of ball milled nanocrystalline iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 164-169.

LALA, S. et al. (2016). Magnesium substitution in carbonated hydroxyapatite: Structural and microstructural characterization by Rietveld's refinement. *Materials Chemistry and Physics*, v. 170, p. 319-329.

LI, Daxin et al. Carbon content-dependent microstructures, surface characteristics and thermal stability of mechanical alloying derived SiBCN powders. *Ceramics International*, 2018.

Liping, L., Yongbing, L., Lianfeng, J., Zhanyi, C., & Xiaohong, Y. (2016). Effect of Ball Milling Process on the in Situ Synthesis of Nano-TiB Whiskers. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(5), 1157-1161.

Liu, B.; Huang, R.; Wang, J.; Widatallah, H.M.; Lu, H.; Liu, J. (1999). Mossbauer Investigation of Fe-Ni Fine Particles. *J. appl. Phys*, 85(5), 1010-1013.

Liu, H.; Sun, Z.; Wang, G.; Sun, X.; Li, J.; Xue, F.; Peng, H.; Zhang, Y. (2016). Effect of aging on microstructures and properties of Mo-alloyed Fe-36Ni invar alloy. *Materials Science & Engineering A*, 654, 107-112.

MARTÍNEZ, C. et al. (2017). Microstructural and mechanical characterization of copper, nickel, and Cu-based alloys obtained by mechanical alloying and hot pressing. *Materials Letters*, v. 209, p. 509-512.

- Masroor, M., Sheibani, S., & Ataie, A. (2016). Effect of milling energy on preparation of Cu–Cr/CNT hybrid nano-composite by mechanical alloying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(5), 1359-1366.
- Matsushita, M.; Wada, H.; Matsushima, Y. (2015). Effects of fluence and fluence rate of proton irradiation upon magnetism in Fe₆₅Ni₃₅ Invar alloy. *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, p. 491-495.
- Monshi, A. et al. (2012). *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol.2, p.154-160.
- Nadutov, V.M.; Vashchuk, D.L.; Volosevich, P.Yu.; Spuskanyuk, V.Z.; Davidenko, A.A. (2015). Structure Changes in Invar Fe-Ni and Fe-Ni-C Alloys under the Deformation by upsetting. *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 116, No. 9, p. 917-924.
- Nagayama, T.; Yamamoto, T.; Nakamura, T. (2016). Thermal expansions and mechanical properties of electrodeposited Fe-Ni alloys in the Invar composition range. *Electrochimica Acta*, 205, p. 178-187.
- Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Rajarao, R., Golmohammadzadeh, R., & Sahajwalla, V. (2018). Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. *Materials & Design*, 141, 26-36.
- Oliveira, F. A. C., Anjinho, C. A., Coelho, A., Amaral, P. M., & Coelho, M. (2017). PM materials selection: The key for improved performance of diamond tools. *Metal Powder Report*, 72(5), 339-344.
- Oliveira, H.C.P.; Coelho, A.; Amaral, P.M.J.; Fernandes, C.; Rosa, L.G. (2013). Comparison between Cobalt and Niobium as a Matrix Component for Diamond Impregnated Tools Used for Stone Cutting. *Key Engineering Materials*, Vol. 548, pp. 98-105.
- Ozkan, A., Yekeler, M., & Calkaya, M. (2009). Kinetics of fine wet grinding of zeolite in a steel ball mill in comparison to dry grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 90(1), 67-73.
- Pekala, M.; Oleszak, D.; Jartych, E.; Zurawicz, J.K. (1999). Structural and Magnetic Study of Mechanically Alloyed Fe-Ni. *NanoStructuralMet.*, 11 (6), 789-796.
- Qiu, C.; Adkins, N.J.E.; Atallah, M.M. (2016). Selective laser melting of invar 36: Microstructure and properties. *Acta Materialia*, 103, p. 382-395.

RAANA EI, Hossein; ESKANDARI, Hossein; MOHAMMAD-HOSSEINI, Vahid. (2016). Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co–Ni alloy processed by mechanical alloying. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 190-195.

Rane, G. K., Welzel, U., Meka, S. R., & Mittemeijer, E. J. (2013). Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids. *Acta Materialia*, 61(12), 4524-4533.

Sousa, K., Oliveira, P.O., Guimarães, R.S., Junior, V.M., Filgueira, M. (2016). MECANO- SÍNTESE DA LIGA 25%Fe-50%Cu-25%Nb. 22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, p. 4644-4652.

Srivastav, A. K., Chawake, N., & Murty, B. S. (2015). Grain-size-dependent non-monotonic lattice parameter variation in nanocrystalline W: The role of non-equilibrium grain boundary structure. *Scripta Materialia*, 98, 20-23.

Suryanarayana, C., (2001). "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science*. Pergamon Press. Vol. 46, pp. 1-184.

Ustinovshchikov, Yu. I.; Shabanova, I.N.; Lomova, N.V. (2015). Microstructures Responsible for the Invar and Permalloy Effects in Fe-Ni Alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2015, No. 5, p.389-394.

Valderruten, J.F.; Pérez Alcázar, G.A.; Greneche, J.M. (2008). *J. Phys. Condens. Matter* 20, 485204.

Valenzuela, J.L.; Valderruten, J.F.; Pérez Alcázar, G.A.; Colorado, H.D.; Romero, J.J.; González, J.M.; Greneche, J.M.; Marco, J.F. (2015). Low temperature study of mechanically alloyed Fe_{67.5}Ni_{32.5} Invar sample. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 83-87.

Wang, T.; Liu, C.; Leinenbach, C.; Zhang, J. (2016). Microstructure and strengthening mechanism of Si₃N₄/Invar joint brazed with TiN_p-doped filler. *Materials Science & Engineering A*, 650, p. 469-477.

Wu, D.; Yang, L.; Shi, C.D.; Wu, Y.C.; Tang, W.M. (2015). Effects of rolling and annealing on microstructures and properties of Cu/Invar electronic packaging composites prepared by powder metallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, p. 1995-2002.

Yamaguchi, K., Takakura, N., & Imatani, S. (1997). Compaction and sintering characteristics of composite metal powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 63(1), 364-369.

YOUNES, A. et al. (2017). Structural and magnetic properties of FeCuNi nanostructured produced by mechanical alloying. **Applied Surface Science**.

Zhou, X., Dai, Z., Bao, J., & Guo, Y. G. (2013). Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(44), 13727-13731.

Zang, J. Liu; B. Liu, R. Huang; J. Wang; H. M. Widatallah, H. Lu, J. (1999). Mössbauer Investigation of Fe-Ni Fine Particles. *J. Appl. Phys.*, 85 (5), 1010-1013.

- **Teses e Dissertações**

Andrade, A. V. C. Análises estrutural, nanoestrutura, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó, 151p. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, novembro de 2003.

Oliveira, H.C.P. Influência das adições de nióbio no sistema de ferro-cobre para atuar como uma matriz em ferramentas de diamante. Tese de Doutorado do Programa de pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense. (2010).

Júnior, V.D. Estudos das ligas Fe-Ni produzidas por método não convencionais, 79p. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física/Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, outubro de 2000.

Maia, A.O.G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível, 121p. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

Pinto, G.B. Análise do efeito do tempo de moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co, 82p. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica – Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN. Natal/RN, março de 2008.

Rodrigues, M. F. Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC- 10%pCo. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF. Campos dos Goytacazes-RJ, 2006 .

- **Internet**

PUC - <www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12975/12975_5.pdf> [acessado em 23/05/2016]

<<http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=135>> [acessado em 15/02/2018]

CBMM - <<http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/niobium.aspx>> [acessado em 06/05/2018]

DNPM - < <http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view>> [acessado em 06/05/2018]

- **Livros**

CULLITY, B.D., (1956). Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Inc., Massachusetts - USA, ISBN 0-201-01174-3.