

SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA Nb – Ni – C POR ALTA PRESSÃO

BRUNA SIQUEIRA CORRÊA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO-UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2018

SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA Nb – Ni – C POR ALTA PRESSÃO

BRUNA SIQUEIRA CORRÊA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como 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

42/2018

Corrêa, Bruna Siqueira

Sinterização do sistema Nb-Ni-C por alta pressão / Bruna Siqueira Corrêa. –
Campos dos Goytacazes, 2018.

vii, 84 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.

Bibliografia: f. 78-84.

1. LIGAS Nb-Ni-C 2. cBN 3. NIÓBIO 4. ALTA PRESSÃO (TECNOLOGIA)
5. SINTERIZAÇÃO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados
II. Título

CDD 669

SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA Nb – Ni – C POR ALTA PRESSÃO

BRUNA SIQUEIRA CORRÊA

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 Giardinieri 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

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar forças e me sustentar em todos os momentos.

Agradeço a minha família que me sempre me apoiou e entendeu os momentos os momentos de maior estresse.

Agradeço ao meu orientador, professor Marcello Filgueira por toda confiança, apoio e direcionamento neste trabalho.

Agradeço aos amigos do GEMa, Carolina Araujo, Rafael Lugon, Layzza Tardin, Joyce Rosa, Valdenir Júnior, Gabriel Aquino, Renan de Barros, Rodrigo Alvarenga, Cássio de Carvalho, Michel Picanço Oliveira e ao técnico Renan por toda ajuda e companheirismo durante todo o mestrado.

Agradeço aos meus amigos pela amizade e apoio e também a diversas outras pessoas que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS	III
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	01
1.1 Aspectos gerais.....	01
1.2 Justificativas.....	02
1.3 Objetivo principal.....	03
1.3.1 Objetivos secundários	03
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 cBN	04
2.2 O cBN na indústria	05
2.3 A influência dos ligantes na sinterização de cBN	08
2.4 cBN com ligantes metálicos	10
2.4.1 cBN com Alumínio	11
2.5 cBN com ligantes cerâmicos.....	13
2.6 Nióbio.....	14
2.7 Níquel.....	17
2.8 O sistema NiNb	18
2.8.1 Sistema Nb- Ni e a adição de boro	19
2.8.2 Outras ligas com Nióbio.....	21
2.8.3 Observando os resultados de Oliveira para o ligante Nb-Ni	22
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Materiais utilizados.....	29
3.2 Equipamentos	29
3.3 Mistura dos pós para moagem de alta energia	30
3.4 Caracterização dos pós.....	30
3.4.1 Análise granulométrica.....	30
3.4.2 Análise química.....	31
3.5 Preparação para o processo de sinterização	32
3.5.1 Preparação das cápsulas de calcita	32
3.5.2 Preparação dos tubos aquecedores	32
3.5.3 Preparação das tampas de grafite	33
3.5.4 Montagem do sistema para sinterização	33
3.6 Processo de sinterização	33

3.7 Caracterização dos corpos sinterizados.....	33
3.7.1 Ensaio de densificação das pastilhas	34
3.7.2 Ensaio de dureza	35
3.7.3 Cálculo da tenacidade à fratura	36
3.7.4 Ensaio de compressão	36
3.7.5 Ensaio de desgaste por abrasão	37
3.7.6 Análise microestrutural	37
3.7.7 Análise de Difração de Raios X	38
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Caracterização dos Pós	39
4.1.1 Análise granulométrica por sedigrafia.....	39
4.1.2 Microestrutura obtida por MEV	42
4.1.3 Mapeamento Composicional por EDS	44
4.1.4 Difração de Raios X (DRX)	46
4.1.5 Tamanho de cristalito e Microdeformação	47
4.2 Sinterização.....	48
4.3 Caracterização dos corpos sinterizados.....	51
4.3.1 Densificação das pastilhas	52
4.3.2 Dureza e tenacidade.....	53
4.3.3 Compressão e Módulo de elasticidade	57
4.3.4 Desgaste por abrasão.....	58
4.3.5 Microestrutura obtida por MEV, espectros de EDS.....	61
4.3.6 Microestrutura obtida no confocal	71
4.3.7 Mapeamento Composicional por EDS	73
4.3.8 Difração de Raios X (DRX)	74
4.3.9 Tamanho de cristalito e Microdeformação	75
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas do diamante (a) e cBN (B) (Kurdiumov et al., 1994)	04
Figura 2: Estrutura do cBN, na parte (a) as esferas claras representam os átomos do elemento Boro e as esferas escuras os elementos do nitrogênio; na parte (b) estrutura estratiforme do cBN (ASM Handbook, 1989)	05
Figura 3: Dureza dos abrasivos com o aumento da temperatura (Zeilmann, 2004)	07
Figura 4: Microestrutura de um composto cBN- Al com 25 % de alumínio, mostrando as fases presentes. (Mckie et al., 2011).....	12
Figura 5: Dureza dos compostos de PcBN-Al em função do tamanho de grãos de cBN: (a) Dependência do tamanho do grão cBN	12
Figura 6: Grãos de cBN em uma matriz cerâmica (Zhao e Wang 2009).....	13
Figura 7: Diagrama de fase do sistema NiNb.....	18
Figura 8: Difractogramas da liga NiNbB após MAE (Pedrosa, 2007)	20
Figura 9: Tamanho do cristalito dos pós moídos no moinho planetário em tempos diferentes (Byun, 2017).	21
Figura 10: Distribuição granulométrica dos pós utilizados (Oliveira, 2016).....	23
Figura 11: DRX das ligas de Nb-Ni (Oliveira, 2016).....	24
Figura 12: Gráfico relacionando a dureza com a adição de Ni nas amostras sinterizadas de Nb (Oliveira, 2016).	24
Figura 13: Micrografias com o aumento de 1175X. 1-Nb-10%Ni (Oliveira, 2016).....	25

Figura 14: Micrografias com o aumento de 1175X Nb-20%Ni (Oliveira, 2016)	25
Figura 15: Micrografias com o aumento de 1175X Nb-30%Ni (Oliveira, 2016)	26
Figura 16: Gráfico da densificação das ligas de Nb-Ni, relacionada a composição das amostras sinterizadas (Oliveira, 2016).	26
Figura 17: Fluxograma das atividades	28
Figura 18: Distribuição granulométrica do Nb	39
Figura 19: Distribuição granulométrica do Ni	39
Figura 20: Distribuição granulométrica do NbNi 0,00%C	40
Figura 21: Distribuição granulométrica do NbNi 0,25%C	40
Figura 22: Distribuição granulométrica do NbNi 0,50%C	40
Figura 23: Distribuição granulométrica do NbNi 1,00%C	41
Figura 24: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após moagem de alta energia	42
Figura 25: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,25%C após moagem de alta energia	43
Figura 26: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após moagem de alta energia.	43
Figura 27: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após moagem de alta energia.	44

Figura 28: Mapa composicional obtido através de EDS em uma magnificação de 4000X, das amostras da liga Nb- Ni- C após MAE, (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C	45
Figura 29: Espectro de EDS obtido através de MEV da amostra 1,00%C após MAE.	46
Figura 30: DRX das amostras Nb- Ni-C após moagem de alta energia	47
Figura 31: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,00% de teor de carbono.....	49
Figura 32: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,25% de teor de carbono.....	49
Figura 33: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,50% de teor de carbono.....	50
Figura 34: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 1,00% de teor de carbono.....	50
Figura 35: Pastilhas: (a) imagem real de uma pastilha NbNi 0,25%C, após o processo de sinterização e (b) imagem ilustrativa com as dimensões reais da pastilha	51
Figura 36: Gráfico da densificação das ligas de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.....	52
Figura 37: Gráfico da dureza da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.	54
Figura 38: Gráfico da tenacidade à fratura da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.	55

- Figura 39: Imagem das indentações: (a), (b), (c) e (d) são respectivamente as amostras 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C, com valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura com 2136 x de aumento, preto e branco.56
- Figura 40: Gráfico do Módulo de elasticidade da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.57
- Figura 41: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C antes do ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.....59
- Figura 42: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C com 5 minutos de ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.....60
- Figura 43: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C com 15 minutos de ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.....60
- Figura 44: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X61
- Figura 45: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS.62
- Figura 46: Espectro de EDS no ponto 26, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,00%C62
- Figura 47: Espectro de EDS no ponto 27, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,00%C63
- Figura 48: Micrografias obtidas no MEV da amostra 0,25%C após sinterização HPHT. (a) imagem da superfície com um pequeno aparecimento de dendritas, (b) imagem com foco nas dendritas, ambas com aumento de 10000X.....63

Figura 49: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,25%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS	64
Figura 50: Espectro de EDS no ponto 6, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C	65
Figura 51: Espectro de EDS no ponto 7, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C	66
Figura 52: Espectro de EDS no ponto 9, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C	66
Figura 53: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X	67
Figura 54: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS	67
Figura 55: Espectro de EDS no ponto 15, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,50%C	68
Figura 56: Espectro de EDS no ponto 16, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,50%C	68
Figura 57: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X	69
Figura 58: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS	70
Figura 59: Espectro de EDS no ponto 21, obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C	70

Figura 60: Espectro de EDS no ponto 22, obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C	71
Figura 61: Micrografia das amostras sinterizadas, com aumento de 2136 x produzidos através de microscopia confocal. (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente as amostras 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C.....	72
Figura 62: Mapa composicional obtido através de EDS em uma magnificação de 10000X, das amostras da liga Nb- Ni- C após sinterização, (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C	73
Figura 63: Espectro de EDS obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C	74
Figura 64: DRX das amostras Nb- Ni-C sinterizadas.	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Aplicação de algumas marcas de materiais à base de cBN (Barry, 2005 apud Bobrovnichii et al., 2009).....	08
Tabela 2: Composição das misturas utilizadas (Oliveira, 2016).....	22
Tabela 3: Parâmetros de sinterização (Oliveira, 2016)	23
Tabela 4: Tamanho médio das partículas antes da MAE	41
Tabela 5: Tamanho médio das partículas após MAE	41
Tabela 6: Tamanho de cristalito e Microdeformação das amostras de cada teor de carbono após 2 horas de Moagem de Alta Energia (MAE)	48
Tabela 7: Massas das amostras para cada teor de carbono durante o desgaste por abrasão.	58
Tabela 8: Tamanho de cristalito e Microdeformação das amostras de cada teor de carbono após sinterização.....	76

RESUMO

O nitreto cúbico de boro possui dureza elevada, porém menor do que o diamante. Contudo, o cBN é menos reativo com os materiais ferrosos, o que torna amplamente utilizado em ferramentas de corte para fabricação de peças ferrosas (Klimczyk et al., 2016). As propriedades alcançadas nos compósitos com cBN variam de acordo com os ligantes utilizados, assim como a temperatura e a pressão de sinterização (Oliveira, 2016). Utilizar o nióbio como principal constituinte de um ligante para o cBN é importante na busca pela nacionalização desse minério já que o Brasil possui 98% das reservas mundiais de nióbio. Essa pesquisa tem como objetivo principal produzir um ligante inovador para o cBN, com nióbio, níquel e adição de carbono. O ligante inicial é composto de 90% Nb e 10% Ni, com adições de carbono de (0,25 – 0,50 – 1,00) % em peso, apresentando características de ligante metálico pela adição de níquel e nióbio, e com características de ligante cerâmico relacionadas a adição de carbono. Um misto de metal cerâmico em um único ligante, proporcionando a criação de um ligante inovador. A metodologia utilizada consiste na mistura dos pós pela moagem de alta energia (MAE) análise granulométrica, sinterização do ligante em altas pressões e altas temperaturas para a obtenção de pastilhas. Para estudo dos pós e também para a caracterização dos corpos sinterizados foram realizadas: análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise de difração de raios-X (DRX), equação de Scherrer para determinar o tamanho de cristalitos a equação da micro-deformação a partir dos espectros de DRX. Para o estudo do ligante sinterizado também foram feitos ensaios de dureza, compressão, resistência à abrasão. Aparentemente, o ligante com adição de 0,25% C é que o mostrou os melhores resultados, pois apresentou uma dureza elevada, porém não teve uma perda de tenacidade à fratura tão acentuada e apresentou o melhor resultado de densificação.

Palavras – Chave: Liga Nb-Ni-C, cBN, Nióbio, altas pressões, sinterização.

ABSTRACT

Cubic boron nitride has high hardness, but less than diamond. However, the cBN is less reactive with ferrous materials, which makes it widely used in cutting tools for the manufacture of ferrous parts (Klimczyk et al., 2016). The properties achieved in the cBN composites vary according to the binders used, as well as the sintering temperature and pressure (Oliveira, 2016). Using niobium as the main constituent of a binder for the cBN is important in the search for the nationalization of this ore since Brazil has 98% of the world's reserves of niobium. This research has as main objective to produce an innovative binder for cBN, with niobium, nickel and carbon addition. The initial binder is composed of 90% Nb and 10% Ni, with carbon additions of (0.25 - 0.50 - 1.00)% by weight, presenting metallic binder characteristics by the addition of nickel and niobium, and with Ceramic binder characteristics related to carbon addition. A blend of ceramic metal in a single binder, providing the creation of an innovative binder. The methodology used consists of mixing the powders by high energy grinding (MAE) granulometric analysis, sintering of the binder at high pressures and high temperatures to obtain pellets. For the study of the powders and also for the characterization of the sintered bodies were carried out: scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD), Scherrer's equation to determine the crystallite size to the micro-strain equation from the XRD spectra. For the sintered binder study, hardness, compression, abrasion resistance tests were also carried out. Apparently, the ligand with addition of 0.25% C showed the best results because it showed a high hardness, but did not have a loss of fracture toughness so pronounced and presented the best result of densification.

Keywords: Nb - Ni - C alloy, cBN, Niobium, high pressure, sintering.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos Gerais

Considera-se como materiais promissores para o setor metal mecânico compósitos de cBN e os de diamantes. Estes compósitos já vêm sendo estudados e aplicados desde o final do século passado (Klocke, 1999; Wentorf, 1991).

Encontrar um caminho mais eficaz para fabricar cBN e compostos de ligas correspondentes com a finalidade de diminuir o custo de produção e aumentar o seu potencial de aplicação é de fundamental importância (Wang et al., 2016).

A dureza do nitreto cúbico de boro é elevada, porém menor do que a do diamante. Contudo o cBN, é menos reativo com os materiais ferrosos do que o diamante, o que o torna amplamente utilizado em sistemas de alta pressão e alta temperatura para fabricação de peças ferrosas (Klimczyk et al., 2016).

As propriedades alcançadas nos compósitos com cBN variam de acordo com os ligantes utilizados, assim como a temperatura e a pressão de sinterização. A tese de Oliveira (2016) discute sobre a fabricação de pastilhas de cBN-WC, utilizando como principal ligante o Nb. A utilização do Nb como ligante está aliada à sua influência nas propriedades e na busca por utilizar um metal cujo a maior parte das reservas está localizada no Brasil.

Atualmente as reservas operantes de minas de nióbio, incluindo os depósitos conhecidos e recursos secundários, ultrapassam largamente as de tungstênio estimadas em torno de 3 milhões de toneladas, nas reservas globais exploradas (Liedtke e Schmidt 2014 apud Woydt, 2016). A maior parte das reservas de Nióbio está localizada no Brasil e considera-se importante utilizar os recursos nacionais. Novos depósitos significativos foram descobertos no Morro dos Seis Lagos (Brasil), Tomtorskoye (Jakutia, Federação Russa) e em Sarfartoq (Gronelândia) (Woydt et al., 2016).

O nióbio possui uma larga extensão de solubilidade no níquel. O níquel é um elemento que possui características como boa resistência à oxidação e à corrosão, além de manter suas propriedades físicas e mecânicas mesmo quando submetido a temperaturas elevadas, tornando-se amplamente utilizado como elemento de ligação (Pedrosa, 2007 e Nickel, 1973).

Com a evolução e modernização da indústria metal mecânica há uma grande necessidade de produzir ferramentas especiais que atendam às expectativas do mercado. A aplicação de novos tipos de materiais para ferramentas de corte é um modo de progresso para as indústrias (Simões et al., 2012).

Um desafio é utilizar o cBN para usinar materiais de dureza moderada a baixa, ou seja, materiais macios. Para conseguir que o cBN seja utilizado na usinagem desses materiais é preciso que o cBN seja sinterizado com ligantes que podem ser cerâmicos, metálicos, ou ligantes com características metálicas e cerâmicas para adquirir as propriedades desejadas.

1.2- Justificativa

Este trabalho se justifica pela necessidade de desenvolvimento de um novo ligante para materiais superduros, apresentando características de ligante metálico pela adição de níquel e nióbio, e com características de ligante cerâmico relacionadas a adição de carbono. Um misto de metal cerâmico em um único ligante, proporcionando a criação de um ligante inovador.

Justifica-se também pelo baixíssimo número de pesquisas relacionadas ao uso de Nióbio, sendo que o Brasil apresenta 98% das reservas mundiais de nióbio.

O níquel é de custo relativamente baixo, disponível no mercado, e a temperatura de sinterização que será utilizada é da mesma ordem do ponto de fusão dele.

O desenvolvimento do ligante Nb-Ni-C é justamente uma tentativa de se utilizar um ligante metálico termo-resistente devido à presença do nióbio e as adições de carbono devem proporcionar o surgimento de carbeto de nióbio. O ligante então não será só de natureza metálica, mas também cerâmica. Podendo alcançar melhoramento em termos aumento de dureza, resistência à abrasão e termo-estabilidade. Também é esperado que seja possível manter uma quantidade de 10% de ligante para uma matriz de cBN, que é o teor de ligante metálico mais utilizado para o cBN em nível industrial.

1.3- Objetivo Principal

Essa pesquisa tem como objetivo principal produzir um ligante inovador para o cBN, com nióbio, níquel e adição de carbono, apresentando caráter metálico e também cerâmico.

1.3.1- Objetivos Secundários

- Estudar a possível formação do carbeto de nióbio através da técnica de difração de raio X.
- Investigar a difusão e formação de intermetálicos entre nióbio e níquel através também de difração de raio X.
- Observar a morfologia do que se formou e das frentes de difusão durante a sinterização HPHT através de microscopia.
- Investigar a Inter difusão entre nióbio e níquel e nióbio e carbono através de microanálise.
- Realizar testes de dureza, mostrando a evolução da dureza com a adição de carbono.
- Realizar ensaios de compressão para determinar o módulo de elasticidade.
- Verificar a influência de carbono na resistência a abrasão de pastilhas sinterizadas Nb- Ni.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- cBN

O Nitreto cúbico de boro (cBN) consiste em uma forma alotrópica sintética do nitreto de boro (BN), obtida pelo método da síntese do nitreto hexagonal de boro (hBN), este composto também é obtido artificialmente (Valpassos et al., 2007 b).

A estrutura do cBN é semelhante à do diamante como pode-se observar na Figura 1.

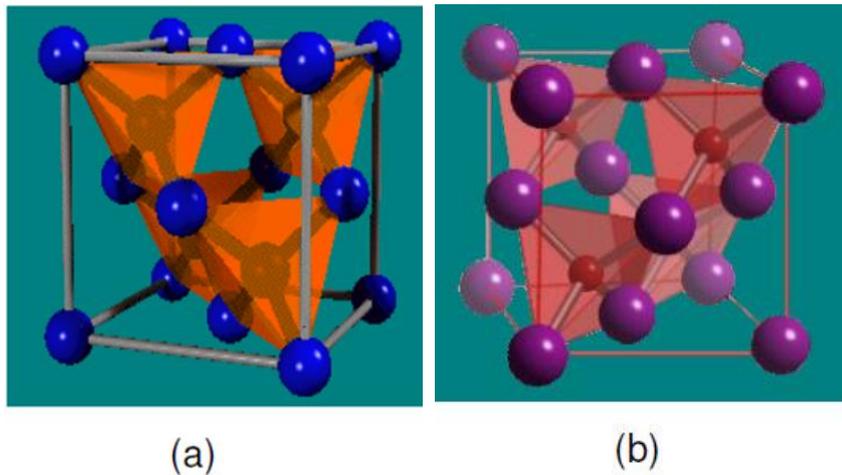


Figura1: Estruturas do diamante (a) e cBN (b) (Kurdiumov et al., 1994).

Em ambas as imagens das estruturas cada átomo no estado de hibridização sp^3 , apresenta número de coordenação igual a quatro. As ligações são predominantemente covalentes (Oliveira, 2016).

Segundo Vel et al (1991) e Haubner (2002) o nitreto cúbico de boro e o nitreto hexagonal de boro possuem estruturas cristalinas e propriedades mecânicas semelhantes ao diamante ao grafite respectivamente. O nitreto de boro quando comparado ao diamante e ao grafite possui menor reatividade química e maior termo-estabilidade, favorecendo sua utilização de altas temperaturas em condições oxidantes (Du Frane et al, 2016).

O nitreto cúbico de boro apresenta átomos de boro alternados com átomos nitrogênio em sua estrutura. Cada átomo de boro está rodeado tetraedricamente por átomos de nitrogênio e cada átomo de nitrogênio por sua vez está rodeado da mesma maneira por átomos de boro como mostra a Figura 2 (Gielisse et al., 1965).

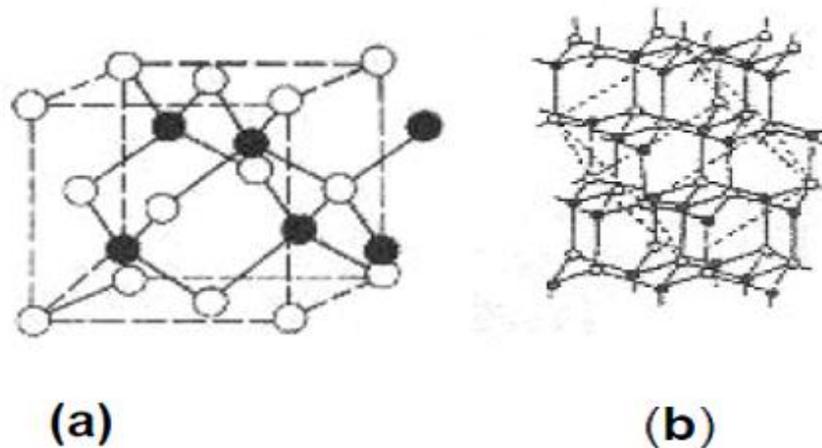


Figura 2: Estrutura do cBN, na parte (a) as esferas claras representam os átomos do elemento boro e as esferas escuras os elementos do nitrogênio; na parte (b) estrutura estratiforme do cBN (ASM Handbook, 1989).

O cBN é apenas superado pelo diamante na dureza. Devido à forte ligação covalente, a estabilidade e a sua dureza é normalmente sintetizado e usado em muitas aplicações de corte e moagem (Vel et al 1991 e Haubner et al 2002). Contudo, estas mesmas propriedades apresentam desafios significativos para sinterização de pós de cBN (Du Frane et al., 2016).

Por ser um material de elevada dureza o cBN é frágil e para muitas aplicações comerciais ele necessita elevar a sua tenacidade a fratura. Uma alternativa é consolidar o pó de cBN dentro de uma matriz de outros pós que contenha metal para criar cermets utilizados em ferramentas de corte (Singhal, et al 2005, Hotta, et al 2010 e Rosinski, et al 2012).

2.2- O cBN na indústria

Devido às suas excelentes propriedades o nitreto cúbico de boro (cBN) tornou-se um dos mais promissores materiais estruturais para aplicações de engenharia, propriedades como: elevada resistência, dureza elevada, boa resistência à corrosão, boa resistência ao desgaste, excelente resistência térmica, bem como sua elevada resistência química. O cBN é largamente utilizado na indústria metal-mecânica, indústria automobilística, usinagem de aços em geral (Wang et al., 2016).

O cBN está substituindo cada vez mais as ferramentas de base diamantadas quando utilizado como ferramentas de corte e perfuração, por possuir estabilidade térmica superior e inércia química (Monteiro et al., 2013).

O diamante possui limitações tecnológicas como por exemplo a restrição as temperaturas de trabalho, a oxidação do diamante se inicia a 600°C e acima de 900°C ele se converte em grafite além de o diamante se degradar quando em contato com metais importantes incluindo o ferro. O diamante em contato com uma liga ferrosa como aço ou níquel tem suas propriedades deterioradas pela formação de carbonetos. O nitreto cúbico de boro é a solução para as limitações adversas do diamante já que as ferramentas contendo o diamante só podem ser utilizadas a temperatura moderada e sua aplicação é restrita a materiais não metálicos e ligas não ferrosas (Monteiro et al., 2013).

O cBN, ao contrário do diamante, mantém sua estrutura estável até 2000°C. O diamante apresenta uma acentuada diminuição da dureza após 500°C, após atingir 800°C a dureza do diamante já é menor que a do cBN (Monteiro et al., 2013).

O cBN é excelente para usinar aços de dureza elevada aonde não se utiliza o diamante, e onde é ruim de usinar com o metal duro devido à baixa dureza do metal duro com relação ao cBN. Ao se utilizar o metal duro pode cegar o material muito mais rápido, mas ao se utilizar o cBN que possui elevada dureza prolonga a vida útil do material.

Comparando o cBN com os materiais abrasivos convencionais como o carvão de silício e o coridón, observa-se que o cBN fornece uma produtividade mais elevada na usinagem de metais ferrosos de elevada dureza, uma área em que normalmente não se utiliza o diamante, pois o cBN possui melhores propriedades como: alta estabilidade térmica e resistência ao ataque químico. Historicamente, o principal uso do cBN foi em ferramentas de corte em usinagem de aço temperado, ferros fundidos com Níquel (Ni) ou Cobalto (Co), e na retificação de aço rápido. Uma das vantagens do cBN, é que ele mantém sua elevada dureza em uma larga escala de temperatura, enquanto a maioria dos materiais abrasivos perde a dureza em temperaturas elevadas. Tais informações estão ilustradas na Figura 3 (Monteiro, 2012; Guimarães, 2013 e Eko et al., 2015).

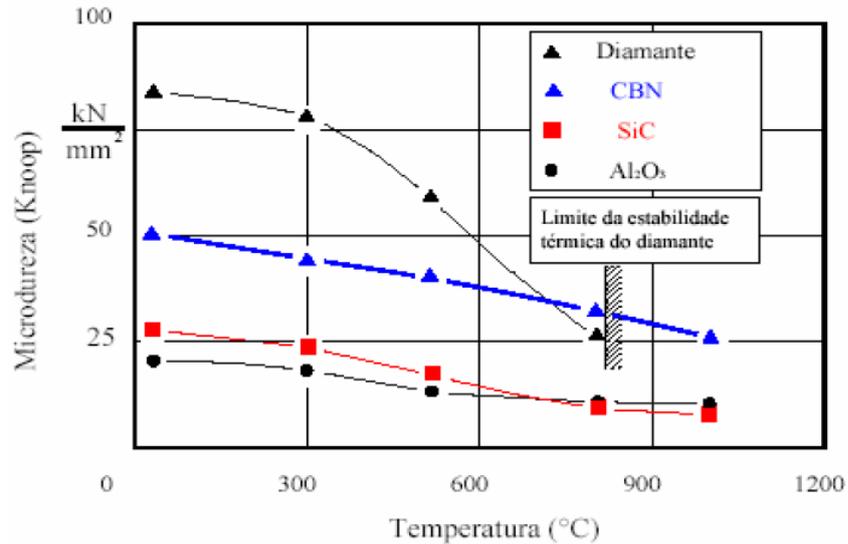


Figura 3: Dureza dos abrasivos com o aumento da temperatura (Zeilmann, 2004).

Ter uma boa resistência à oxidação e resistência ao desgaste à alta temperatura é importante para ferramentas de corte a seco e ferramentas de desgaste de alta temperatura (Yang et al., 2015).

Não existe no momento atual um material que possa ser usado como lâmina de corte para todas as aplicações de usinagem. Ferramentas de metal duro sinterizado que são utilizadas especialmente para altas velocidades de corte e altas taxas de alimentação ainda dominam a indústria de processamento de metais (Klimczyk et al., 2016).

Segundo Novikov (1993) Para o desenvolvimento de um material compósito a base de cBN o princípio básico é aliar “condições da obtenção – estrutura – propriedades”. O pesquisador Shulzhenko (1963) acrescenta que para obter compósitos a base de cBN, é necessário realizar a sinterização reativa dos pós de cBN, ligas metálicas e compostos refratários. Esta sinterização deve ocorrer sob condições de altas pressões (até 8,0 GPa) e altas temperaturas (até 2000° C). As condições de sinterização garantem que a estrutura do compósito apresente grãos de cBN dispersos em uma matriz ligante (Bobrovnitchii et al., 2009).

O nitreto cúbico de boro (cBN) por si só, é frágil e não tem a resistência à fratura necessária para muitas aplicações comerciais. Uma alternativa é criar cermets para ferramentas de corte sinterizando o pó de cBN junto com pós contendo metal e cerâmica (Du Frane et al., 2016).

Algumas aplicações comerciais de materiais a base de cBN são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Aplicação de algumas marcas de materiais à base de cBN (Barry, 2005 apud Bobrovnitchii et al., 2009).

Nome comercial	Ramos de aplicação
Amborite	Usinagem contínua e intermitente dos aços ligados endurecidos, ferros fundidos cinzentos e ferros fundidos refinados
DBC 90	Semi-acabamento dos aços endurecidos e ferros fundidos refinados
Sumiboron BN 200	Usinagem contínua e intermitente de aços ligados endurecidos e ferros fundidos de alta resistência ao desgaste
Compósitos Kiborit	Acabamento final de aços endurecidos e ferros fundidos cinzentos Usinagem contínua e intermitente de aços com alta dureza e ligas endurecidas

PCBN é um material excelente para ferramentas de usinagem em metais ferrosos. Para aplicações do tipo de desgaste e abrasão os compósitos de PCBN são sinterizados sobre o substrato de carboneto de tungstênio. Um agente de cimentação, inibidor de crescimento dos grãos, e intensificador da tenacidade são adicionados a camada cBN (Qian et al., 2015).

O cBN é um composto semicondutor e em larga faixa se torna um isolante. O cBN possui condutividade térmica que possibilita sua utilização com dissipador de calor para lasers semicondutores e dispositivos micro-ondas. Em tais aplicações a superfície do cBN é revestida com metal ou liga de alumínio por deposição química de vapor. Pode também ser metalizado com níquel por deposição química a vapor ou por pulverização catódica com ouro ou alumínio (Vel et al., 1991).

2.3- A influência dos ligantes na sinterização de cBN

Segundo Sumiya (2000) e Can (2009) a matriz ligante tem como principal função fixar cristais de cBN e garantir que o material seja resistente o suficiente para prevenir surgimento de trincas ou desprendimento do grão antes do tempo. O ligante também auxilia na diminuição dos parâmetros de sinterização do cBN (Chagas, 2012).

A utilização de ligantes nas pastilhas de cBN, está relacionado a possibilidade de formação de uma fase contínua que fixe as partículas de cBN, o que fornecerá maior tenacidade ao compósito. No presente momento é aceito que os ligantes dissolvem parte das partículas de cBN, formando boretos e nitretos como fase contínua. É preciso ressaltar que nem todos os elementos químicos são capazes de dissolver as partículas de cBN durante a aplicação de altas pressões e temperaturas

e, desta forma, contribuir para a sinterização no nitreto cúbico de boro. Alguns dos elementos que comprovadamente possibilitam a formação da fase contínua entre as partículas de cBN são o alumínio e o titânio (Valpassos et al., 2007 a).

Durante a sinterização a interação do cBN com os ligantes formam uma solução sólida contínua de boretos e nitretos. Essa fase contínua que envolve as partículas de cBN caracteriza um material compósito com propriedades relacionadas ao ligante escolhido. Uma combinação de TiN e AlN permite a formação de uma microestrutura fina e homogênea que melhora a tenacidade do inserto, mas diminui a resistência à abrasão (Monteiro et al., 2013).

Na formação de compósitos de cBN deve-se observar vários fatores para a escolha do ligante adequado. O ligante deve apresentar: propriedades mecânicas que permitam manter as características de corte do compósito nos processos de usinagem. Uma boa adesão entre o material ligante e as partículas de cBN é altamente necessária. Não devem existir fases indesejáveis que prejudiquem a sinterização durante a aplicação de altas pressões e altas temperaturas. Os coeficientes de dilatação e compressibilidade do ligante devem ser parecidos com os das partículas de cBN para evitar o surgimento de trincas na interface do compósito. Fatores como disponibilidade do ligante no mercado e facilidade para a realização das etapas de pré tratamento, como: trituração, moagem, aquecimento, oxidação também devem ser observados (Valpassos et al., 2007 b).

No processo de sinterização a escolha do teor de ligante é considerada uma etapa importante. O ligante influencia a conexão entre os grãos de cBN e desempenha um papel crítico no fortalecimento de compósitos baseados em cBN (Yang et al., 2016).

Para compósitos com porcentagem elevada de nitreto cúbico de boro os ligantes apenas ativam o processo de sinterização e preenchem as lacunas entre os grãos de cBN, aumentando assim a tenacidade à fratura, mas não influenciam significativamente outras propriedades do compósito, que são determinadas pela presença do cBN (Klimczyk et al., 2016).

Ligantes para sinterização de PcBN são geralmente classificados em metálico ou cerâmico. Zheng e Yano (2004), McKie (2011), e Zhao e Wang (2008) escrevem que os ligantes metálicos utilizados como alumínio (Al) ou titânio (Ti), têm boa condutividade térmica e tenacidade. Mas geralmente são moles, especialmente a temperaturas elevadas durante a moagem ou corte. Segundo Park (2011), Umer

(2012), Katuku (2012) os ligantes cerâmicos, tais como TiN, ou TiC, possuem excelente dureza e resistência térmica, mas têm baixa condutividade térmica e resistência (Yang et al., 2016).

Yang desenvolveu uma pesquisa com Ti_3AlC_2 uma espécie de composto ternário. A fase MAX (por exemplo, Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 e Ti_2AlC) é uma espécie de composto ternário em que M se refere a um metal de transição, A referisse a um elemento do grupo A e X refere-se a carbono. Essa fase MAX normalmente combina as propriedades relevantes do metal e da cerâmica, isto é, baixa densidade, baixa dureza, resistência ao choque térmico, alta condutividade térmica / elétrica e boa resistência à oxidação (Yang et al., 2016).

Em um estudo sinterizando compósitos cBN- Ti_3SiC_2 , o Ti_3SiC_2 foi escolhido como ligante porque possui uma combinação de muitas das melhores propriedades de metais e cerâmica (Barsoum et al., 1096; Low et al., 1998; Raghy et al., 1998). Os estudos dos compósitos de fase BN preparados através de sinterização de alta pressão e alta temperatura foram focados em dureza e módulo de elasticidade. Para medidas de dureza utilizaram o indentador Knoop e verificaram que os compósitos sinterizados com maior teor de Ti_3SiC_2 apresentam a maior dureza. Com relação ao módulo de Young os valores mais altos, foram os das amostras com baixo teor de Ti_3SiC_2 (Benko et al., 2004).

2.4- cBN com ligantes metálicos

Para melhorar sinterização do compósito de cBN e a ligação entre as fases, podem ser utilizados elementos de natureza metálica ou intermetálica, como por exemplo: titânio (Ti), alumínio (Al), níquel (Ni), tungstênio (W) e cobalto (Co), ou uma combinação destes (Can et al., 2009).

No processo de sinterização de compósitos de PcBN, são adicionados com frequência ligantes como os metais dos grupos IVB, VB, e VIB da tabela periódica ou os seus compostos. Também podem ser utilizados como aditivos no processo de sinterização materiais como: o alumínio, cobalto, níquel, titânio, nitreto de alumínio e óxido de berílio (Zhang et al., 2015).

Ligantes podem ser utilizados para impedir a formação do óxido de boro, que afeta a difusão superficial entre os cristais de cBN. São utilizados ligantes como o elemento alumínio (Al) para reduzir o teor de B_2O_3 , permitindo que o Boro (B) livre

possa reagir com outros elementos como Fe, Si, Ti, Mg e outros compostos que possam constituir o ligante (Monteiro et al., 2013).

Ligas à base de Ni estão sendo utilizadas como materiais estruturais e também na indústria aeroespacial por possuir uma elevada resistência térmica e resistência à corrosão. (Lim et al., 2014, Karaköse e Keskin 2015, Maile, 2013) A fluidez e molhabilidade das ligas de Ni para cobrir as partículas de cBN podem melhorar se Cr e Ti forem adicionados à matriz de Ni, o resultado será um elevado ponto de fusão e boas propriedades mecânicas das ligas (Wang et al., 2016).

2.4.1- cBN com Alumínio

Os pesquisadores Walmsley e Lang investigaram o material composto de cBN-Al conhecido como Amborite, verificaram que Al tinha se transformado em AlN e AlB₂. Estas fases impedem que cBN se converta em hBN. (Walmsley e Lang, 1987 apud Mckie et al., 2011) Rong e Fukunaga mais tarde descobriram a presença de uma terceira fase, α -AlB₁₂ (Rong e Fukunaga, 1994 apud Mckie et al., 2011).

Rong e Yano descobriram que os grãos de AlN são encontrados em torno de grãos cBN, mas não encontrou grãos de AlB₂ em contato com cBN. O diboreto de alumínio (AlB₂) forma uma rede, em grande parte contínua, nos canais entre cBN e AlN (Rong e Yano, 2004).

Mckie et al (2011) realizou uma pesquisa com compostos de cBN-Al variando o tamanho dos pós de cBN (2-20 μ m) e a quantidade inicial de Al (15-25%), utilizando condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT).

Na Figura 4 observa-se uma imagem do microscópio eletrônico de varredura que mostra a microestrutura dos compósitos cBN-Al.

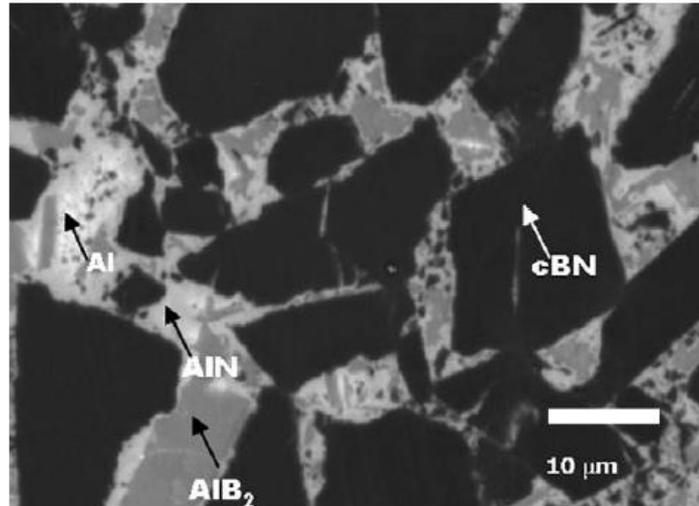


Figura 4: Microestrutura de um composto cBN- Al com 25 % de alumínio, mostrando as fases presentes (Mckie et al., 2011).

A fase escura é o cBN, a fase cinza claro é AlN, a fase cinza mais escura é AlB₂ e a fase leve é Al não reagido (Mckie et al., 2011).

Os resultados para dureza são observados na Figura 5:

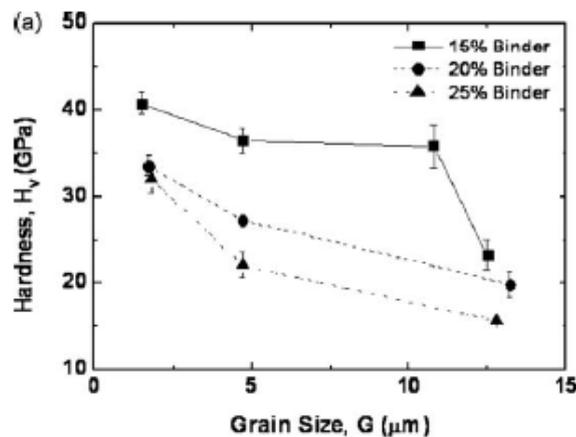


Figura 5: Dureza dos compostos de PcBN-Al em função do tamanho de grãos de cBN: (a) Dependência do tamanho do grão cBN (Mckie et al., 2011).

Observa-se que a dureza dos compósitos de PcBN-Al diminui com o aumento do tamanho do grão de cBN e com o aumento da quantidade de ligante (Mckie et al., 2011).

Neste trabalho também se concluiu que a resistência à fratura depende do tamanho do grão e da quantidade de ligante, mas em muito menor extensão do que a dureza e apresenta uma tendência menos clara. Os valores de tenacidade à fratura

são elevados. Eles não mostram dependência clara do tamanho do grão e do conteúdo do ligante (Mckie et al., 2011).

O alumínio geralmente é utilizado como um aditivo na sinterização do cBN. O AlN pode ser formado através da reação de Al e cBN através de alta pressão e alta temperatura de sinterização. O AlN funciona como ligante entre os grãos de cBN (Rong e Fukunaga, 1994). Outros produtos da reação como: AlB_2 e AlB_{12} que podem degradar a resistência mecânica do compósito também foram relatados (Rong e Yano 2004). Para evitar o aparecimento de AlB_2 e AlB_{12} os compactos de cBN poderiam ser sinterizados com AlN como aditivo em HPHT (Liu, et al 2006).

2.5- cBN com ligantes cerâmicos

Estão sendo utilizadas as cerâmicas e seus compósitos para ligas de alta resistência (Can et al., 2009). Exemplo de cerâmicas para a matriz de cBN são carbonetos, nitretos, boretos e carbonitretos do grupo IVa, Va ou VI da tabela periódica (Chagas, 2012).

O cBN já foi utilizado como fase reforço de uma matriz cerâmica de Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3 . Neste trabalho dos pesquisadores Zhao e Wang o cBN ocupa 50% da fração em peso de todo o material. O objetivo foi produzir pastilhas para usinagem que foram sinterizadas por plasma pulsado, (SPS), utilizando temperaturas entre 1250°C e 1450°C. A Figura 6, mostra uma micrografia produzida por Zhao, onde podem ser observados os grãos de cBN em uma matriz cerâmica (Zhao e Wang, 2009).

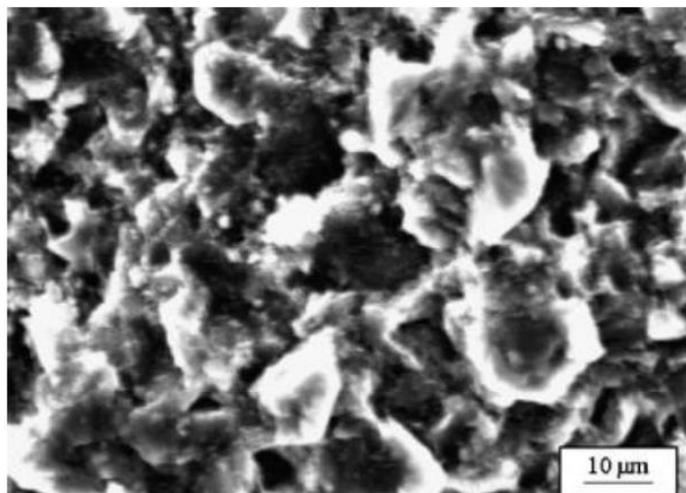


Figura 6: Grãos de cBN em uma matriz cerâmica (Zhao e Wang, 2009).

Shan (2012) em seu trabalho, preparou sistemas de ligação vitrificada de $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$ com e sem TiO_2 e produziu compósitos cBN de ligação vitrificada. A ligação vítrea é um tipo de ligação aplicada para fixar grãos abrasivos nas rodas de rebolos. Os rebolos de ligação vitrificada apresentam excelentes propriedades devido aos materiais de ligação vitrificadas.

Os compostos dos elementos do grupo IV-VI são frequentemente adicionados ao cBN para melhorar a estabilidade térmica e química das ferramentas de corte. Carbetos ou nitretos de titânio tais como TiC ou TiN são frequentemente utilizados como ligantes com cBN. Umer e seu grupo desenvolveram uma pesquisa em que o pó de cBN foi revestido com nanopartículas de TiN antes da sinterização com o objetivo de melhorar a homogeneidade da microestrutura (Umer et al., 2012).

O revestimento de cada partícula cBN com o material ligante antes da sinterização possibilita a obtenção de uma microestrutura perfeita na distribuição de fases garantindo uma reação completa na interface de cBN e partículas ligantes. Após o estudo concluíram que o revestimento de partículas de cBN antes da sinterização conduz a microestruturas realmente homogêneas com TiN distribuído nos limites de grãos de cBN (Umer et al., 2012).

Hokamoto realizou uma pesquisa em que o TiB_2 , cBN e seus pós misturados foram consolidados em várias condições até 850°C . A consolidação de choque de pós cerâmicos duros a alta temperatura foi utilizada como um meio para melhorar a ligação entre os pós e para diminuir o número de fissuras geradas na amostra consolidada. Essa consolidação foi realizada utilizando-se um conjunto de ondas de choque subaquático para a compactação dos pós. O uso de temperatura é para melhorar a deformação plástica e fusão superficial dos pós e permitir a redução da pressão de choque necessária para a consolidação. As amostras apresentaram poucas fissuras devido ao efeito da diminuição da sua diferença térmica entre a superfície fundida e o interior do Pós (Hokamoto et al., 1997).

2.6- Nióbio

O britânico Charles Hatchett é responsável pela descoberta do elemento químico nióbio, no começo do século XIX. O nióbio também é conhecido como colúmbio, mas a União Internacional de Química recomenda o uso do nome nióbio, em homenagem a deusa Niobe, filha de tântalo segundo a mitologia grega. O nióbio

possui mais baixa concentração na crosta terrestre, na proporção de 24 partes por milhão. Elemento de número 41 na tabela periódica, classificado como metal de transição. Sua densidade é de 8,57 g/cm³. Encontra-se no estado sólido da matéria considerando condições normais de temperatura e de pressão (CNTP) ou seja, a 0 °C e pressão atmosférica ao nível do mar (Junior, 2009).

O nióbio é um metal extraído principalmente do mineral columbita. Porém o Nióbio possui afinidade geoquímica com o tântalo e são encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. O nióbio pode ser obtido a partir do pirocloro, loparita, euxenita, manganotantalita, samarkita dentre outros. As principais características do minério fazem dele uma riqueza estratégica não somente para várias potências internacionais como Estados Unidos e China, como também para países como o Brasil que detém 98,2% das reservas mundiais (Junior, 2014).

Na atualidade, o Brasil possui as três maiores reservas exploradas de nióbio no mundo estão localizadas em Araxá, no Estado de Minas Gerais e também Catalão e Ouidor, no Estado de Goiás. Todas são de origem carbonatítica (Junior, 2009).

Além das reservas brasileiras também há nióbio em depósitos na Rússia, Canadá, Groelândia, Angola, Gabão, Quênia, Estados Unidos, China, Arábia Saudita, Austrália, Tanzânia, República Democrática do Congo, Finlândia, Maláui, Noruega, África do Sul, Zâmbia, Namíbia, Índia, Espanha e outros (CBMM, Junior, 2009).

Essa grandiosa quantidade de nióbio permite diversas pesquisas utilizando o Nióbio, dentre elas está o processo de Aspersão Térmica, que é um revestimento obtido a partir do processo de combustão ou por arco elétrico. O tratamento por aspersão térmica tem uma vantagem que é de garantir a permanência das propriedades mecânicas e metalúrgicas dos revestimentos (Melo, 2017).

O nióbio tem sua importância relacionada a sua baixa dureza e alta resistência que o permitem resistir a elevadas temperaturas sem sofrer corrosão. A aplicação mais comum do nióbio, encontra-se principalmente na siderurgia e ocasionalmente no segmento não metalúrgico (Junior, 2009, Melo, 2017).

O nióbio é utilizado como elemento de liga para garantir a integridade dos tubos que fazem a transmissão de óleo em alta pressão, utilizado também na fabricação de aços inoxidáveis tanto a base de carbono como a base de ferro, o aço ferrítico, responsável por 10% do consumo mundial de nióbio. O nióbio se adicionado ao aço o torna mais leve e resistente a fratura e torções. Devido a essas propriedades e muito utilizado em turbina de aeronaves a jato, comerciais e militares e também em

escapamentos de automóveis, onde existe um calor intenso e o ambiente é muito agressivo e corrosivo. Na indústria eletrônica é utilizado para fabricação de lentes para câmeras, tomógrafos de ressonância magnética. O nióbio pode também ser utilizado na indústria naval, marítima, bélica e nuclear (Junior, 2009, Melo, 2017).

Na indústria siderúrgica para fabricação dos aços microligados, são utilizados o nióbio, o titânio e o vanádio, pois possuem uma alta afinidade com o carbono. Quando se trata do nióbio as adições são na faixa de 0,04%, ou seja, para cada tonelada de aço, são acrescentadas 400 gramas de nióbio. A vantagem da utilização do nióbio em relação ao vanádio e ao titânio é que ele possui maior resistência, porém se o nióbio for utilizado em conjunto com os outros elementos, pode possibilitar ganhos de sinergia à liga, como a adição de nióbio e titânio, por exemplo, na liga de alta resistência, confere uma qualidade melhor ao produto (Junior, 2009).

As superligas são um dos tipos de materiais que mesmo em atmosferas oxidantes e corrosivas e temperaturas acima de 650° C, podem funcionar durante um longo tempo. Existem diversos tipos de superligas que utilizam nióbio, uma delas é a liga INCONEL 718, com teor de 53% de níquel (Ni); 18,6% de Cromo (Cr); 18,5% de Ferro (Fe) e 5,3% de Nióbio (Nb). A liga 718 é utilizada principalmente nos motores a jato e motores militares (Junior, 2009).

O nióbio também é utilizado em componentes de lâmpadas de alta intensidade para iluminação pública, associado ao metal tungstênio (W), para atividades que necessitam alta resistência mecânica e associado ao sódio (Na) para conferir resistência à corrosão (Junior, 2009).

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, representando mais de 90% do total mundial. Não importa produtos derivados do nióbio. É auto-suficiente para atender as demandas do mercado interno. O país exportou aproximadamente 71.263 toneladas de liga Fe-Nb, com 47.034 toneladas de nióbio contido, aproximadamente 90% de sua produção e 880 toneladas de óxido de nióbio (Junior, 2015).

São duas empresas que extraem o minério, beneficiam e elaboram os produtos finais de nióbio no Brasil: a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá, Minas Gerais e a Mineração Catalão de Goiás Ltda, controlada pelo grupo Anglo American do Brasil, de capital britânico. Em 2008, a CBMM produziu 91,44% do total nacional produzido da liga Ferro-Nióbio e 100% da produção de óxido de nióbio (Junior, 2009).

Hansson (2018) desenvolveu uma pesquisa na qual o nióbio foi utilizado para produzir aço pré-endurecido, o nióbio tem a função de controlar o tamanho do grão de austenita durante as etapas de tratamento térmico e, assim, controlar e aumentar a resistência ao impacto do aço.

A indústria de processos químicos utiliza de maneira extensiva os materiais de tântalo, mas o tântalo e suas ligas são caros quando comparados com o zircônio por exemplo que também é resistente a corrosão. Um projeto para desenvolver novas ligas de nióbio com resistência à corrosão e propriedades mecânicas aprimoradas foi desenvolvido por H.C. Starck e os primeiros resultados que essas novas ligas de nióbio têm resistência à corrosão melhorada de forma significativa em relação ao nióbio puro e ao zircônio. (Aimone e Yang, 2018)

2.7- Níquel

O níquel apresenta uma boa resistência à oxidação e à corrosão, portanto é muito utilizado em ligas ferrosas e não-ferrosas, com o intuito de alcançar uma melhor resistência mecânica em altas temperaturas e resistência à corrosão. O níquel e suas ligas possuem uma boa condutividade térmica e elétrica, e propriedades magnéticas que os tornam muito valiosos (Nickel, 1973).

No meio industrial, uma importante aplicação do níquel é ser utilizado como elemento de adição em ligas constituídas de ferro como os aços inoxidáveis, ferros fundidos, e também em alguns aços especiais. A utilização do níquel nesses casos tem o intuito de aumentar a resistência mecânica da liga. O níquel também é utilizado como metal base para a produção de superligas de níquel (Rezende, 2014 e Miao, 2012).

O termo superliga foi criado para descrever um conjunto de ligas desenvolvidas para aplicações que demandam um elevado desempenho, combinando materiais que possuem alta resistência à corrosão e mecânica quando submetidas a temperaturas superiores à 650°. As superligas também apresentam como características: alta condutividade térmica, baixa expansão térmica, boa resistência a fadiga térmica, a fluência, boa ductilidade e estabilidade metalúrgica (Baldan, 2009).

Um estudo realizado fornece algumas sugestões úteis para melhorar a força de rendimento que depende da temperatura da solução sólida fortalecendo ligas à base de níquel durante a fabricação. De acordo com seus resultados calculados e

experimentais refinar o tamanho de grão em uma faixa limitada pode aumentar a força de rendimento de superligas a base de níquel (Kou, et al., 2018).

2.8- O sistema NiNb

Os estudos sobre compostos intermetálicos formados a partir de pós do sistema Ni-Nb e produzidos por moagem de alta energia foram dedicados a compreender o mecanismo de transição da fase cristalina-amorfa (Koch et al., 1983, Nasu et al., 1990).

A Figura 7 apresenta um diagrama de fase do sistema NiNb.

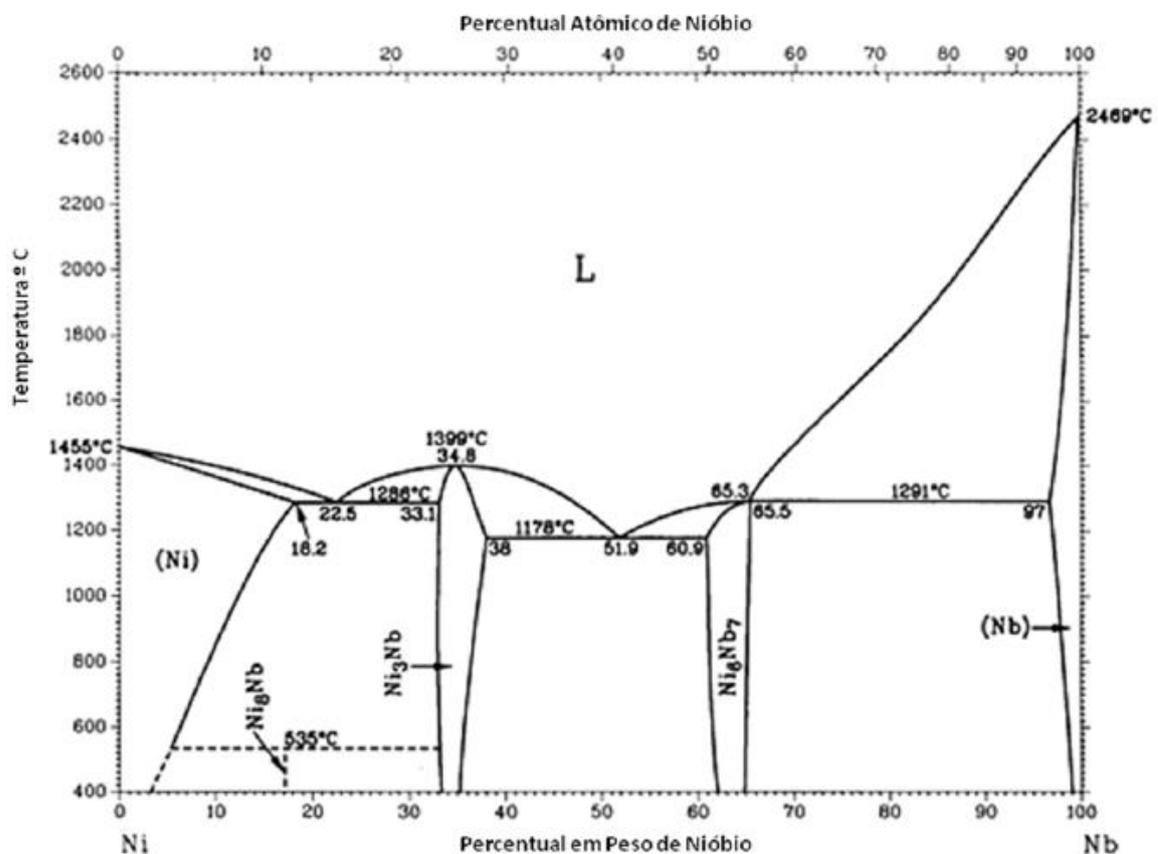


Figura 7: Diagrama de fase do sistema NiNb (Pedrosa, 2007).

O diagrama de fases é levantado com base na termodinâmica estável, o próprio processo de sinterização está fora do equilíbrio a elevada pressão desloca o diagrama de equilíbrio. Neste trabalho utilizou-se temperatura de sinterização de 1550°C, uma pressão de 7,7GPa durante o tempo de 3 minutos.

Dentro da câmara compressiva a pressão também varia, não é homogênea, a câmara de sinterização não é hidrostática é quase hidrostática, não tem equilíbrio

termodinâmico. Durante a sinterização com a alta pressão aplicada, ocorre consolidação e acomodação das partículas, essas partículas justapostas se movimentam através dos contornos de grãos, esses movimentos alteram o gradiente de pressão o que também altera a temperatura ($PV = nRT$). Portanto a temperatura também não é homogênea. Alterando-se a pressão a temperatura se altera proporcionalmente já que o volume e o número de mols se mantem constante. Não é possível ter total controle sobre o que se forma dentro da câmara HPHT.

O ponto de fusão do níquel é 1455°C e o do nióbio é 2469°C quando o Níquel e o Nióbio se ligam podem surgir compostos intermetálicos, que apresentam composição definida. Nesse projeto optou-se por partir da composição de 90% de Nióbio, 10 % de Níquel e utilizar adições de carbono de 0,25%C, 0,50%C,1,00%C. Para a proporção final da liga continuar 100% a porcentagem de Nióbio da liga diminuí de maneira equivalente a porcentagem de carbono que estava sendo adicionada. A quantidade de Níquel permaneceu fixa em 10%.

Durante a sinterização é esperado o surgimento de carbetos de Nióbio, compostos intermetálicos do tipo Ni_3Nb , NiNb , também podem surgir carbetos duplos de Nióbio e Níquel já que o processo de sinterização utiliza alta pressão e alta temperatura o que significa que não estamos em um a região de estabilidade termodinâmica, o diagrama Níquel Nióbio é deslocado o que possibilita o surgimento de compostos que não estavam sendo esperados naquela região do diagrama. Utilizando o ensaio de Difração de raio (DRX) pode-se verificar quais intermetálicos e carbetos realmente foram formados.

2.8.1- Sistema Nb- Ni e a adição de boro

Pedrosa (2007) escreve que para o sistema NiNb , os átomos de Nióbio formam uma solução sólida substitucional com o Níquel. Os átomos de Nióbio ocupam posições substitucionais da célula CFC do Níquel. Como o raio atômico do Nióbio é maior do que o do Níquel (Raio atômico $\text{Ni} = 0,162 \text{ nm}$ e Raio atômico $\text{Nb} = 0,208 \text{ nm}$) isso provoca uma expansão dá célula unitária. Ocorre então a formação de uma solução sólida supersaturada (SSS) de Nióbio no Níquel.

Foi adicionado 0,3% em peso de boro ao sistema NbNi para estudar a amorfização da liga. (Pedrosa, 2007) o difratograma da liga com adição de Boro depois de Moagem de Alta Energia (MAE) é mostrado na Figura 8.

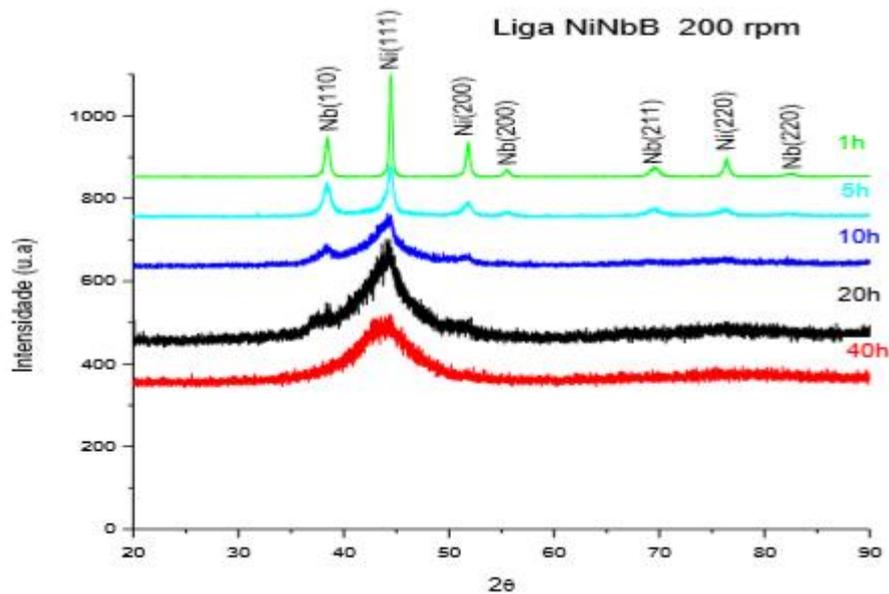


Figura 8: Difratogramas da liga NiNbB após MAE (Pedrosa, 2007).

Com os resultados do difratograma constatou-se que o Boro influencia na amorfização da liga principalmente após 20 horas de moagem. Nesse estudo a concentração de Boro é pequena 0,3% (%Wt) mas seu efeito é já considerado significativo (Pedrosa, 2007).

Considerando o sistema ternário NiNbB, a interação NiNb é preferencial já que o Nb possui uma larga extensão de solubilidade no Níquel enquanto que nos sistemas NiB e NbB a solubilidade do boro é muito pequena. Então é de se esperar que o primeiro mecanismo envolvido nas reações de estado sólido durante a moagem é a difusão do Nióbio em direção ao reticulado cristalino do Níquel e a introdução de defeitos e discordâncias na fase NiNb. Com a alta taxa de defeitos é possível então acomodar uma razoável concentração de B. Acredita-se que a introdução do B na Solução sólida substitucional (SSS) provoque uma expansão do reticulado cristalino aumentando a quantidade de Nb que pode ser dissolvido. Como resultado a fase predominante do material preparado por moagem de alta energia é uma solução sólida NiNbB (Pedrosa, 2007).

Assim como o boro pode trazer benefícios para o sistema NiNb, este trabalho se propõe a estudar os benefícios do carbono para um ligante Nb-Ni-C.

2.8.2- Outras ligas com Nióbio

O nióbio é uma riqueza estratégica não somente para várias potencias internacionais como Estados Unidos e China, especialmente do Brasil que detém 98,2% das reservas mundiais (Junior, 2014).

Byun (2017) realizou um estudo para fabricar a liga de Mo-Nb-Si-B e investigar o efeito da adição de Nb nas propriedades microestruturais e mecânicas dessa liga. O nióbio (Nb) foi adicionado a uma liga Mo-Si-B, por metalurgia do pó, para melhorar as propriedades mecânicas. A substituição apropriada de Mo e Nb na liga Mo-Nb-Si-B pode proporcionar peso leve e propriedades mecânicas melhoradas.

Contataram que os valores para densidade relativa utilizando o método de Arquimedes foram 95,86% para a liga de Mo-Si-B e 95,79% para a liga de Mo-Nb-Si-B. Os valores de dureza Vickers das ligas Mo-Si-B e Mo-Nb-Si-B foram 590 Hv e 425 Hv, respectivamente, e a liga Mo-Si-B mostrou o maior valor de dureza. No entanto, a liga de Mo-Nb-Si-B apresentou um valor de tenacidade à fratura de $14,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ maior (Byun, 2017).

O tamanho dos cristalitos do pó de Mo e Nb, moído com esferas no moinho planetário foi calculado e o resultado e mostrado na Figura 9 (Byun, 2017).

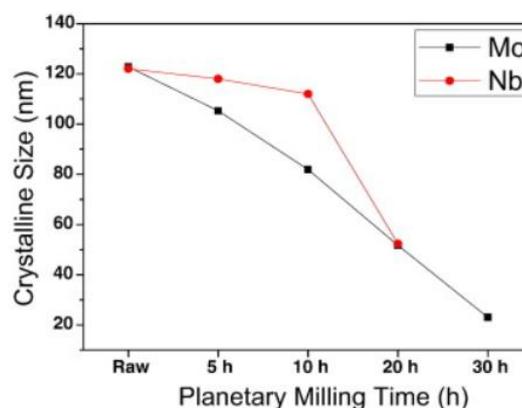


Figura 9: Tamanho do cristalito dos pós moídos no moinho planetário em tempos diferentes (Byun, 2017).

O tamanho cristalito dos pós de Mo diminuiu gradualmente com o aumento do tempo de moagem, mas o tamanho do cristalito dos pós Nb diminuiu rapidamente após a moagem planetária para 10 h. Os tamanhos dos cristalitos iniciais dos pós Mo e Nb foram aproximadamente 120 nm. Após 20 h de moagem, os tamanhos cristalinos do pó de Mo e Nb diminuíram para cerca de 50 nm. O tamanho cristalino dos pós de Mo após moagem planetária durante 30 h foi de quase 20 nm e o tamanho cristalino dos pós Nb não pôde ser calculado porque o pico Nb não foi detectado nos DRXs.

2.8.3- Observando os resultados de Oliveira para o ligante Nb-Ni

O trabalho de Oliveira (2016) propõe uma nova tecnologia de fabricação de pastilhas de PcBN mediante uso de um novo ligante metálico como agente sinterizante, no caso, ligas de Nb-Ni. O grande desafio foi encontrar as condições necessárias para a sinterização, tanto do cBN quanto do WC simultaneamente, além disso promover a ligação física e química entre essas duas camadas. É inédita a utilização do Nb como ligante com adições de Ni, utilizando tanto para o WC como para o cBN.

Foram fabricadas pastilhas duplas de cBN e WC. Compósitos tipos sanduíche, utilizando como substrato camadas com maior tenacidade que o cBN, como o WC, sem alterar a dureza da camada de corte, formando desta maneira uma pastilha dupla que alia a dureza do cBN com a tenacidade do WC (Oliveira, 2016).

Direcionando a atenção para o ligante observa-se que foram analisadas 3 composições diferentes para a liga Ni – Nb. A tabela 2 mostra essas composições. A palavra ligante é representada por (LI) (Oliveira, 2016).

Tabela 2: Composição das misturas utilizadas (Oliveira, 2016).

Nome	Composição
LI (1)	90%Nb +10%Ni
LI(2)	80%Nb + 20%Ni
LI(3)	70%Nb + 30%Ni

Os parâmetros de sinterização utilizados podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de sinterização (Oliveira, 2016).

Temperatura °C	Pressão (GPa)	Tempo de sinterização (min)
1550	7,7	3
1650	7,7	3
1750	7,7	3
1850	7,7	3

Os pós de Nb e Ni apresentaram uma larga distribuição granulométrica como está sendo mostrado na Figura 10. Essa grande distribuição granulométrica dos ligantes pode ser benéfica para os processos de sinterização, pois grãos de tamanhos diferentes podem contribuir para diminuição da porosidade no estado compactado (Oliveira, 2016).

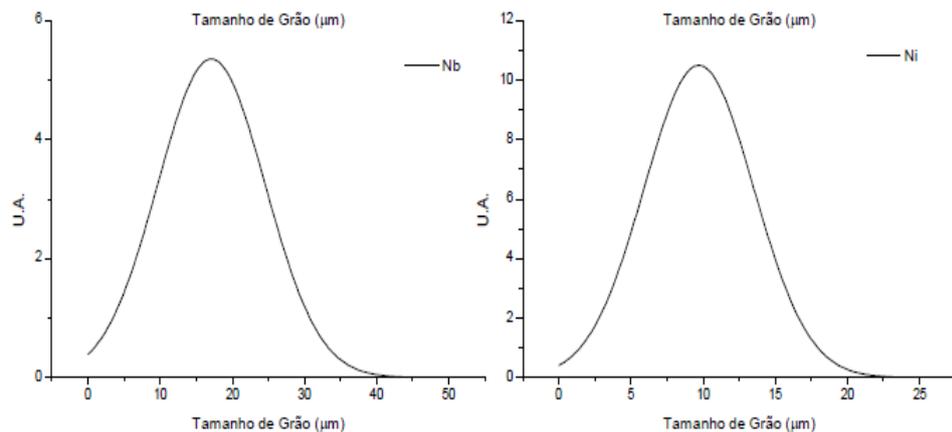


Figura 10: Distribuição granulométrica dos pós utilizados (Oliveira, 2016).

Através da análise de DRX constatou-se que em nenhum dos pós foi encontrado picos de fases indesejáveis. A primeira análise realizada nos ligantes sinterizados foi o DRX, que está sendo mostrado no gráfico da Figura 11 (Oliveira, 2016).

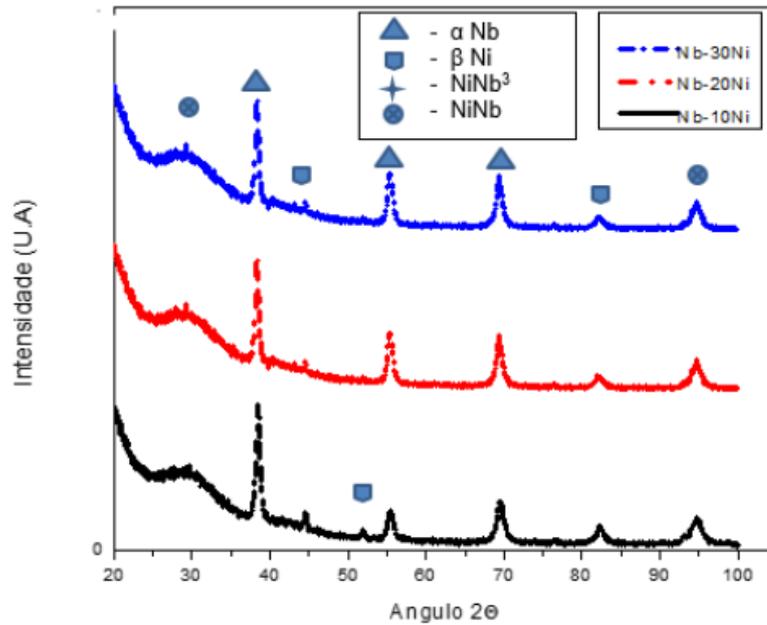


Figura 11: DRX das ligas de Nb-Ni (Oliveira, 2016).

Após a sinterização das amostras com diferentes teores de Ni, eram esperadas duas fases, α -Nb e NiNb. A fase NiNb aparece encoberta por uma grande quantidade de ruído que comumente ocorre para baixos ângulos de difração. Porém, também foi encontrado picos de NiNb_3 . Esta fase é considerada importante, pois aumenta significativamente a dureza da liga. Através do Raio-X não pode ser observado uma diferença significativa nas proporções das fases presentes nas 3 diferentes ligas (Oliveira, 2016).

Através do ensaio de dureza realizado nas ligas pode se obter o resultado que está sendo mostrado no gráfico da Figura 12 (Oliveira, 2016).

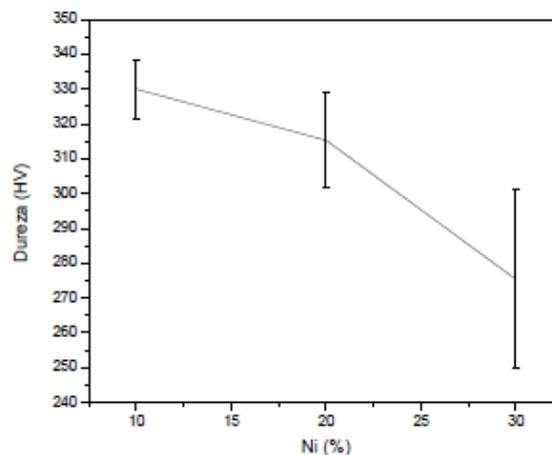


Figura 12: Gráfico relacionando a dureza com a adição de Ni nas amostras sinterizadas de Nb (Oliveira, 2016).

Os resultados de dureza apresentados foram muito próximos estatisticamente, mas pode ser observada uma tendência a diminuição da dureza com o aumento do teor de Ni. Isso pode ser explicado pelo aumento da porosidade, que fica claro nas micrografias que estão apresentadas nas Figuras 13, 14 e 15. O aumento na quantidade de micro poros pode estar afetando diretamente a dureza da liga. Porém, esses micro poros não são suficientes para diminuir as propriedades mecânicas como, rigidez e limite de escoamento (Oliveira, 2016).

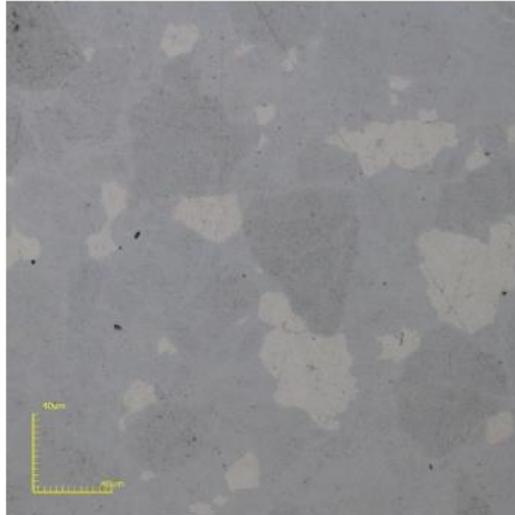


Figura 13: Micrografias com o aumento de 1175X Nb-10%Ni (Oliveira, 2016).

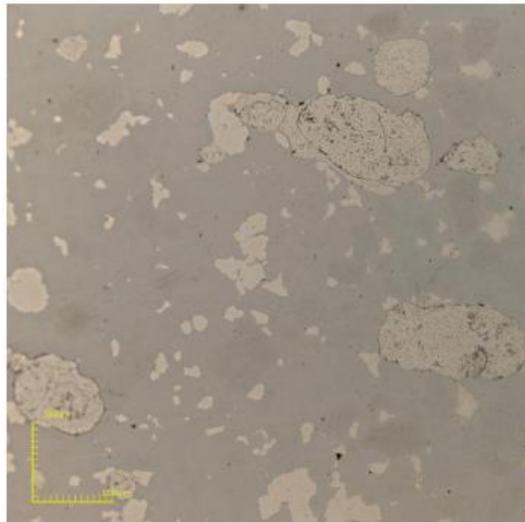


Figura 14: Micrografias com o aumento de 1175X Nb-20%Ni (Oliveira, 2016).

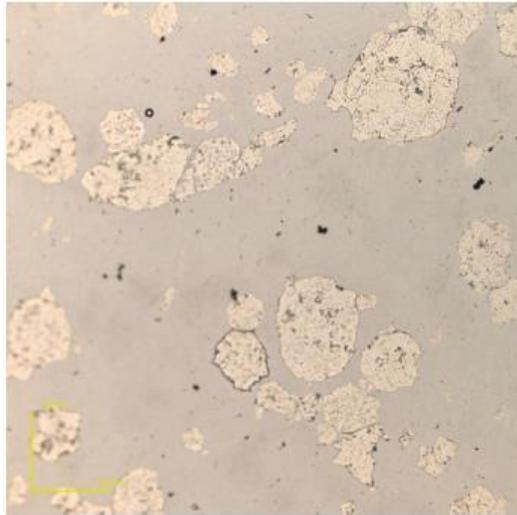


Figura 15: Micrografias com o aumento de 1175X Nb-30%Ni (Oliveira, 2016).

Na Figura 16 está sendo mostrado o gráfico que relaciona a densificação com a composição das amostras sinterizadas (Oliveira, 2016).

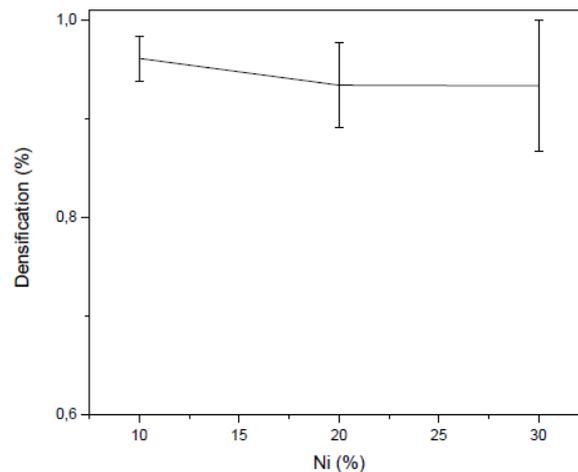


Figura 16: Gráfico da densificação das ligas de Nb-Ni, relacionada a composição das amostras sinterizadas (Oliveira, 2016).

Os resultados de densificação estão mostrando uma alta densificação das ligas, o que comprova que ocorreu uma boa sinterização para ambos os casos. Pode-se perceber que as ligas com 10% de Ni tiveram menor quantidade de poros se comparadas com as ligas de 10 e 20%. As ligas com 10% de Ni também apresentaram melhores resultados de dureza, em contrapartida apresentaram uma rigidez ligeiramente menor. As condições utilizadas na sinterização foram as mesmas utilizadas na sinterização de cBN, o que torna as ligas de Nb-Ni promissoras na sinterização de ligas cBN. Sobretudo, para utilizações em altas temperaturas. Devido

a maior dureza alcançada e o baixo aparecimento de poros, o ligante utilizado na sinterização do cBN é composto por 90% de Nb e 10% de Ni (Oliveira, 2016).

A partir da fundamentação apresentada este trabalho está focado no desenvolvimento de um ligante alternativo para a sinterização de cBN via altas pressões e altas temperaturas (HPHT). Oliveira (2016) desenvolveu recentemente um ligante a base de nióbio e níquel que se mostrou promissor. O intuito da presente pesquisa é melhorar algumas propriedades de interesse deste ligante que foi desenvolvido, adicionando pequenas quantidades de carbono à liga. Pretende-se principalmente aumentar a dureza.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 17 é apresentado um fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.

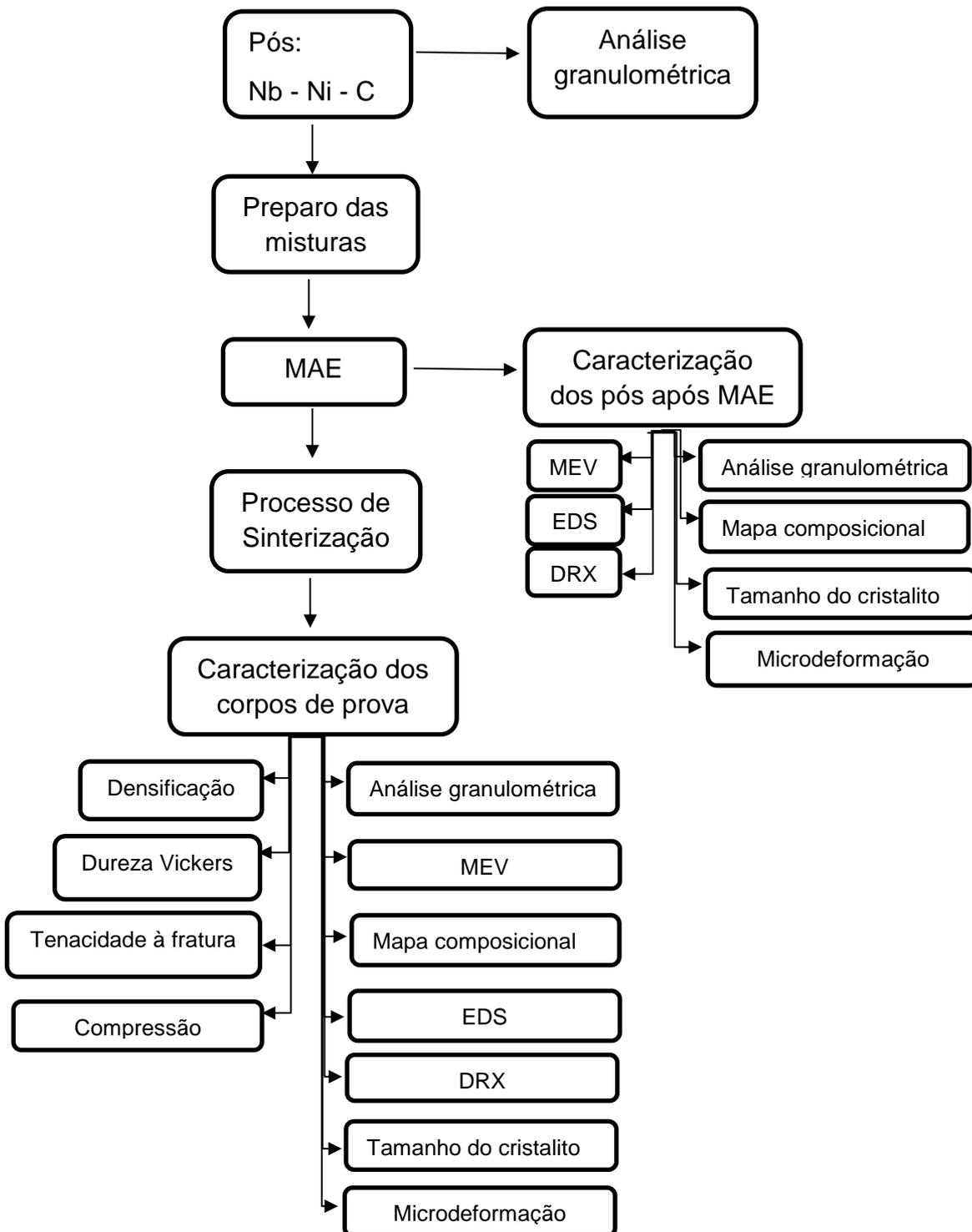


Figura 17: Fluxograma das atividades.

3.1- Materiais utilizados

- Ni, granulometria média 38,09 μm , Marca Merck, 98,7% de pureza.
- Nb, granulometria média 25,78 μm , Marca ELL/USP 99,2% de pureza.
- C, granulometria de 149 μm , Marca Unimetal Produtos Carbonosos 98% de pureza.
- Cápsula de Calcita, produzida no SMSD/ LAMAV/UENF.
- Disco de corte diamantado (102 mm de diâmetro externo, 12,7 mm de diâmetro interno e 0,3 mm de espessura) da marca AROTEC - Miniton.
- Resina baquelite (AROTEC) para embutimento a quente.
- Lixas d'água (AROTEC) com granulometria de 100, 200, 400, 600 e 1200 microns.
- Panos para polimento (AROTEC).
- Pasta de alumina (AROTEC) para polimento nas granulometrias de 1,0 - 0,3 e 0,05 microns.
- Luvas descartáveis para manipulações das amostras sinterizadas.
- O reagente ciclo-hexano P.A. (C_6H_{12}) para inibir a oxidação dos pós durante a moagem.

3.2- Equipamentos

- Prensa hidráulica de 630 toneladas de força, modelo DO138B equipada com dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo toroidal com concavidade de 13,5 mm de diâmetro, com capacidade para produzir compósitos com dimensões de 5 mm de diâmetro e 4,5 mm de altura. Neste tipo de dispositivo podem ser geradas e mantidas pressões de até 8GPa e temperatura até 1800°C.
- Máquina de ensaio Universal Modelo INSTRON modelo 5582.
- Moinho de alta energia SPEX 8000 MIXER/MILL.
- Politriz semiautomática, modelo STRUERS DP10.
- Limpador Ultrassônico, modelo METASOM-14.
- Microscópio Eletrônico de Varredura marca Shimadzu, modelo SSX-550.
- Micrômetro Minipa – E2907.
- Durômetro Shimadzu, modelo HVM-2T E.
- Balança de precisão- GEHAA – BG440, máximo de 400g e mínimo de 0,025g.

- Microscópio ótico/laser CONFOCAL Olympus LEXT – 3D Measuring L. Microscope 4000.
- Difractômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-7000.
- Abrasímetro modificado Arotec- Aropol.
- Embutidor a quente (AROTEC) 30MI.

3.3- Mistura dos pós para moagem de alta energia

A liga inicial é composta de 90% Nb e 10% Ni, com adições de carbono, as amostras foram subdivididas em quatro grupos. O primeiro foi sem adição de carbono, os outros três com adições de carbono de (0,25 – 0,50 – 1,00) % em peso. À medida que a porcentagem de Carbono aumentou, a de Níquel diminuiu para que a porcentagem total da liga continue sendo 100%.

Para sinterizar os pós e preparar as misturas primeiro os pós foram pesados em uma balança analítica com precisão depois misturados em um moinho SPEX. O procedimento ocorreu seguindo intervalos de 15 minutos de moagem seguidos de 15 minutos de descanso até completar um total de 2 horas de moagem. As misturas foram realizadas via úmida utilizando como meio fluido ciclo-hexano.

Para realizar moagem de alta energia é necessário observar que:

- A razão entre a massa das esferas e a massa total dos pós deve ser 10:1, com os pós e as esferas ocupando 25% do volume da jarra.
- Realizar preparação e limpeza da jarra de moagem, introduzir os pós, as esferas, o ciclo-hexano e o anel de vedação em sua tampa.
- Realizar o fechamento da jarra com a tampa em condições normais de pressão e temperatura.

3.4- Caracterização dos pós

3.4.1- Análise granulométrica

Foi realizada uma análise granulométrica dos pós Nb e Ni antes da moagem de alta energia e depois da moagem de alta energia Nb-Ni-C com as diferentes

adições de carbono, utilizando o método de sedigrafia a laser na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Desta maneira é possível observar a distribuição do tamanho de partícula e o tamanho médio de grão antes e depois da moagem Nb-Ni-C.

3.4.2- Análise química

Uma análise química semi-quantitativa das amostras de pós moídos de Nb-Ni-C foi realizada, ou seja, uma caracterização do ponto de vista de suas composições químicas. Para esta análise utilizou-se um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu.

Para analisar as fases presentes utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro da marca Shimadzu. As fases cristalinas foram identificadas pela comparação das intensidades e variação angular dos picos de difração com os picos descritos nas fichas padrão, segundo o sistema JCPDS, Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Os parâmetros de análise foram os seguintes: varreduras variando de 20 a 120 (2θ), por passos $0,03^\circ/2$ segundos.

A equação de Scherrer foi utilizada para determinar o tamanho de cristalito.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

D - tamanho médio de cristalito

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ - ângulo de difração

β - largura na metade da altura do pico de difração

Para calcular a microdeformação das amostras foi utilizada a fórmula representada pela equação a seguir (Nekouei et al, 2018; Maia, 2005 apud Delhes et al, 1982).

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

(equação 2)

Onde:

ε - microdeformação

β - largura na metade da altura do pico de difração

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

3.5- Preparação para o processo de Sinterização

Antes da sinterização foi necessário produzir, preparar e montar todo um sistema no qual a amostra foi introduzida. Foram preparadas: cápsulas de calcita, tubos aquecedores e tampas de grafite.

3.5.1- Preparação das cápsulas de calcita:

- Pesou-se 9,5 gramas do pó contendo calcita e reservou-se.
- Lubrificou-se a estrutura da prensa onde foi introduzido o pó de calcita com grafite.
- Prensou-se o pó para formação das cápsulas utilizando a prensa L e A.
- Secou-se as cápsulas na estufa com temperatura de 100°C durante uma hora.

3.5.2- Preparação dos tubos aquecedores:

- Cortou-se o carbono grafite com 1 cm de largura e 1 cm de altura.
- Utilizou-se o torno mecânico, com o auxílio do técnico de laboratório, para fabricar os tubos aquecedores de grafite e furar.
- Os tubos formados possuem dimensão de 5 mm de diâmetro e 7 mm de altura.

3.5.3- Preparação das tampas de grafite

- Utilizou-se aparato e um martelo para compactar o pó de carbono grafite e formar as tampas.

3.5.4- Montagem do sistema para sinterização

- Na montagem do aparato de sinterização os tubos aquecedores foram introduzidos dentro das cápsulas e encaixou-se uma tampa de grafite na parte inferior.
- Introduziu-se a mistura de pós e encaixou-se a tampa posterior.

3.6- Processo de Sinterização

Após a montagem do sistema iniciou-se o processo de sinterização na prensa hidráulica de 630 toneladas equipada com dispositivo de alta pressão (DAP). O ligante foi sinterizado na forma de pastilhas. Para obter uma estrutura densificada, utilizou alta pressão e alta temperatura na a sinterização.

Os parâmetros de sinterização utilizados foram: pressão de 7,7 GPa, temperatura de 1550°C durante 3 minutos. Pois nessa pressão e temperatura ocorreu melhor sinterização do ligante Nb-Ni (Oliviera, 2016). Como a adição de carbono ocorre em quantidades muito pequenas utilizou-se os mesmos parâmetros do ligante Nb-Ni.

Foram sinterizados um total de 28 corpos de prova, sendo 7 deles sem adição de carbono, 7 com 0,25% de carbono, 7 com 0,50% de carbono e 7 com 1,00% de carbono.

3.7- Caracterização dos corpos sinterizados

Para a caracterização dos corpos sinterizados foram feitos diversos ensaios.

3.7.1- Ensaio de densificação das pastilhas

Com o objetivo de determinar a densificação das pastilhas sinterizadas foi utilizado o procedimento para determinação da densidade aparente.

A massa específica aparente foi determinada através do método de Arquimedes que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado em uma balança. O cálculo da massa específica aparente (MEA) é realizado conforme equação abaixo:

$$\text{MEA} = \frac{\text{MS}}{(\text{MA} - \text{MI})} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{equação 3})$$

MS = Massa seca

MA = Massa saturada (Massa úmida)

MI = Massa imersa

$d_{\text{H}_2\text{O}}$ = densidade da água

A massa seca (MS) é a massa da amostra medida em uma balança de precisão antes de iniciar o ensaio e molhar as amostras. A massa saturada é obtida após fervura das amostras em água durante 20 minutos, para a medição da massa saturada as amostras devem ter sua superfície isenta de qualquer gotícula. A massa imersa é a massa da amostra imersa em água destilada.

A densidade teórica d_t das misturas foi calculada de acordo com a regra das misturas:

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{\rho_1}{m_1} + \frac{\rho_2}{m_2} + \dots + \frac{\rho_n}{m_n}} \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

m = massa dos componentes da mistura (g);

ρ = densidade dos componentes da mistura (g/cm^3);

A densificação (d%) demonstra a diferença entre a densidade experimental do material sinterizado, (d_{ap}) e a teórica (d_t), ou seja, é a razão entre a densidade aparente da amostra e a densidade teórica do material, conforme:

$$d \% = \frac{d_{ap}}{d_t} \cdot 100$$

(equação 5)

Onde:

$d \%$ = densificação

d_{ap} = densidade aparente

d_t = densidade teórica

O cálculo da densificação foi realizado em todos os grupos de amostras de diferentes adições de carbono, utilizando 5 amostras de cada grupo.

3.7.2- Ensaio de dureza

Antes de realizar o ensaio de dureza foi necessário preparar a amostra. Primeiro foi preciso realizar o embutimento a quente com resina baquelite, com a amostra já embutida realizou-se uma sequência de lixamento, via úmido, com lixas de 100, 200, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Após o lixamento as amostras foram polidas com pastas de alumina de 1 - 0,3 e 0,05 microns. O polimento teve duração aproximada de 45 minutos para cada granulometria. Após o polimento as amostras foram imersas em álcool e submetidas ao ultrassom durante 30 minutos para a retirada de qualquer possível partícula de alumina da superfície da amostra provenientes do polimento.

Para o teste de dureza Vickers, o equipamento foi calibrado com bloco padrão. Foram realizadas 5 indentações para cada amostra. A carga utilizada para cada indentação foi de 2kgf. A carga foi aplicada na superfície da amostra por meio de um pistão e mantida durante 15 segundos, após a retirada da carga a impressão foi observada através de microscópio óptico confocal. Observou-se o comprimento das trincas formadas durante o ensaio de dureza para a determinação da tenacidade a fratura.

3.7.3- Cálculo da tenacidade à fratura

Para medir a tenacidade a fratura utilizou-se o método de indentação Vickers. Este método determina K_{1c} através da medida do comprimento de trincas geradas pelas impressões produzidas durante o ensaio de dureza (Oliveira, 2016).

Na determinação da tenacidade à fratura, foram utilizados os valores de dureza Vickers referentes às indentações, as trincas que se formam nas amostras durante as medidas de dureza e também o valor da carga aplicada. O valor desta propriedade foi determinado pela equação abaixo (Hanyaloglu et al., 2001):

$$K_{1c} = 1,705 \cdot (W \cdot HV)^{0,16} \quad (\text{equação 6})$$

$$W = \frac{P}{L} \quad (\text{equação 7})$$

Onde:

K_{1c} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$),

HV= dureza Vickers (Kgf/mm^2),

P = carga de impressão (Kgf),

L= somatório dos comprimentos das trincas superficiais formadas (mm).

3.7.4- Ensaio de compressão

Para este ensaio foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos Instron, modelo 5582. Registra-se a relação entre a força compressiva aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova até a sua destruição. A velocidade do ensaio é 1 milímetro por minuto (1mm/ min). Através do ensaio de compressão é possível determinar o seu módulo de elasticidade.

3.7.5- Ensaio de desgaste por abrasão

Os ensaios de desgaste por abrasão foram realizados num abrasímetro modificado, marca Arotec-Aropol E, disponível no LAMAV/CCT/UENF. As amostras foram acopladas ao mandril verticalmente a um disco de granito, em suporte com fixador. Foi utilizada rotação de 100 RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 475g, durante 5 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de granito, a amostra se manteve fixa em um raio de 60 mm e uma linha perimetral $p = 377\text{mm}$, sob vazão de água de 0,5L/min.

O material para par de atrito foi um granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria grossa, variando de 4 a 20 mm, petrograficamente classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlina micropertítico, 24% de plagioclásio, 11% de biotita e 2% de acessórios. Apresenta massa específica de $2,67\text{g/cm}^3$, absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0,93%. As dimensões do disco deste granito são: 220 mm de diâmetro, com espessura de 1,5 cm.

Todas as amostras foram pesadas antes e após cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001g, para medir a variação de massa, obtida pela equação 8.

$$\Delta M = m_i - m_f, \text{ (g) (equação 8)}$$

Onde: ΔM é perda de massa em gramas;

m_i é a massa inicial da amostra;

m_f é a massa final da amostra.

3.7.6- Análise microestrutural

Para uma caracterização do ponto de vista de suas composições químicas foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu, com espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado.

Com a utilização do EDS foi possível observar os processos difusionais presentes na sinterização das pastilhas e a formação de novas fases e a distribuição dessas fases pela microestrutura. A microestrutura também foi observada através de microscopia ótica CONFOCAL (laser) e eletrônica de varredura.

3.7.7- Análise de Difração de Raios X

Foi realizada a análise por Difração de raios X (DRX) que possibilitou a determinação de cada uma das fases formadas durante o processo de sinterização.

As amostras foram analisadas com o uso do difratômetro da marca Shimadzu DRX. As fases cristalinas foram identificadas pela comparação das intensidades e variação angular dos picos de difração com os picos descritos nos padrões (fichas) PDF, segundo o sistema JCPDS, Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Os parâmetros de análise foram os seguintes: varredura variando de 20 a 120 (2θ), com passo de 0,03°/ 2 segundos.

A equação de Scherrer e a equação da microdeformação foram utilizadas para comparar os pós antes e após HPHT, observar a influência de altas pressões e altas temperaturas na microdeformação e tamanho do cristalito.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{equação 1})$$

E para a microdeformação

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} \cot \theta \quad (\text{equação 2})$$

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização dos Pós

4.1.1 - Análise granulométrica por sedigrafia

Nas Figuras 18-23 são apresentadas as curvas granulométricas para os pós utilizados neste trabalho. As curvas dos pós de Nb e Ni são relativas aos pós antes da moagem. As curvas do ligante NbNi sem adição de carbono e com as adições de 0,25%C - 0,50%C - 1,00%C são referentes aos pós após moagem de alta energia. Não foi possível realizar esta análise para o pó do Carbono.

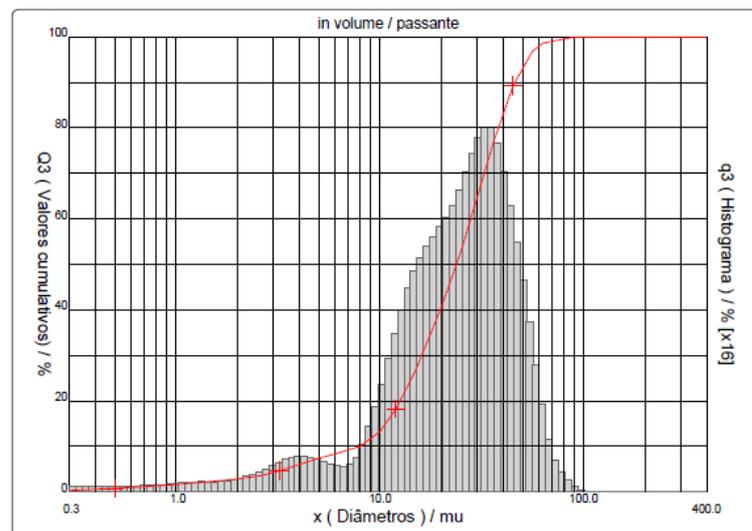


Figura 18: Distribuição granulométrica do Nb

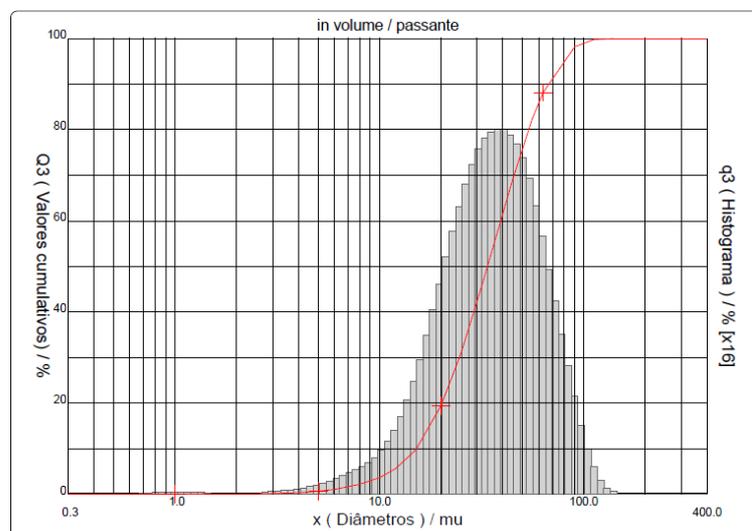


Figura 19: Distribuição granulométrica do Ni

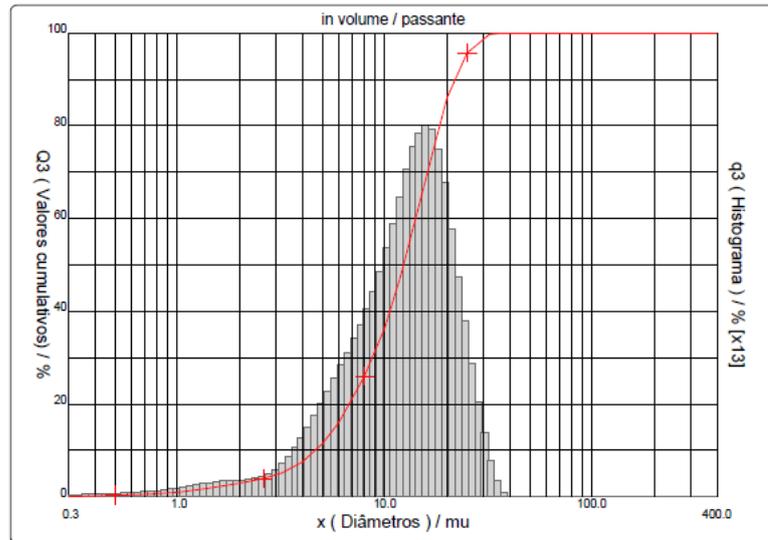


Figura 20: Distribuição granulométrica do NbNi 0,00%C

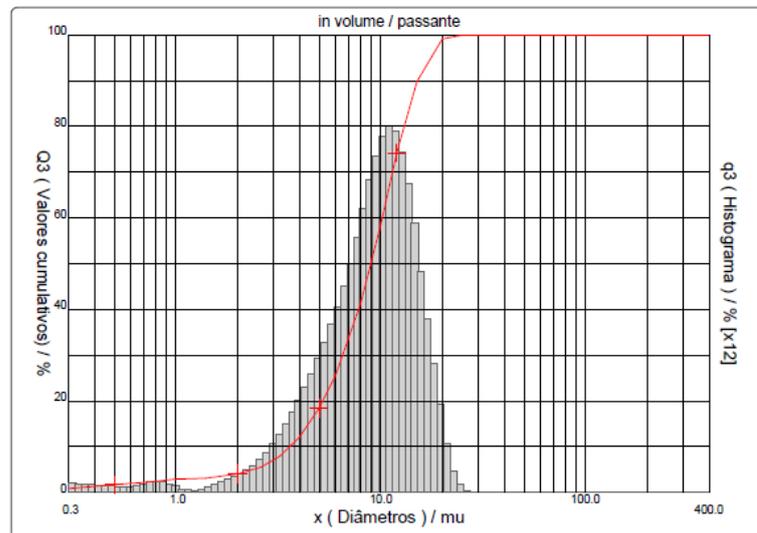


Figura 21: Distribuição granulométrica do NbNi 0,25%C

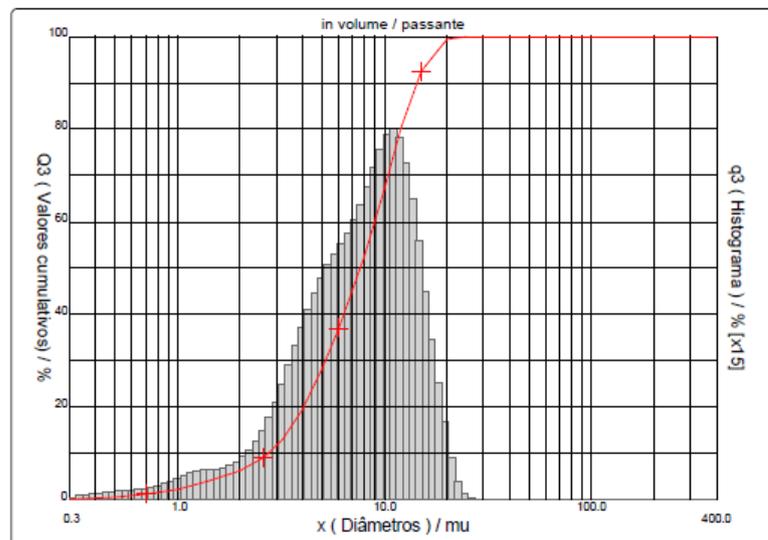


Figura 22: Distribuição granulométrica do NbNi 0,50%C

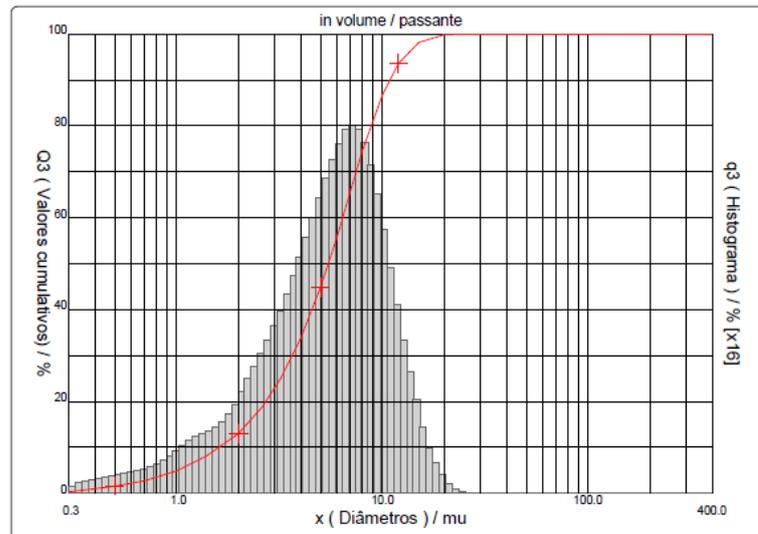


Figura 23: Distribuição granulométrica do NbNi 1,00%C

Os pós de Nb e Ni apresentaram uma larga distribuição quando observados separados. Para a liga Nb-Ni-C com diferentes teores de carbono, diferentes tamanhos de partículas foram obtidos. Esses tamanhos de partículas diminuíram conforme os teores de carbono foram aumentando. Nas Tabelas 4 e 5 pode-se observar o tamanho médio das partículas.

Tabela 4: Tamanho médio das partículas antes da MAE.

Tamanho médio das partículas antes da MAE (μm)	
Nb	25.78
Ni	38.09

Tabela 5: Tamanho médio das partículas após MAE.

Tamanho médio das partículas após MAE (μm)	
NbNi 0,00%C	12.93
NbNi 0,25%C	9.27
NbNi 0,50%C	8.20
NbNi 1,00%C	5.99

O tamanho médio de partícula diminui quando se adiciona carbono a liga. Provavelmente esse refino dos grãos se deve ao poder de lubrificação do carbono na estrutura gráfitica. O carbono lamela e cisalha. Então os grãos que compõem o ligante

foram refinados e observa-se um tamanho médio de partícula menor. Este fato pode ser visualmente comprovado nas Figuras 24-27 que são as imagens de microestrutura dos pós e mostram que realmente que houve um refino mediante a presença do carbono. Isto é um fato interessante de ser pesquisado posteriormente em detalhes.

4.1.2- Microestrutura obtida por MEV

Nas imagens das Figuras 24 - 27 são mostradas as micrografias produzidas por MEV das amostras da liga Nb- Ni- C após moagem de alta energia, com aumento de 4000X.

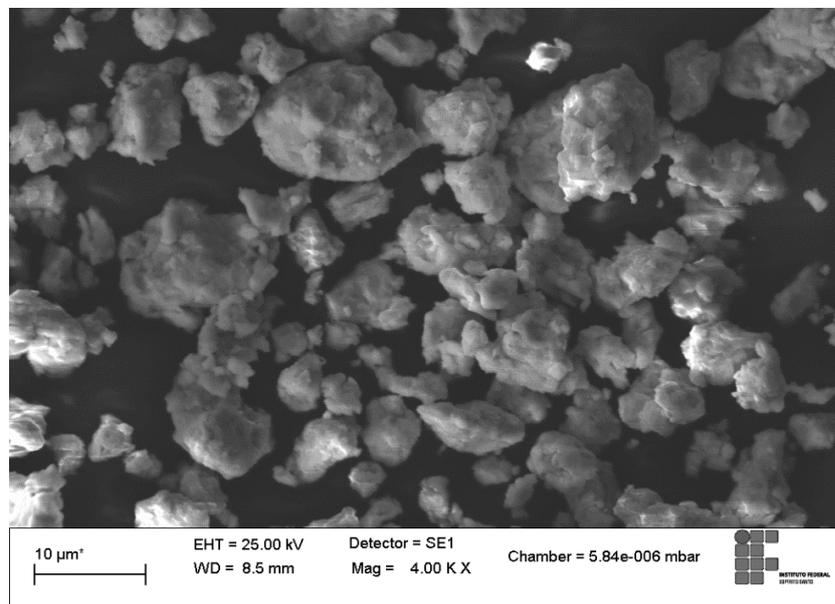


Figura 24: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após moagem de alta energia.

Na amostra 0,00%C, ou seja, sem adição de carbono, há algumas aglomerações de partículas de formato irregular não achatadas.

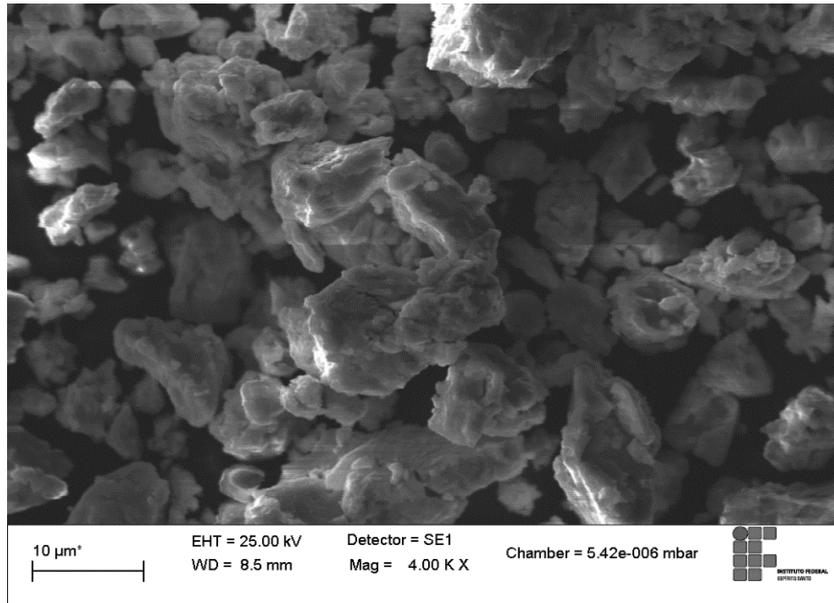


Figura 25: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,25%C após moagem de alta energia.

Comparando-se amostra 0,00%C com a 0,25%C, Figura 24 com a Figura 25 é possível notar que aumentou a aglomeração de partículas e elas possuem um formato irregular.

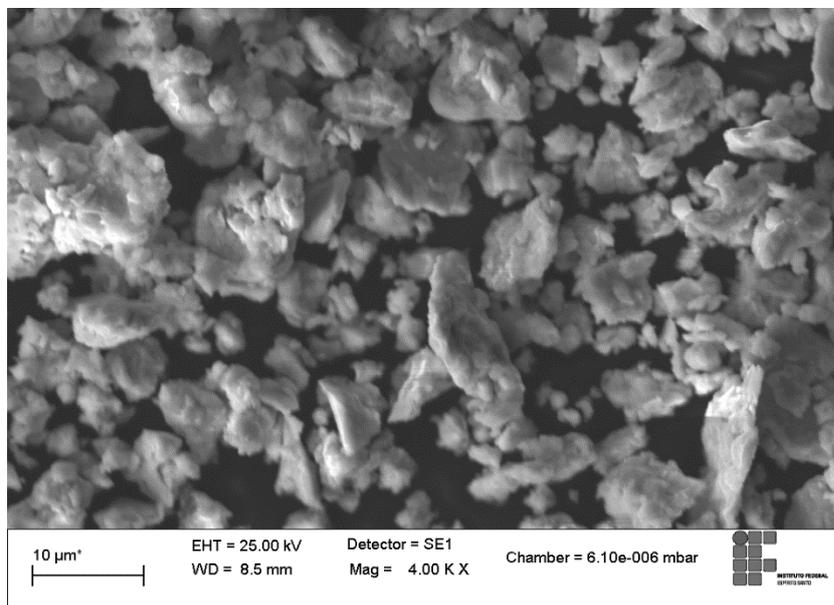


Figura 26: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após moagem de alta energia.

Na amostra 0,50%C há um refinamento de grão e um achatamento. As partículas estão em formato de flocos, com um tamanho menor e aumentou o número de partículas.

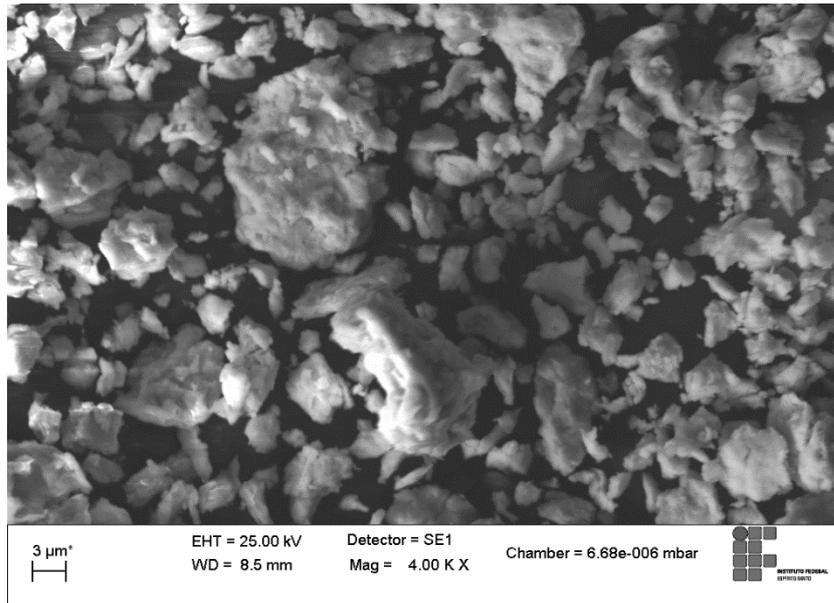


Figura 27: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após moagem de alta energia.

Na amostra 1,00%C o número de partículas menores é maior do que na amostra 0,50%C, ainda existem algumas aglomerações, porém a maioria com tamanho menor porque aquelas que se achataram foram sofrendo quebra. Para uma maior quantidade de carbono, mais partículas se achatam e quebram considerando um mesmo tempo de moagem.

Uma maior quantidade de carbono nas amostras proporciona esse maior achatamento de partículas e posterior quebra, como o carbono é um lubrificante, e possui partícula de formato é hexagonal, as ligações de Van der Waals se quebram durante a moagem de alta energia.

Nas micrografias acima, das Figuras 24 – 27, foi possível observar a morfologia dos pós para os diferentes teores de carbono nas amostras da liga Nb – Ni – C.

4.1.3- Mapeamento Composicional por EDS

O mapeamento por EDS dos pós após Moagem de Alta Energia (MAE) é mostrado na Figura 28.

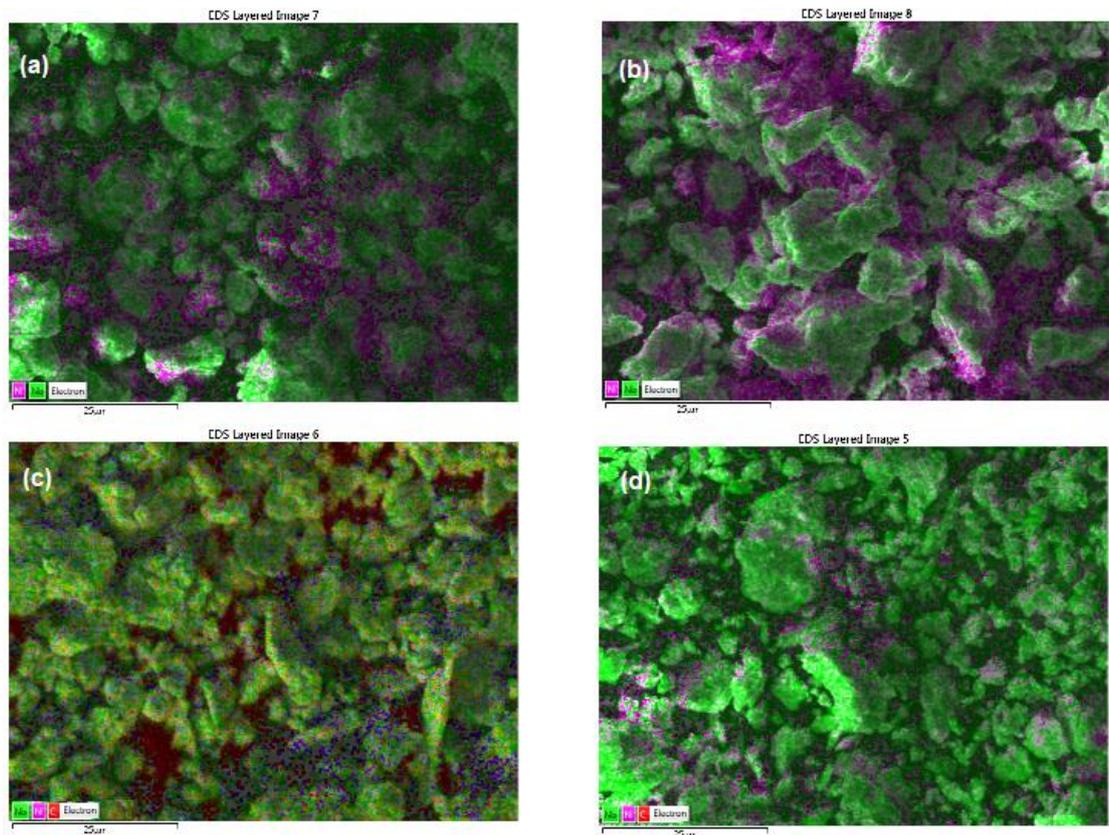


Figura 28: Mapa composicional obtido através de EDS em uma magnificação de 4000X, das amostras da liga Nb- Ni- C após MAE, (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C.

No mapa composicional das amostras após Moagem de Alta Energia (MAE), o que se observa em verde é o elemento Nióbio e em roxo o Níquel, como o teor de Carbono nas amostras é muito pequeno variando de amostras sem adição de carbono, 0,00%C até 1,00%C, o equipamento não detectou muito bem o Carbono.

Na imagem na letra (c) que corresponde a amostra de 0,50%C, e da letra (d) que corresponde a amostra de 1,00%C o equipamento até mostrou a presença de Carbono no mapeamento nessas duas amostras, porém o EDS correspondente a amostra de 1,00%C, Figura 29 identificou apenas a presença de Níquel e Nióbio.

Conforme mostram os mapas composicionais não se atingiu misturas perfeitamente homogêneas, em nenhuma das composições. Para resolver esta questão deve-se fazer um estudo especificamente sobre a MAE desse sistema, que proporcione a obtenção de pós mais homogêneos possível, ou seja, modificar os parâmetros de moagem de alta energia para obter essa homogeneidade entre os três elementos.

Como nenhuma das misturas ficou perfeitamente homogênea. A região em que foi feita o mapa composicional e o EDS pode não ter detectado o Carbono, é normal que uma região fique com mais Carbono e uma com menos.

O Espectro de EDS após MAE para a amostra 1,00%C mostrou a presença de Níquel e Nióbio e pode ser visto na Figura 29.

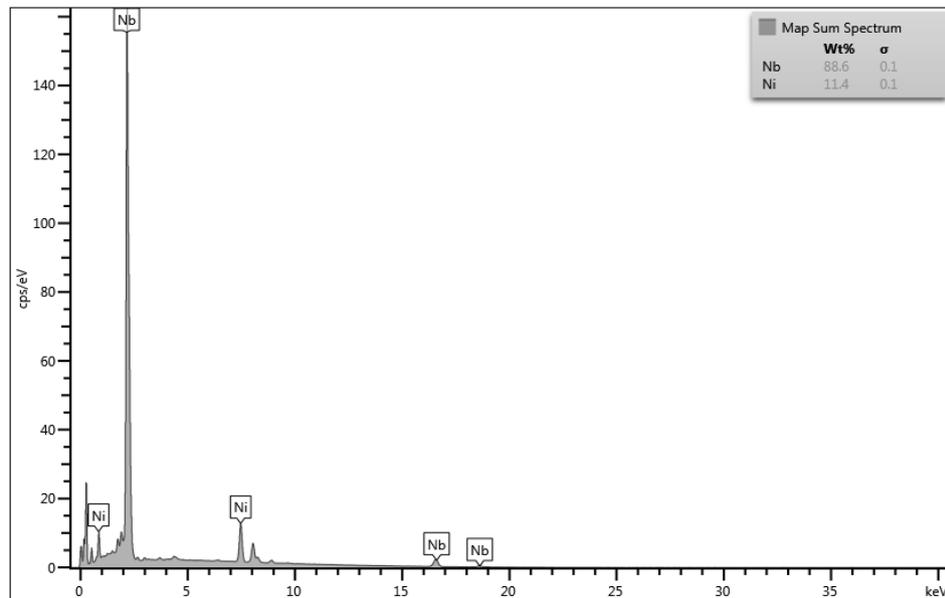


Figura 29: Espectro de EDS obtido através de MEV da amostra 1,00%C após MAE.

Acredita-se que o primeiro pico do espectro que não está identificado seja correspondente ao pico de carbono.

Foram feitos espectros de EDS para cada composição dos pós, após a moagem de alta energia, que identificaram a presença de nióbio e níquel de forma semelhante à Figura 29 e que não foram exibidos neste trabalho para não ficar repetitivo.

4.1.4- Difração de Raios X (DRX)

A forma e a posição de um pico de difração de raios X dependem de parâmetros microestruturais, como tamanho de cristalito, estresses residuais, falhas de empilhamento e outras (Vijayan, K. et al., 1988).

A seguir na Figura 30 o gráfico comparando o DRX das amostras após moagem de alta energia.

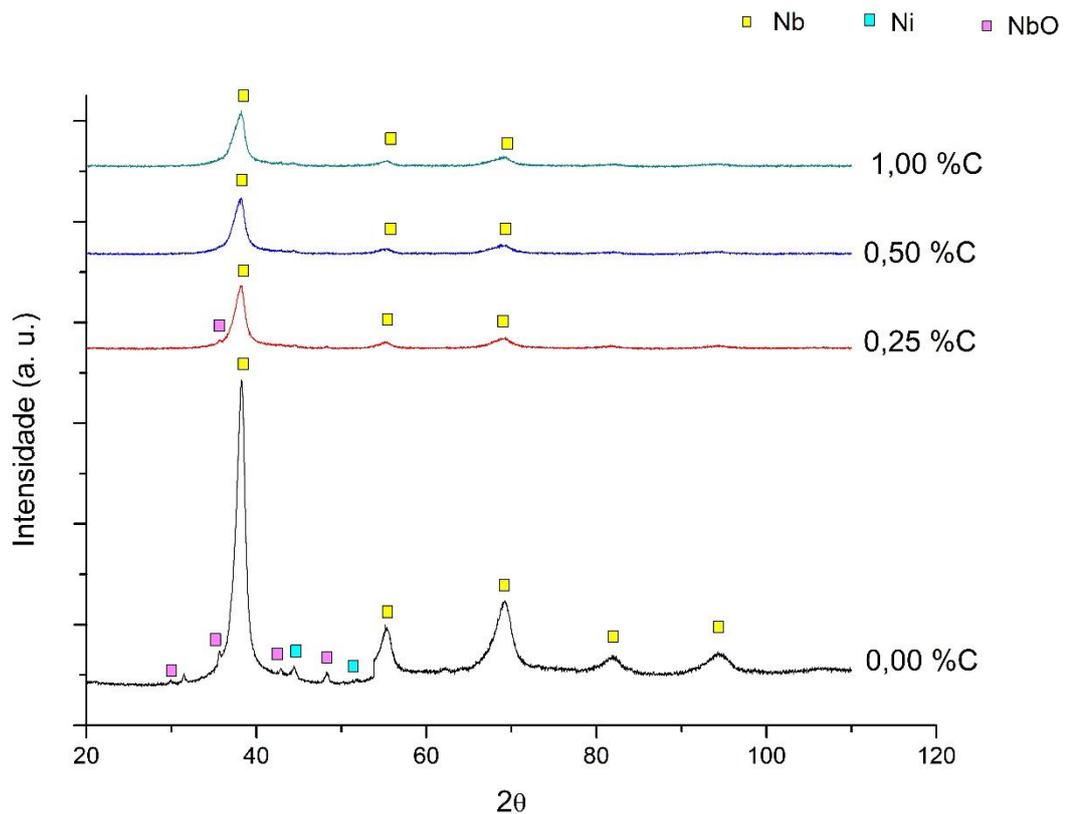


Figura 30: DRX das amostras Nb- Ni-C após moagem de alta energia.

Com a adição de carbono nas amostras houve uma diminuição da intensidade dos picos, de 0,00%C para 0,25%C esse achatamento dos picos é claramente observado. Nas amostras de 0,50%C e 1,00%C os picos se apresentam de forma semelhante a amostra 0,25%C, porém com o aumento do percentual de carbono nas amostras a intensidade dos picos é ainda menor.

A medida que se adiciona carbono nas amostras observa-se que a intensidade de todos os picos de Nb, Ni e do NbO diminui.

Uma provável explicação para a diminuição da intensidade dos picos de Nióbio e Níquel é a formação de solução sólida entre os átomos de Nb e Ni.

4.1.5- Tamanho de cristalito e Microdeformação

Para calcular o tamanho de cristalito e a microdeformação foi utilizado o pico respectivo ao nióbio, mostrado no DRX da Figura 30 porque é o pico de maior intensidade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Tamanho de cristalito e Microdeformação das amostras de cada teor de carbono após 2 horas de Moagem de Alta Energia (MAE)

Amostras após MAE		
Teor de carbono (%)	Tamanho do cristalito (Å)	Microdeformação (%)
0,00	60,8	1,82
0,25	56,3	1,96
0,50	50,2	2,21
1,00	52,9	2,09

A medida que aumentou a quantidade de carbono, o tamanho de cristalito foi sofrendo uma redução considerável. Para 1,00% de carbono pode ter ocorrido um efeito oposto, provavelmente causado pelo aumento da rigidez do sistema devido a alguma formação de carbeto não detectável pela difração de raio X, por ser uma quantidade muito pequena.

A formação desses carbetos em 1,00%C poderia então ter causado esse pequeno aumento no tamanho do cristalito já que retirou-se o nióbio do reticulado para a formação desse carbeto. Essa é uma hipótese, reforçada pelo fato de que a micro deformação também se comportou de maneira diferente. Para essa amostra onde observou-se aumento do tamanho do cristalito a microdeformação diminuiu, provavelmente pela redução da quantidade de nióbio na rede.

Mediante a presença do nióbio que é superplástico a microdeformação vai aumentando até a amostra de 0,50%C, porém na amostra 1,00%C com o aumento da adição do mesmo na estrutura a micro deformação vai diminuir. Existe a possibilidade de que o carbono esteja expulsando o Nb do reticulado para formar carbeto de nióbio. O DRX é uma técnica que só vai detectar o carbeto acima de 3%, uma quantidade pequena pode não ter aparecido no DRX mas proporcionou interferência no tamanho de cristalito e micro deformação.

4.2- Sinterização

Nas Figuras 31 - 34 são mostrados os gráficos relacionados a pressão e a resistência elétrica com o tempo de sinterização, para todos os teores de carbono.

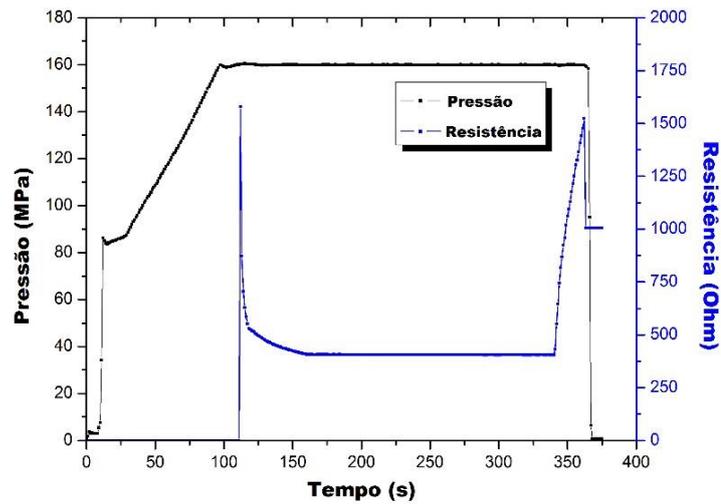


Figura 31: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,00% de teor de carbono.

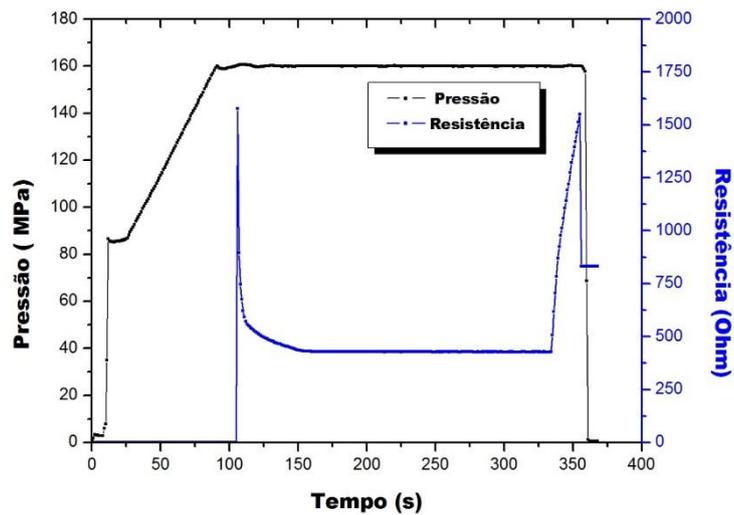


Figura 32: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,25% de teor de carbono.

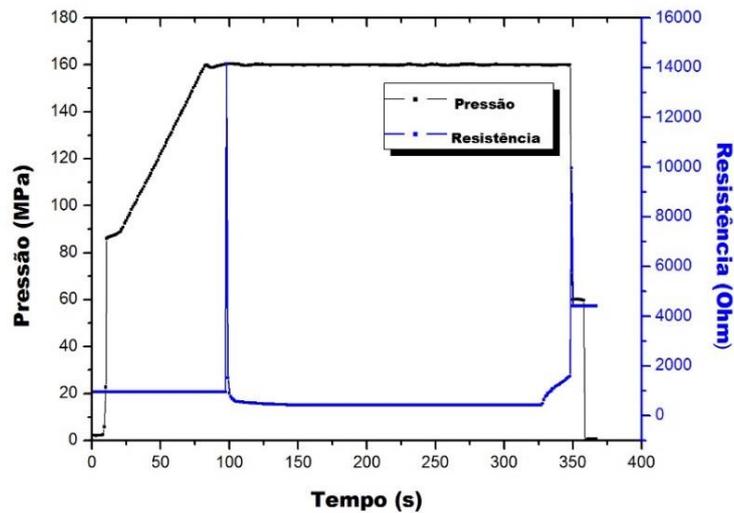


Figura 33: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 0,50% de teor de carbono.

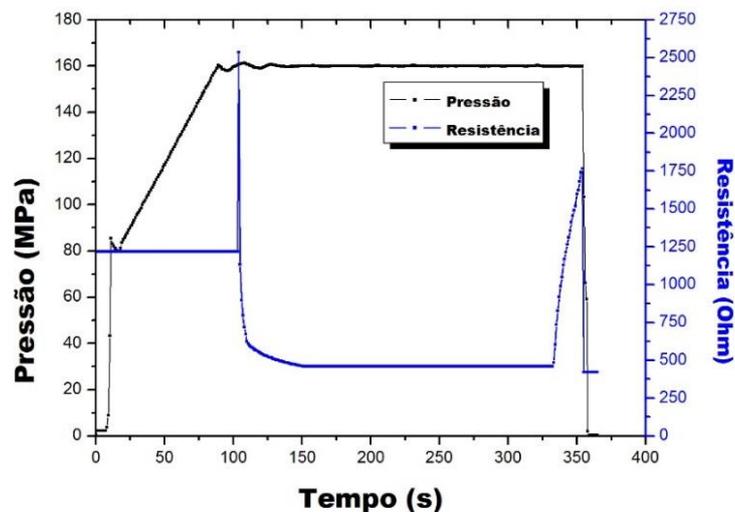


Figura 34: Gráfico relacionando a pressão e a resistência (elétrica) de sinterização com o tempo para as amostras de 1,00% de teor de carbono.

A pressão mostrada nestes gráficos, da Figura 31 - 34 é a que incide sobre o DAP (dispositivo de alta pressão), e gera uma pressão sobre a amostra de 7,7GPa. Um ponto importante a ser mencionado é o início da curva de resistência elétrica, que em todas as sinterizações mostram um pico elevado, isso ocorre logo no início do estabelecimento do circuito elétrico, e um pico elevado indicando o final do circuito elétrico.

Pequenas oscilações de pressão nos gráficos das Figuras 31 a 34 são referentes a acomodação do pó, porque coloca-se o pó solto dentro da cápsula, compactado levemente com a mão, então essa oscilação é um rearranjo das partículas.

Não há um indicativo de transformação de fase pelo gráfico, pode ter ocorrido, mas o gráfico não foi o suficiente para mostrar tais transições.

O gráfico mostra perfeitamente que os processos de sinterização foram muito bem-sucedidos, face a constância não só da pressão quanto também da resistência Ôhmica ao longo de todo o intervalo de tempo de sinterização. Não houve descarga, não houve nenhum efeito anômalo.

4.3- Caracterização dos corpos sinterizados

Na Figura 35 observa-se uma imagem real e uma ilustrativa das pastilhas sinterizadas.

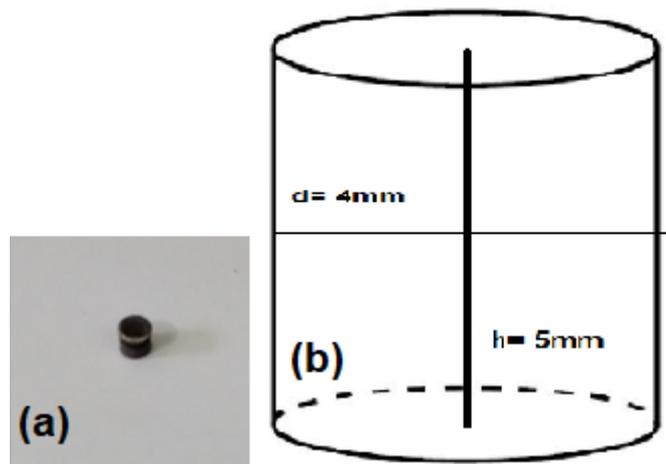


Figura 35: Pastilhas: (a) imagem real de uma pastilha NbNi 0,25%C, após o processo de sinterização e (b) imagem ilustrativa com as dimensões reais da pastilha.

A imagem da letra (a) imagem real de uma pastilha NbNi 0,25%C, mostra que a pastilha foi bem sinterizada. A imagem (b) é meramente ilustrativa para mostrar que as pastilhas apresentavam uma média de altura de 5 milímetros e 4 milímetros de diâmetro. Todas as outras pastilhas das outras composições da liga apresentaram estrutura visualmente semelhante pois as pastilhas foram sinterizadas seguindo o mesmo procedimento.

4.3.1- Densificação das pastilhas

Utilizando o Método de Arquimedes foi calculada a massa específica aparente (MEA) e posteriormente a densificação das amostras.

O gráfico a seguir, Figura 36 mostra a densificação em porcentagem das amostras da liga Nb-Ni-C sinterizadas sem adição de carbono e com as seguintes adições: 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C.

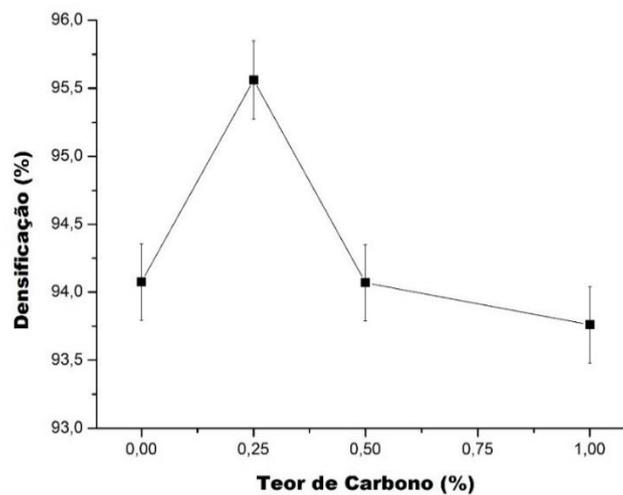


Figura 36: Gráfico da densificação das ligas de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.

Pode-se dizer que a sinterização foi bem-sucedida pois esses valores de densificação além de próximos estão elevados e variam de 93,8% a 95,6%. A amostra que apresenta a maior densificação é a de 0,25%C e a com menor valor é a de 1,00%C. Esse menor valor de densificação para a liga de 1,00%C condiz com a presença de poros visualizados na imagem de MEV da Figura 57.

As amostras sem adição de carbono, 0,50% e 1,00% de teor de carbono mostram um comportamento mais próximo da linearidade com valores de densificação parecidos. O valor de densificação que apresenta maior diferença em relação aos outros é para a amostra de 0,25% de carbono.

Os resultados de densificação da liga NbNi obtidos por Oliveira (2016), que podem ser observados na Figura 16, são muito próximos aos resultados obtidos nesse trabalho.

Para explicar o maior valor de densidade da amostra 0,25%C três possibilidades são propostas.

A primeira é que ao adicionar 0,25% de carbono é possível solubilizar uma quantidade maior de nióbio de maneira a formar um carbeto estável e com isso elevar a densificação. Porém, conforme aumenta o teor de carbono formam-se carbetos em maior quantidade e a densidade diminui. A afinidade do nióbio pelo carbono é muito maior do que a afinidade do nióbio pelo níquel. Com a adição de 0,50 e 1,00% de carbono pode ter ocorrido uma expulsão de átomos de nióbio da solução sólida com níquel para formar carbetos de nióbio e isso reduz realmente a densificação porque deixa uma porosidade residual.

Um outro ponto de vista é que considerando uma quantidade crescente de carbono 0,50 e 1,00% haja muitas partículas de carbono livre, que não reagiram quimicamente formando carbeto, de maneira que após a sinterização, no momento em que se realiza a limpeza no material por ultrassom, as partículas que estavam na superfície se soltam e deixam uma porosidade. Como a técnica utilizada para medir a densificação foi o método de Arquimedes, é basicamente o efeito de superfície que é medido, e se refere aos poros superficiais.

Uma terceira suposição é que parte das partículas de nióbio e carbono não reagiram entre si. O nióbio precisa de um tempo para sair da solução sólida que se formou durante a moagem de alta energia. Nessa solução sólida uma elevada fração do nióbio já está dentro da rede cristalina do níquel e vice-versa. O tempo de sinterização utilizado foi 3 minutos e pode não ter sido suficiente para formar muitos carbetos. Então restará nióbio e partículas de carbono livre, partículas essas que podem ter se soltado durante o processo de limpeza em ultrassom, reduzindo então os valores de densificação. Na amostra 0,25%C formou carbetos mas como a quantidade de carbono é pequena houve um menor deslocamento.

4.3.2- Dureza e tenacidade

Para o ensaio de dureza Vickers foi separada uma amostra de cada teor de carbono da liga Nb-Ni-C sinterizada. Foram feitas 5 indentações com carga de 2 Kgf durante 15 segundos e calculou-se a média do valor de dureza Vickers para cada teor de carbono.

Através dos resultados do ensaio de dureza Vickers obteve-se o gráfico de dureza da Figura 37.

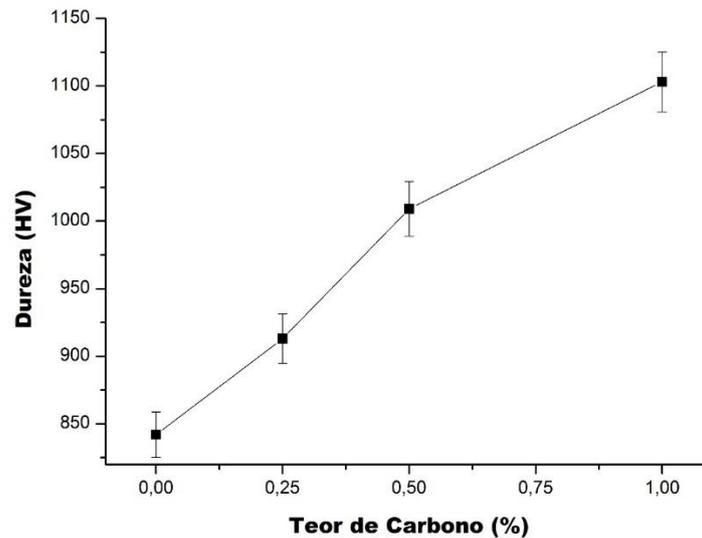


Figura 37: Gráfico da dureza da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.

Observa-se que os valores de dureza Vickers (HV) são diretamente proporcionais ao teor de carbono e conforme aumenta-se a adição de carbono nas amostras aumenta-se a dureza. A explicação para o aumento de dureza da liga conforme a adição de carbono se dá pelo fato do carbono aumentar o caráter cerâmico da liga.

A amostra 0,00%C, sem adição de carbono, foi a que apresentou o menor valor de dureza (842 HV) e amostra de 1,00% de mostrou o maior valor (1103 HV).

A liga desenvolvida por Oliveira (2016) (que tem 90% Nb e 10% Ni) é igual, em termos de porcentagem dos constituintes, a liga 0,00%C. Neste trabalho utilizou-se uma carga de 2 Kgf para a indentação já Oliveira uma carga de 15Kgf. Utilizamos a mesma escala de dureza Vickers, porém o resultado de dureza neste trabalho foi mais elevado (842 HV) do que o obtido por Oliveira (330 HV).

Normalmente para um mesmo material, seguindo o mesmo procedimento, quanto maior a carga de indentação durante o ensaio de dureza Vickers, menor é a dureza porque vai atingir um conjunto de grãos muito maior. A carga que Oliveira utilizou foi superior à deste trabalho 7,5 vezes maior, então atingiu uma quantidade de grãos muito maior. Com uma carga superior mais efeitos deletérios do material são

verificados durante o ensaio, no caso mais porosidade. As amostras com uma porosidade menor, apresentaram resultados de dureza mais elevados.

A diferença entre os trabalhos foi a questão da carga utilizada na indentação. Provavelmente Oliveira que utilizou uma carga maior atingiu os poros interfacias, e poros dentro do grão, e neste trabalho com uma carga de indentação bem menor esses poros não foram atingidos durante o ensaio de dureza.

A tenacidade à fratura dos ligantes foi determinada pelo método de indentação Vickers. Este método determina K_{1c} medindo o comprimento das trincas que se propagam nos vértices das indentações após o ensaio de dureza (Oliveira, 2016).

Com os resultados dos valores de dureza Vickers e o comprimentos das trincas calculou-se a tenacidade à fratura e obteve-se o gráfico da Figura 38.

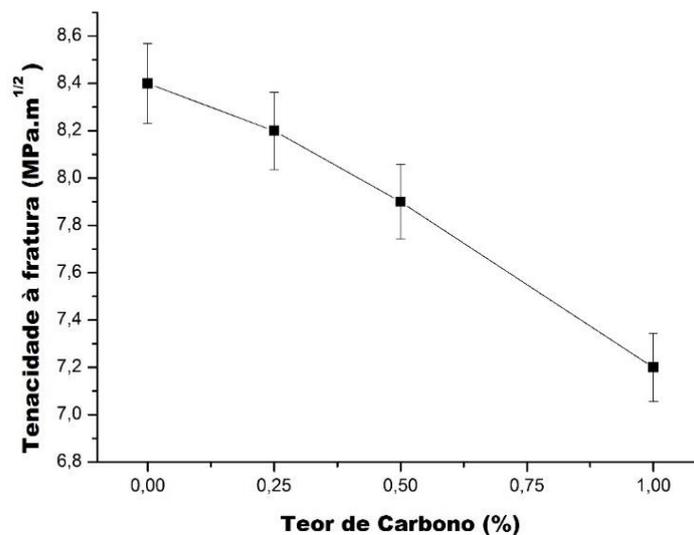


Figura 38: Gráfico da tenacidade à fratura da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.

Ao olhar o gráfico observa-se que os valores de tenacidade à fratura diminuem conforme aumenta o teor de carbono das amostras. Essa adição de carbono proporciona a formação de carbeto, que são materiais com comportamento cerâmico e esses carbeto fazem com que a tenacidade diminua. Conforme aumenta o teor de carbono aumenta a quantidade de carbeto formados que por sua vez aumenta o comportamento cerâmico do material e, portanto, menor a tenacidade à fratura.

Conforme aumenta o teor de carbono da amostra, a dureza aumenta, e a tenacidade à fratura diminui. Dureza e tenacidade à fratura são grandezas antagônicas.

Na Figura 39 podemos observar algumas fotos das indentações, com os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura.

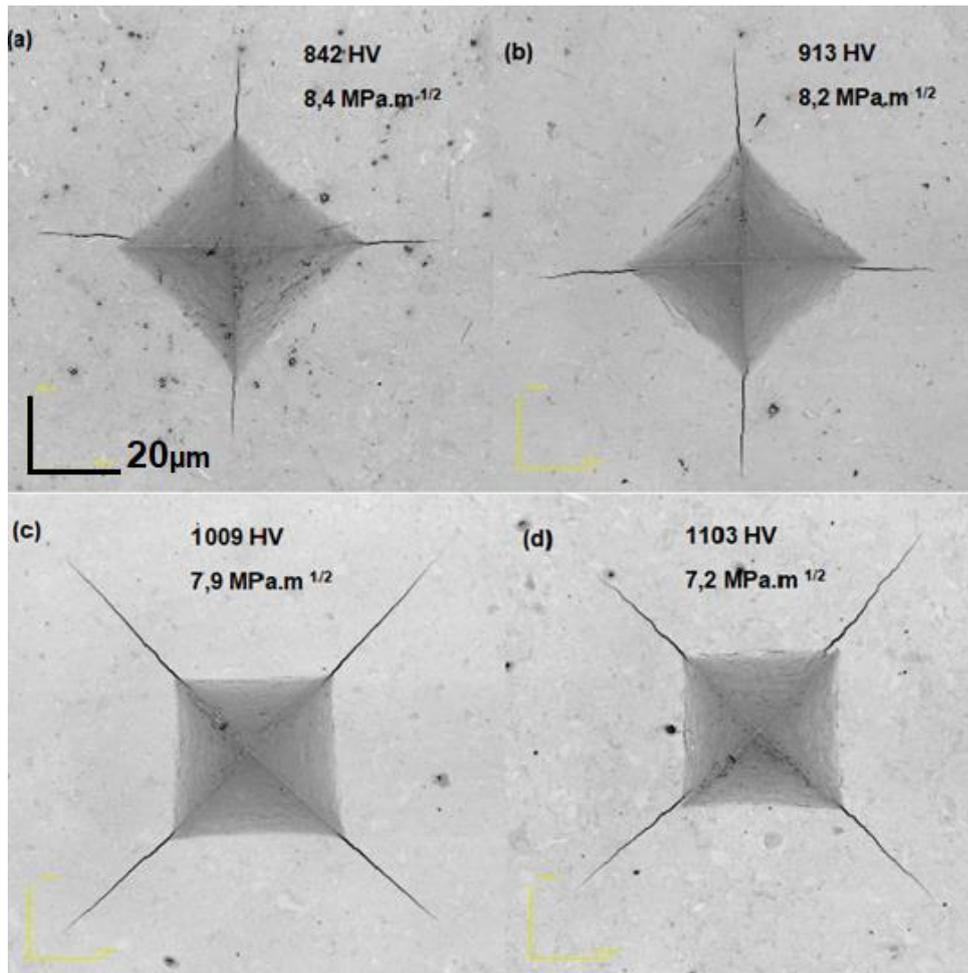


Figura 39: Imagem das indentações: (a), (b), (c) e (d) são respectivamente as amostras 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C, com valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura com 2136 x de aumento, preto e branco.

As indentações realizadas no ensaio de dureza Vickers atingiram uma quantidade muito pequena de poros. A letra (a) que corresponde a indentação na amostra de 0,00%C apresenta mais poros e o menor valor de dureza Vickers. Nas letras (b) (c) e (d) que correspondem respectivamente as amostras 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C, observa-se que quase não existem poros.

4.3.3- Compressão e Módulo de elasticidade

No gráfico da Figura 40 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de compressão, no entanto o que está sendo relacionado é o módulo de elasticidade com o teor de carbono.

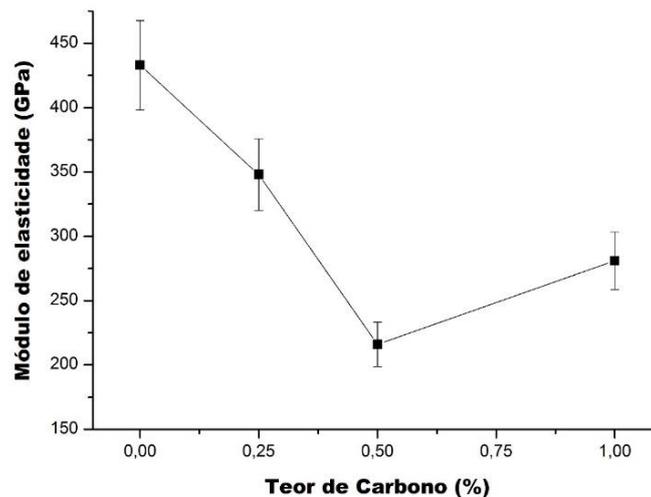


Figura 40: Gráfico do Módulo de elasticidade da liga de Nb-Ni-C, relacionada ao teor de carbono das amostras sinterizadas.

A amostra da liga sem adição de carbono foi a que apresentou um maior valor de módulo de elasticidade. Os valores para o módulo de elasticidade diminuíram até chegar ao teor de 0,50% de carbono e depois o valor do módulo de elasticidade teve um leve aumento para a amostra de 1,00% de carbono.

O módulo de Young é uma propriedade física e não se comporta do mesmo modo que uma propriedade mecânica. O módulo de elasticidade diminui até 0,50%C depois para a amostra 1,00%C aumenta um pouco. Ocorre um efeito anômalo.

O sistema é composto por uma matriz rica em nióbio (90% de Nb e 10% Ni), formou-se uma solução sólida NbNi com muito Nb livre e intermetálicos. A partir do momento em que começa a adicionar carbono, o módulo de elasticidade se reduz. O nióbio sai da matriz para formar carbeto de nióbio, porém se as ligações interfaciais ao redor dos carbetos, não forem fortes, essas ligações se rompem quando for aplicada a carga no ensaio de compressão e o módulo de elasticidade se reduz ainda mais.

Com a adição de carbono tem-se um compósito metal-cerâmico então todas propriedades serão alteradas para o material compósito.

A amostra com 0,50% de adição de carbono é um ponto de inversão. A próxima amostra, 1,00%C está formando muito carbeto de nióbio, devido a diferença de densidades entre os elementos. Com uma maior quantidade de carbetos, as ligações interfaciais se tornam mais fortes e não se rompem. O compósito passa a ter mais caráter cerâmico do que metálico. Para essa amostra 1,00%C o resultado de dureza é o mais elevado e o resultado de tenacidade da fratura é o mais baixo, indicando realmente um caráter cerâmico.

4.3.4- Desgaste por abrasão

A seguir na tabela 7 é apresentada uma tabela com os valores das massas das amostras e o percentual de redução durante o decorrer do processo de desgaste por abrasão.

Tabela 7: Massas das amostras e percentual de redução para cada teor de carbono durante o desgaste por abrasão.

Tempo de desgaste	0,00 % C		0,25 % C		0,50 % C		1,00 % C	
	Massa (g)	% redução						
0 min	0,3783		0,2303		0,2575		0,2763	
5 min	0,3622	4,26	0,2168	5,86	0,2173	15,61	0,2753	0,36
15 min	0,3402	10,70	0,2087	9,38	0,1819	29,35	0,2720	1,55

Antes de iniciar o desgaste por abrasão as amostras foram pesadas em balança analítica de precisão. A massa dessas amostras e o percentual de redução da massa estão correlacionados com o tempo de desgaste. Após 5 minutos de ensaio as amostras 0,00%C - 0,25%C e 0,50%C soltaram fragmentos, esfarelaram, portanto, os valores obtidos para % de redução da massa dessas amostras (4,26% – 5,86% – 15,61%) se deve em grande parte por esse esfarelamento e não pelo desgaste por abrasão, já que para esse tempo de 5 minutos a perda de massa deveria ser mínima, com uma mudança somente no terceiro algarismo significativo. A amostra de 1,00% de teor de carbono não soltou fragmentos e foi a única que apresentou um % de

redução de massa correspondente ao esperado para um material de elevada dureza. A amostra 1,00%C apresentou 0,36% de redução da massa em 5 minutos de desgaste por abrasão.

Para um tempo de 15 minutos de abrasão novamente as amostras 0,00%C 0,25%C e 0,50%C soltaram fragmentos e os valores obtidos para % de redução da massa dessas amostras (4,26% – 5,86% – 15,61%) foi maior do que o esperado, pois foi provocado pela perda de fragmentos da amostra. Então não foi possível saber de fato a variação de massa causada pelo desgaste por abrasão. A amostra de 1,00%C chegou ao final do ensaio sem perder nenhum fragmento, portanto o percentual de redução da massa corresponde diretamente ao desgaste da amostra. Foi obtido 1,55% de redução da massa para 15 minutos de desgaste por abrasão.

Durante o processo de sinterização a superfície das amostras entra em contato direto com tampas de grafite, portanto antes do ensaio de abrasão as amostras foram lixadas para remover a camada de grafite superficial que se forma durante a sinterização. As imagens da superfície das amostras 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C com zero minutos de abrasão, ou seja, antes de começar o ensaio são mostradas na Figura 41.

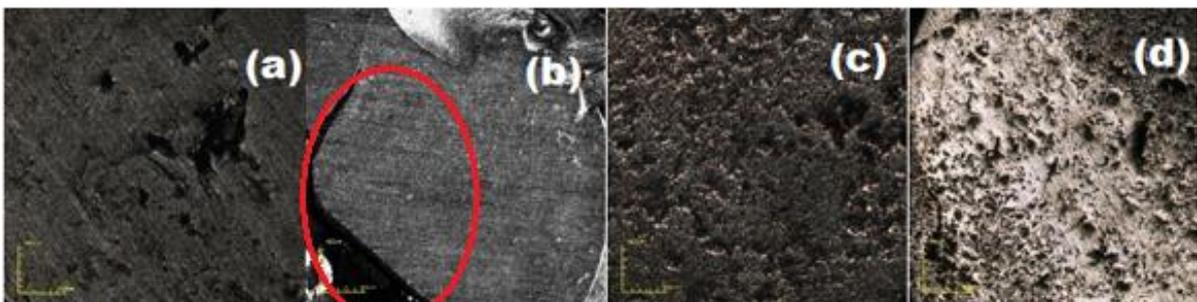


Figura 41: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C antes do ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.

A superfície da amostra (b) que corresponde a 0,25%C, já apresentava uma trinca que pode ser observada na imagem com uma coloração preta. As demais superfícies não apresentavam nenhuma trinca decorrente do lixamento.

A seguir na Figura 42 são mostradas as superfícies das amostras com 5 minutos de abrasão.

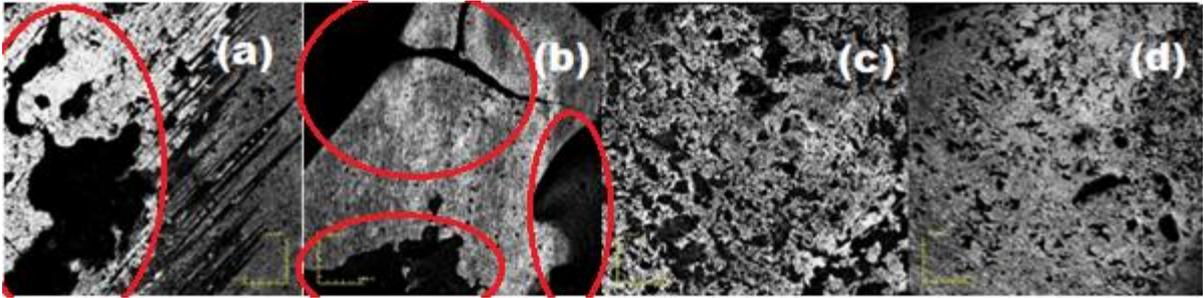


Figura 42: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C com 5 minutos de ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.

Após 5 minutos de abrasão é possível observar nas imagens (a) e (b) que estas apresentam partes totalmente pretas que correspondem a fragmentos que se soltaram. A amostra (c) também soltou fragmentos, mas estes não ficaram aparentes na imagem. A amostra (d) não perdeu nenhum fragmento.

A seguir na Figura 43 são mostradas as superfícies das amostras com 15 minutos de abrasão.

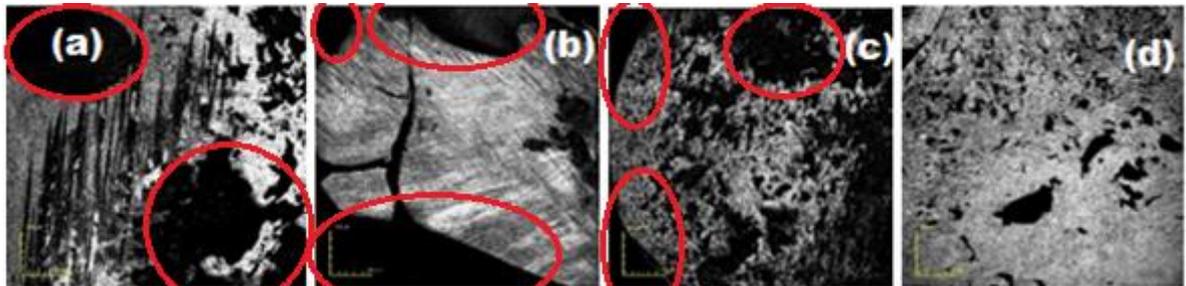


Figura 43: Fotos do confocal das superfícies das amostras, (a), (b), (c) e (d) são respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C com 15 minutos de ensaio de abrasão, com lente de 5X de aumento, preto e branco.

Nas imagens (a), (b) e (c) as partes totalmente pretas são fragmentos que a amostra perdeu durante o processo de abrasão. A amostra (d) não perdeu nenhum fragmento.

O mecanismo de desgaste foi por fragmentação, e por isso não foi possível calcular a intensidade do desgaste linear. O resultado não seria coerente com a realidade, a diminuição dos valores de massa não foi provocada somente pelo desgaste da amostra, mas em sua maior parte pela perda desses fragmentos, já que três das quatro amostras utilizadas no ensaio soltaram fragmentos.

4.3.5- Microestrutura obtida por MEV e espectros de EDS

A seguir são mostradas as micrografias da liga Nb- Ni- C, produzidas por MEV, das amostras sinterizadas. Também são mostradas imagens dos pontos onde foram feitas as análises de EDS e alguns espectros obtidos.

Na amostra 44 observa-se uma micrografia da amostra sem adição de carbono (0,00%C).

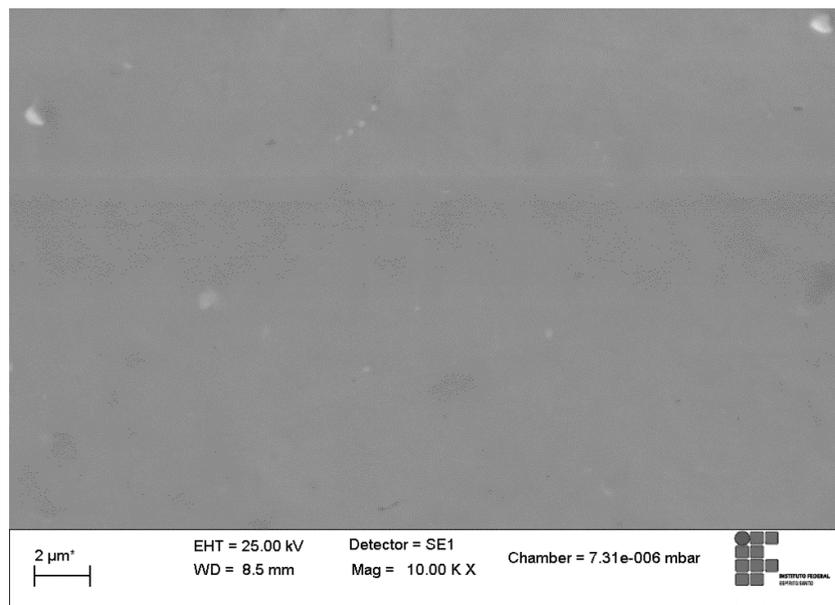


Figura 44: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X.

Na amostra 0,00%C, sem adição de carbono, com o aumento de 10000 vezes utilizado para as micrografias só é possível observar uma alta densificação.

Na Figura 45 são mostrados os pontos onde foram feitos EDS para esta amostra.

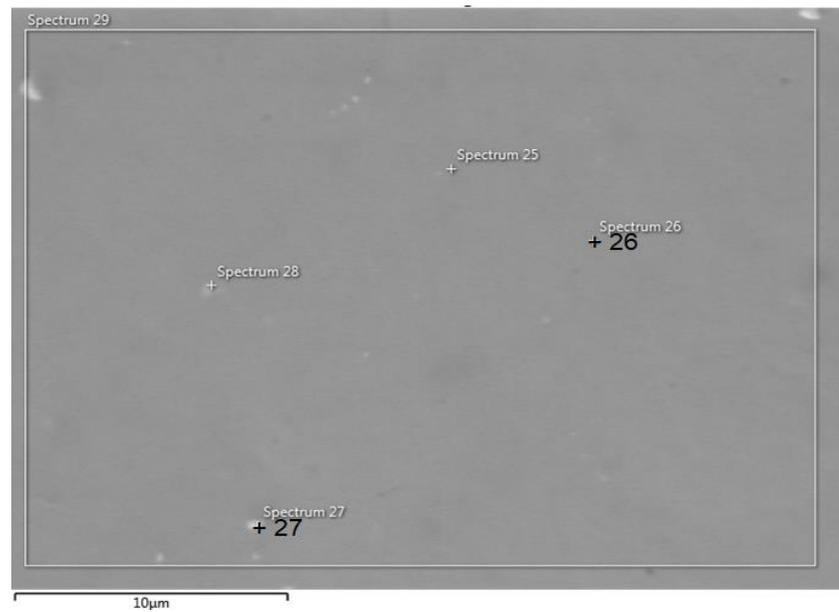


Figura 45: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS.

O espectro 26 está sobre uma superfície sem irregularidades e homogênea e o espectro 27 que está sobre um ponto de tonalidade mais clara, são mostrados nas Figuras 46 e 47 respectivamente.

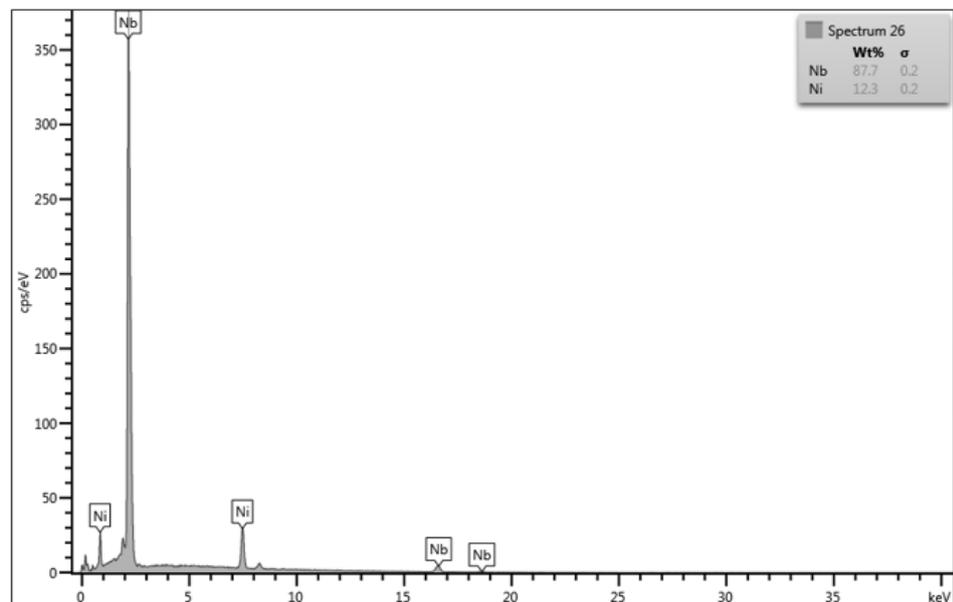


Figura 46: Espectro de EDS no ponto 26, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,00%C.

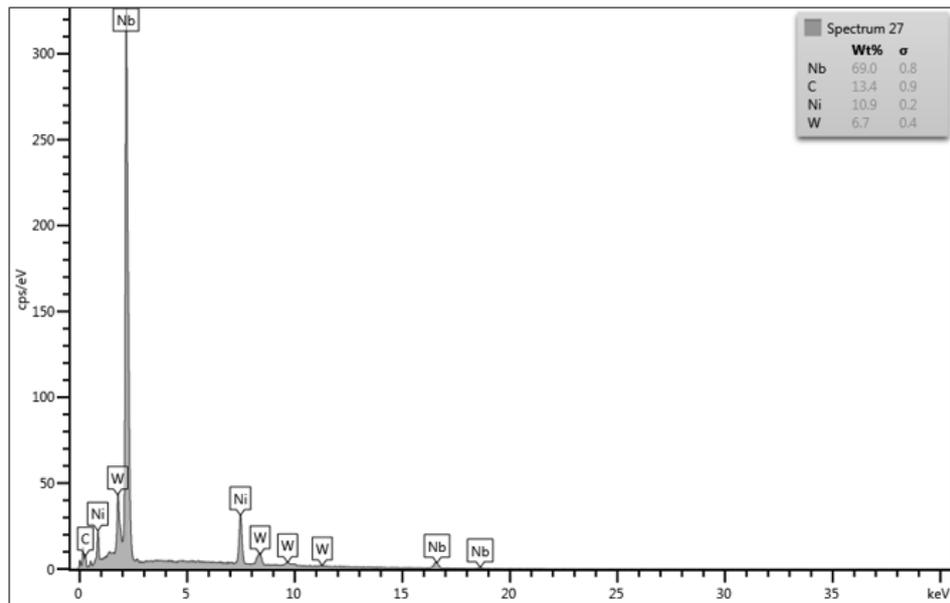


Figura 47: Espectro de EDS no ponto 27, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,00%C.

Na Figura 46, só foram detectados os elementos Nb e Ni que fazem parte da liga inicial. Na Figura 47, espectro sobre um ponto de tonalidade mais clara, foi encontrado tungstênio (W) que pode ser oriundo da jarra de carbetto de tungstênio, também foi detectado carbono (C) apesar dessa amostra não ter adição de carbono esse carbono pode ser proveniente das tampas de grafite que entraram em contato direto com a amostra durante o processo de sinterização. Os elementos Nb e Ni fazem parte da composição da amostra.

Na Figura 48 observa-se micrografias das amostras com 0,25% de carbono.

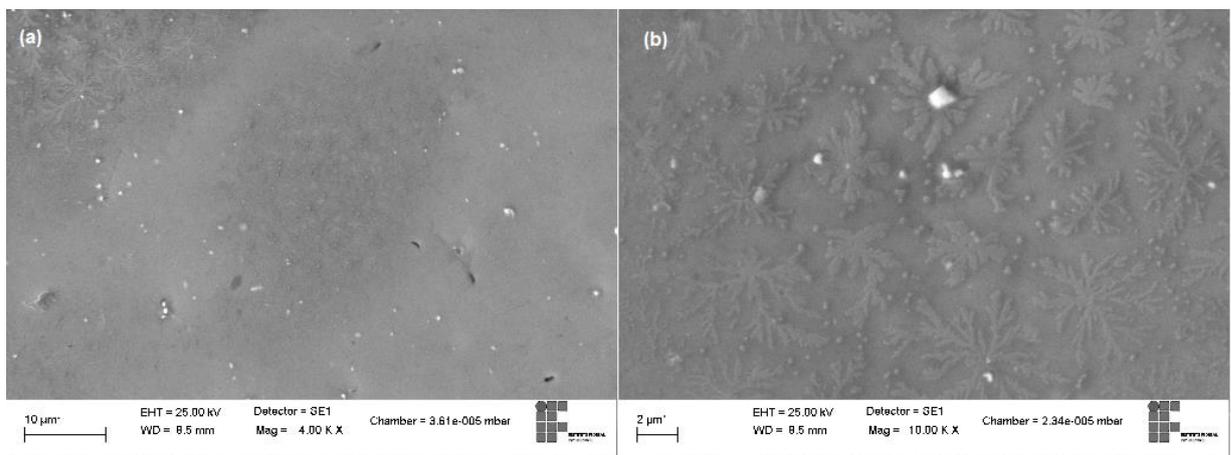


Figura 48: Micrografias obtidas no MEV da amostra 0,25%C após sinterização HPHT. (a) imagem da superfície com um pequeno aparecimento de dendritas, com aumento de 4000X (b) imagem com foco nas dendritas com aumento de 10000X.

É possível observar na micrografia (a) que em uma parte da superfície da amostra 0,25%C ocorre o aparecimento de dendritas. A micrografia (b) focou nessa região para confirmar a existência dessa região com grande crescimento de dendritas.

Provavelmente essas dendritas são formações de intermetálicos a partir de uma solução sólida de nióbio com níquel. O ponto de fusão do níquel é 1455°C, na temperatura de sinterização de 1550°C o Níquel já se fundiu e acredita-se que uma pequena parte do Nióbio também, levando-se em consideração que o processo de sinterização ocorre a 7,7 GPa. O Níquel e o Nióbio quando se solidificam formam as dendritas. Quando se forma uma solução sólida é comum também o surgimento de dendritas, que são concentradores de tensão. O Níquel quando começa a resfriar forma uma solução rica em Níquel e pobre em Nióbio podendo ficar com uma estrutura ramificada que são as dendritas.

Esse material com dendritas ao sofrer qualquer tipo de solicação mecânica apresentará crescimento de trincas por conta dos cantos vivos, o que demonstra que o material está mais frágil e, portanto, com uma tenacidade a fratura menor. Essa micrografia justifica os valores de tenacidade a fratura encontrados na ordem de 8,0 - 8,6 e mostrados na Figura 38. A tenacidade diminui quando se formando os carbeto, conforme a adição de carbono. Olhando a micrografia é possível entender também porque as amostras se fragmentaram no ensaio de desgaste por abrasão.

Na Figura 49 são observados os pontos onde foram feitas as análises de EDS da amostra 0,25%C.

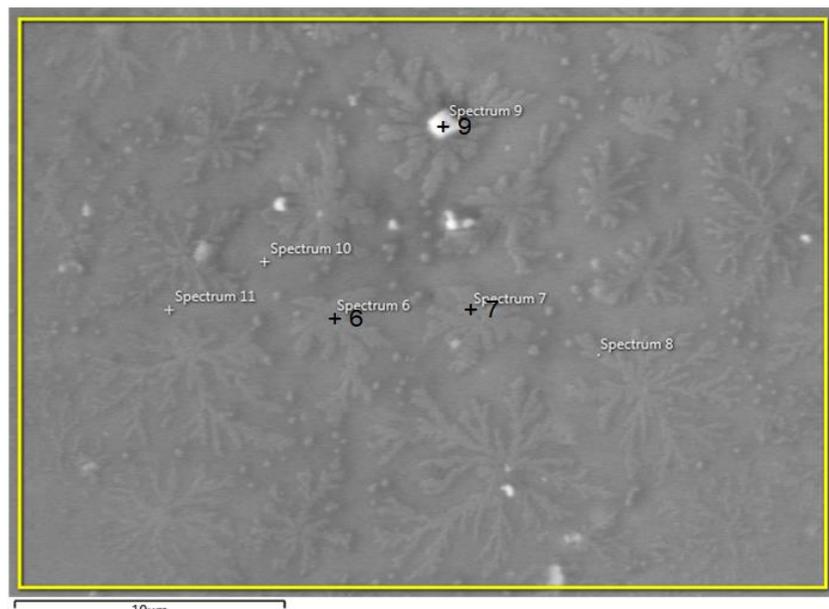


Figura 49: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,25%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS.

Nos pontos 6 e 7 foram feitos espectros dentro de dendritas e são mostrados nas Figuras 50 e 51 respectivamente.

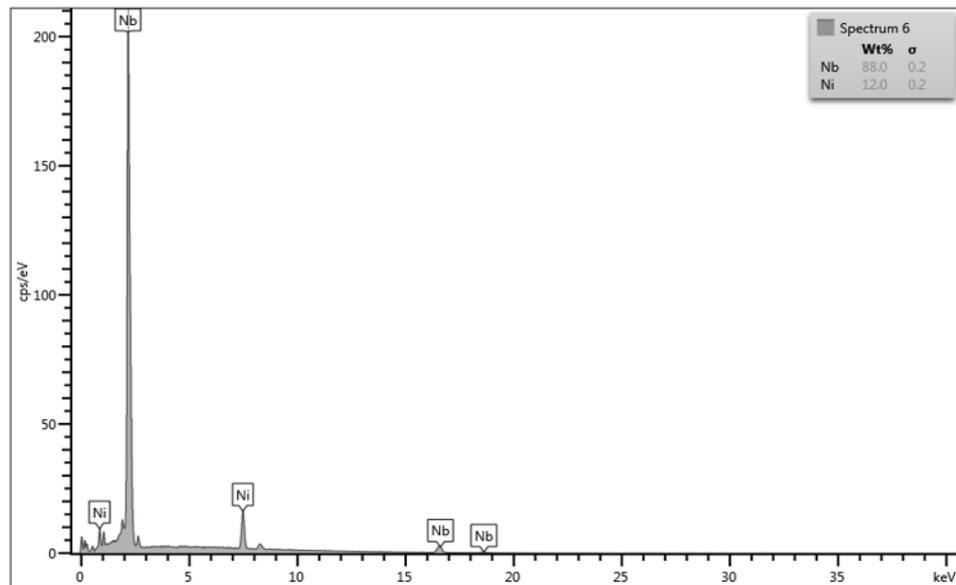


Figura 50: Espectro de EDS no ponto 6, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C.

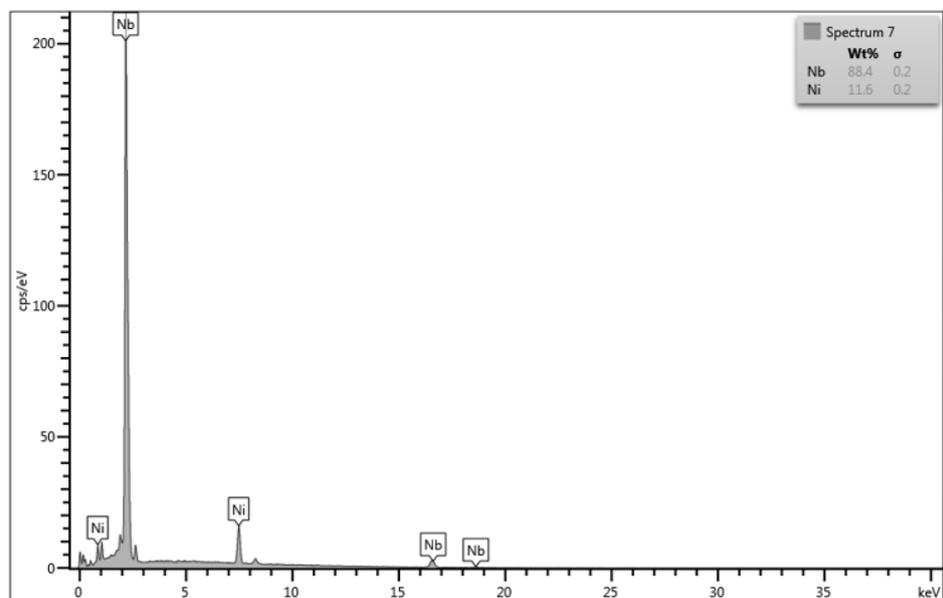


Figura 51: Espectro de EDS no ponto 7, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C.

Nos espectros realizados nos pontos 6 e 7, dentro das dendritas, Figura 50 e 51 respectivamente, detectaram presença dos elementos Nb e Ni.

O espectro 9 que foi feito dentro de um ponto de tonalidade mais clara é mostrado na Figura 52.

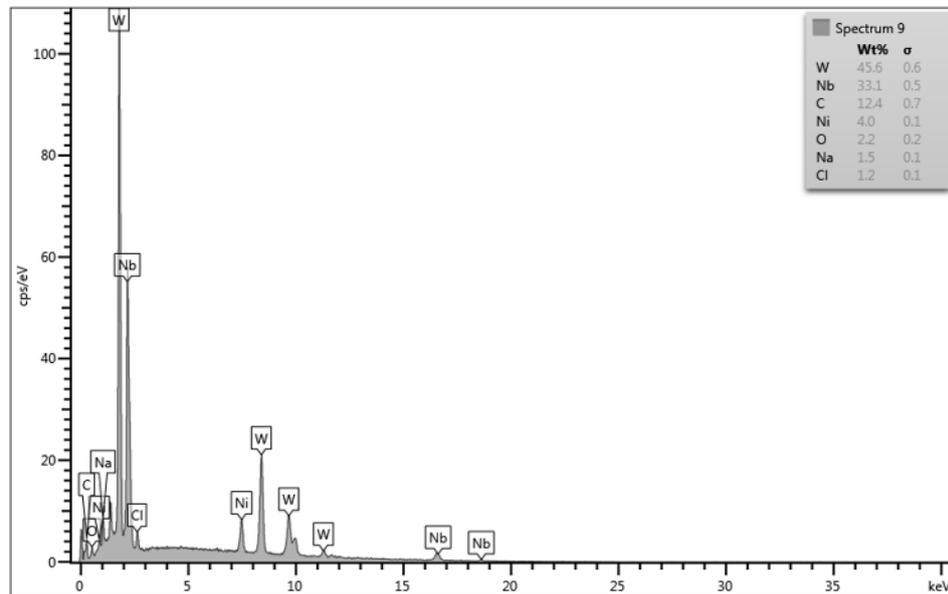


Figura 52: Espectro de EDS no ponto 9, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,25%C.

Na Figura 52, o espectro detecta muitos elementos. O tungstênio (W) pode ser oriundo da jarra utilizada que é de carbetto de tungstênio, porém o espectro mostra uma quantidade muito elevada desse elemento. Os elementos Nb, Ni e C fazem parte da composição da amostra, a quantidade de carbono identificada é maior do que a referente a liga inicial, e pode ser oriundo das tampas de grafite após a sinterização assim como na amostra 0,00%C. O elemento oxigênio (O) pode ser de alguma oxidação, o sódio (Na) e o cloro (Cl) podem ser contaminantes e estão em quantidades muito pequenas.

Os espectros nos pontos 8, 10 e 11 da imagem da Figura 49, só detectaram a presença de nióbio e níquel semelhantes a Figura 50 e a Figura 51 e não foram exibidos aqui.

Na Figura 53 observa-se uma micrografia da amostra 0,50%C.

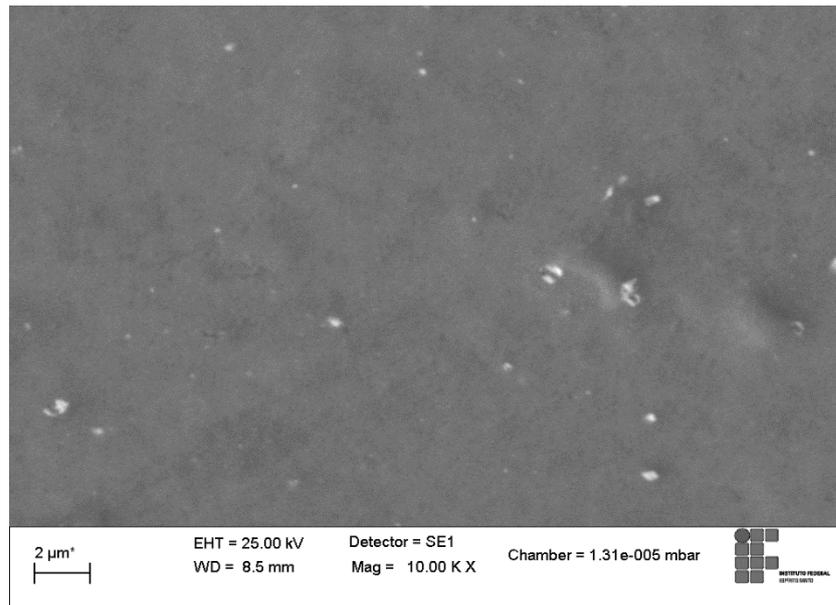


Figura 53: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X.

A amostra com adição de 0,50%C é bem densa. Na Figura 54 são mostrados os pontos onde foram feitas análises de EDS.

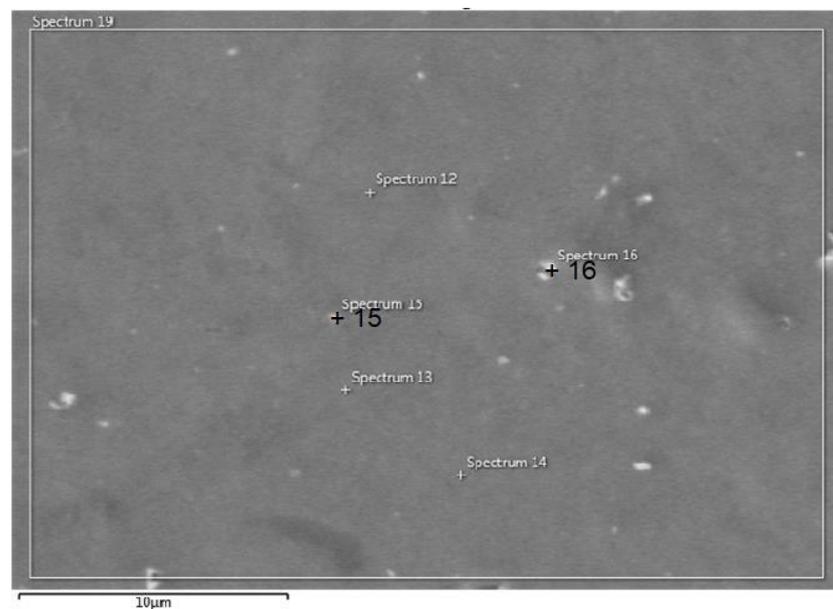


Figura 54: Micrografia obtida no MEV da amostra 0,50%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitas EDS.

Nos pontos 15 e 16 foram feitos EDS sobre os pontos de tonalidade mais clara com a intenção de identificar essas estruturas e podem ser vistos nas Figuras 55 e 56.

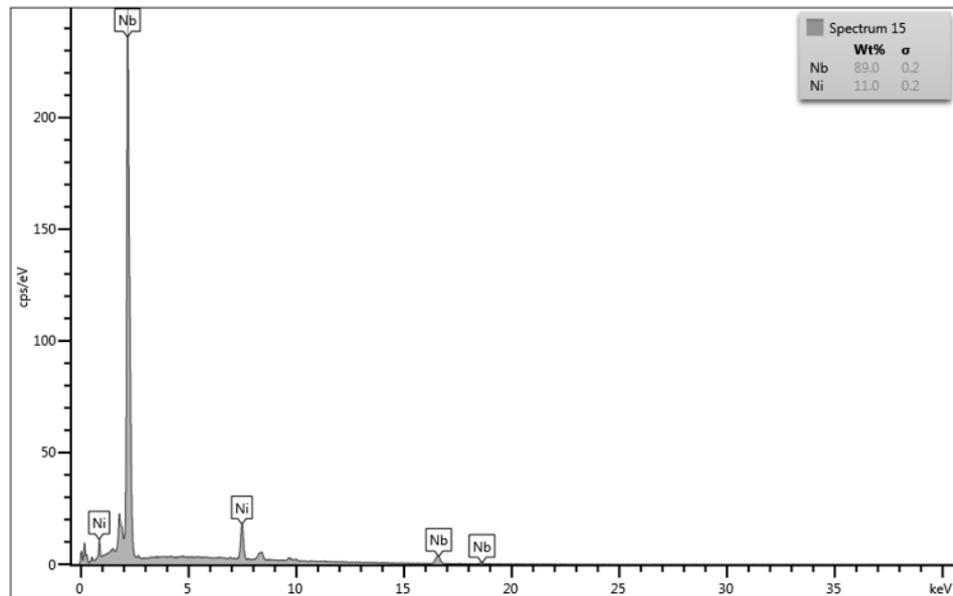


Figura 55: Espectro de EDS no ponto 15, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,50%C.

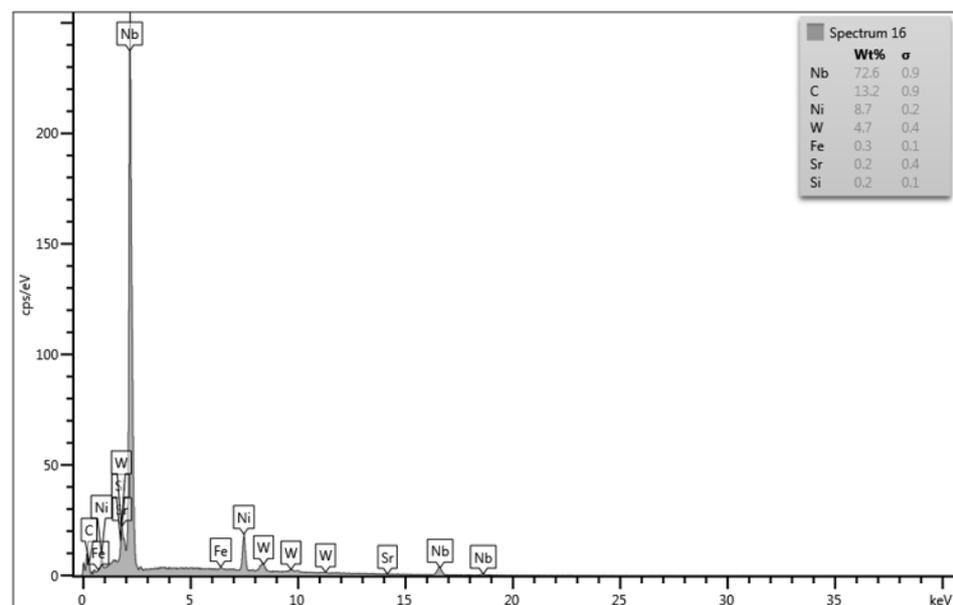


Figura 56: Espectro de EDS no ponto 16, obtido através de MEV da amostra sintetizada 0,50%C.

Na Figura 55, o espectro só detectou Nb e Ni que são os elementos em maior quantidade na amostra, porém na Figura 56, observa-se a presença de mais

elementos que não fazem parte da composição inicial da liga como: tungstênio (W), ferro (Fe), estrôncio (Sr) e silício (Si), pode ter ocorrido alguma dificuldade de identificação já que alguns elementos se sobrepõem no mesmo pico e também pode ter ocorrido algum tipo de contaminação durante o processo de fabricação das pastilhas.

Os espectros nos pontos 12,13,14 e 19 não foram apresentados aqui pois só apresentaram os elementos Nb e Ni, portanto eram visualmente semelhantes ao espectro da Figura 55.

Na Figura 57 observa-se uma micrografia da amostra com 1,00% de carbono.

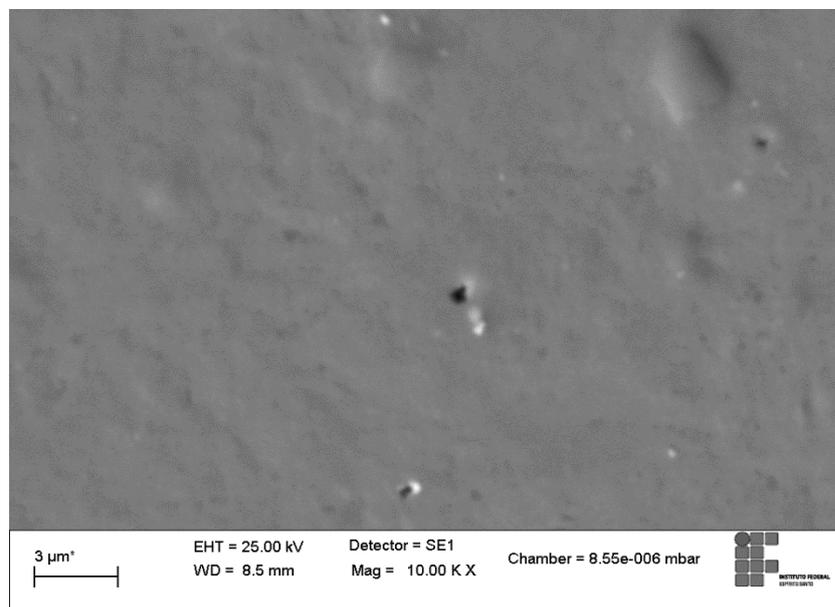


Figura 57: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X.

A amostra de 1,00% C igualmente as outras amostras apresenta uma estrutura bem densa com poucos poros e bem arredondados. Três poros, bem menores que um Micron, da ordem de menos de meio Micron, e alguma segregação de fase ao redor dos mesmos.

Na Figura 58 são mostrados os pontos onde foram feitos EDS para a amostra 1,00%C

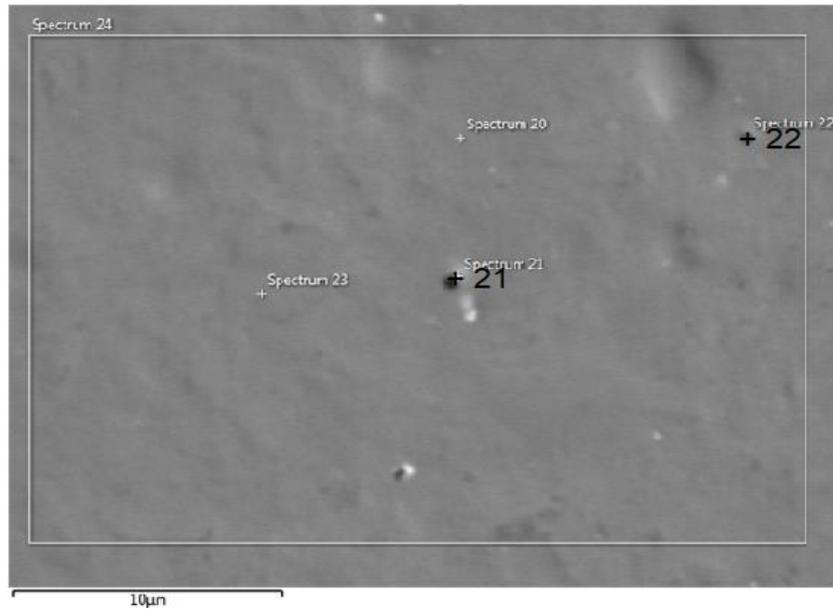


Figura 58: Micrografia obtida no MEV da amostra 1,00%C após sinterização HPHT com aumento de 10000X mostrando os pontos onde foram feitos EDS.

Nos pontos 20 e 23 sobre uma superfície plana o EDS só identificou os elementos Nb e Ni e optou-se por não exibir esses espectros. São mostrados nas Figuras 59 e 60 a seguir os espectros nos pontos 21 e 22, que tem aparência escura.

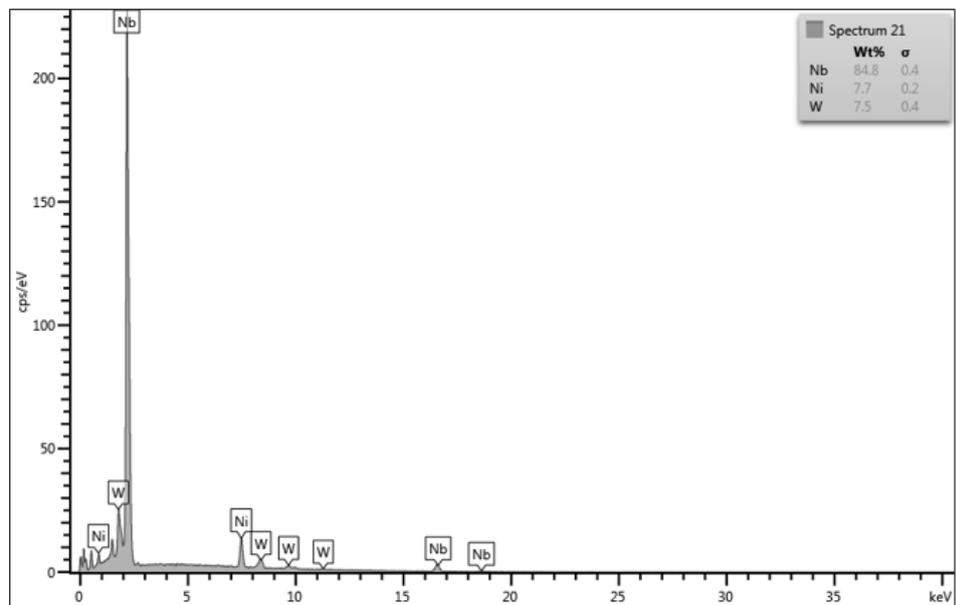


Figura 59: Espectro de EDS no ponto 21, obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C.

Na Figura 59, o espectro sobre uma região escura detectou a presença de tungstênio (W) que provavelmente é proveniente da jarra além dos elementos Nb e Ni.

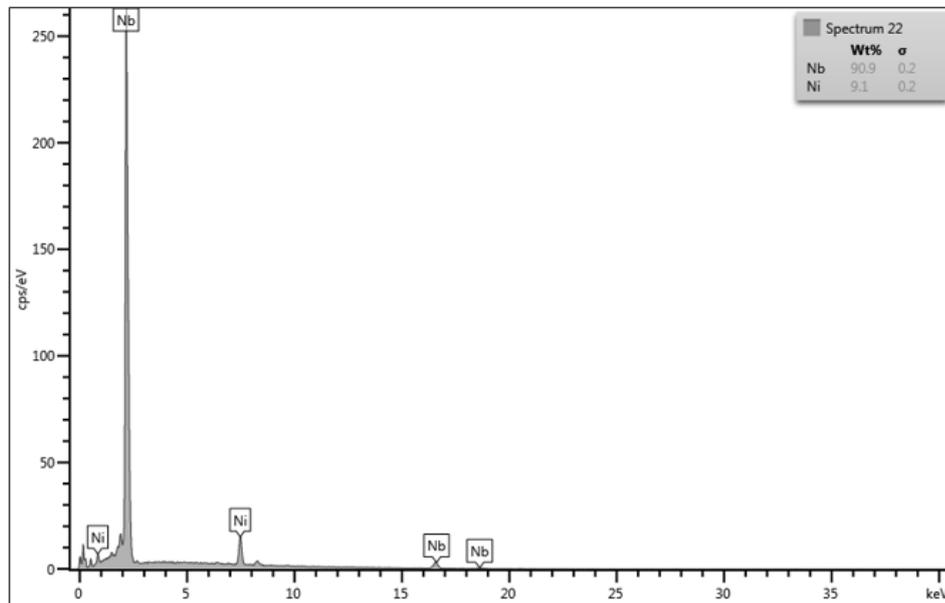


Figura 60: Espectro de EDS no ponto 22, obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C.

Na figura 60, o espectro referente ao ponto mais escuro, só detectou os elementos Nb e Ni.

Em todas as micrografias pode-se observar que as amostras estão muito densas confirmando os valores de dureza elevada.

Não é possível fazer uma análise mais profunda pois a superfície das amostras sinterizadas, mesmo depois de preparadas metalograficamente e de sofrer ataque químico com solução de H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O (1,1,1), ou seja, na mesma proporção, não revelou os contornos de grãos.

4.3.6- Microestrutura obtida no confocal

Na Figura 61 são mostradas micrografias das amostras sinterizadas obtidas no confocal.

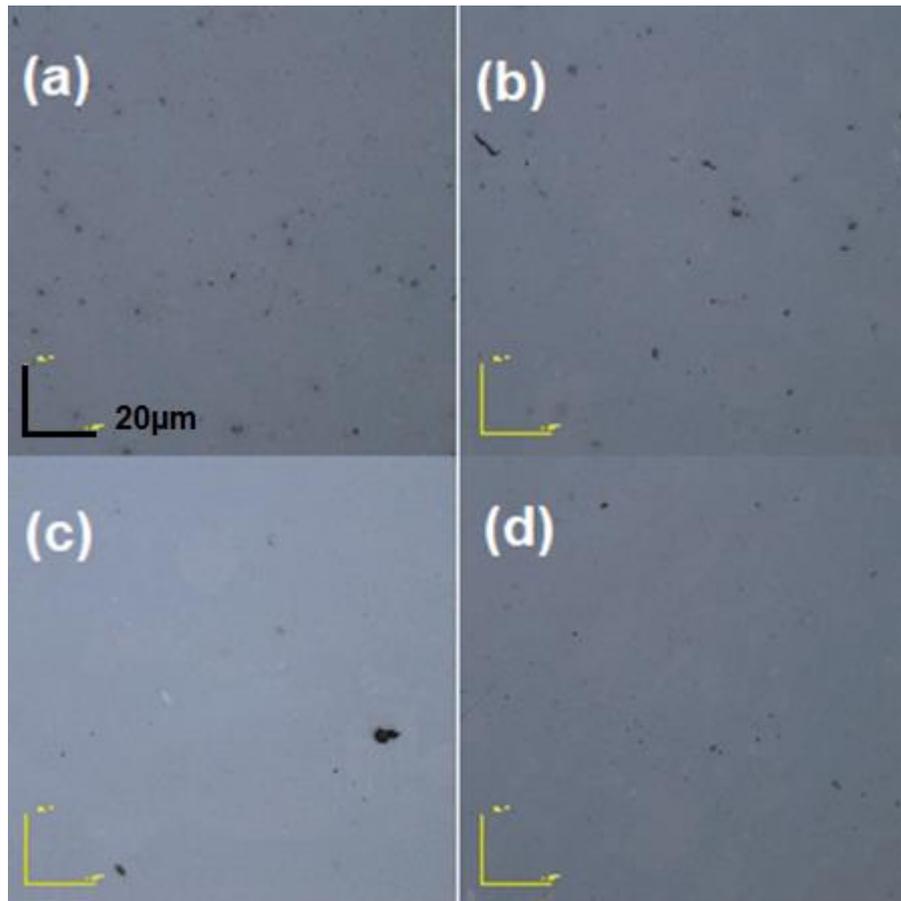


Figura 61: Micrografia das amostras sinterizadas, com aumento de 2136 x produzidos através de microscopia confocal. (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente as amostras 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C.

Com o aumento do teor de carbono as amostras foram ficando mais densas do ponto de vista ótico. Essa é uma observação apenas visual obtida pelas micrografias do confocal. Não é uma medida de densidade, observa-se mais poros na micrografia (a) e uma sucessiva diminuição de poros até chegar em (d) então induz-se que em (d) é mais denso.

A micrografia (d) aparentemente ficou mais densa que a (c) que por sua vez ficou mais densa que (b) e (a). Observando visualmente é uma medida volumétrica que é diferente de uma medida de superfície (densidade de Arquimedes).

No ensaio de densidade a densidade medida foi a densidade de Arquimedes, que revela uma densidade superficial. Considera-se que as partículas de carbetto ou de carbono que estavam livres na superfície tenham se soltado durante a limpeza em ultrassom.

4.3.7- Mapeamento Composicional por EDS

O mapeamento por EDS das amostras após sinterização é mostrado na Figura 62.

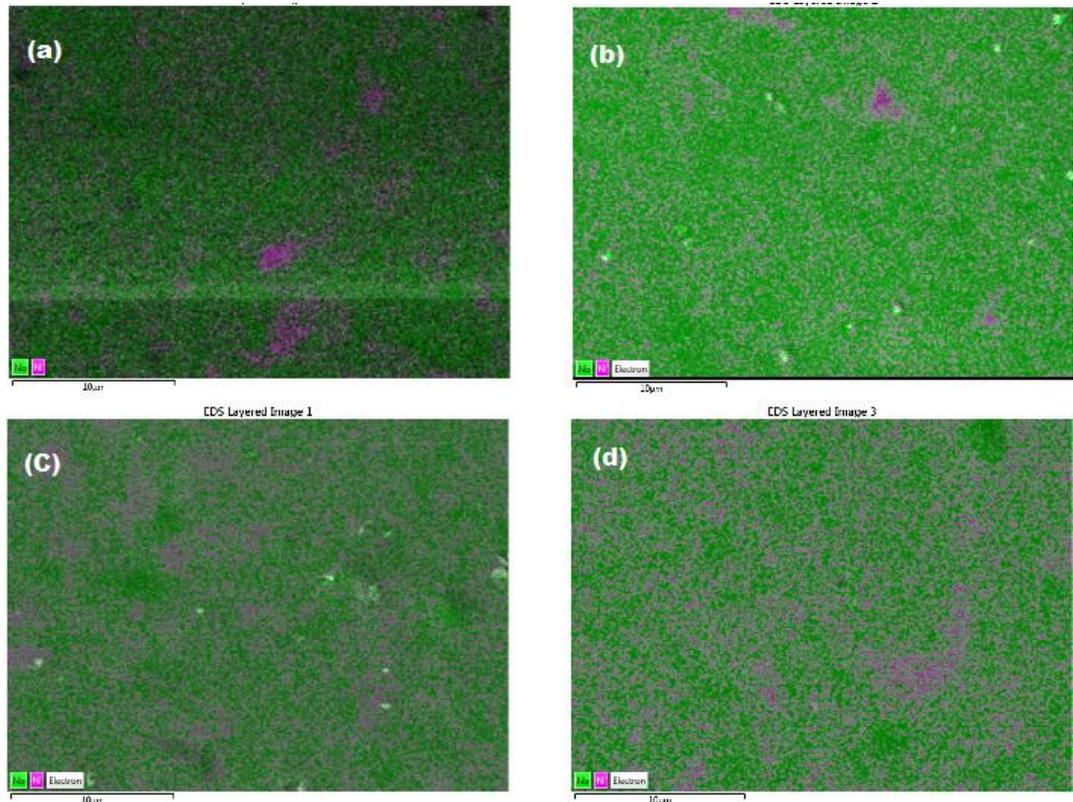


Figura 62: Mapa composicional obtido através de EDS em uma magnificação de 10000X, das amostras da liga Nb- Ni- C após sinterização, (a), (b), (c) e (d) correspondem respectivamente 0,00%C – 0,25%C – 0,50%C – 1,00%C.

Assim como no mapa composicional das amostras após MAE, no mapa composicional das amostras sinterizadas o que se observa em verde é o elemento Nióbio e em roxo o Níquel.

Mesmo os pós não apresentando homogeneidade após a sinterização aconteceu homogeneização. Todas as amostras apresentam uma distribuição mais homogênea dos elementos.

Na Figura 63 observa-se o espectro de EDS da amostra – 1,00%C

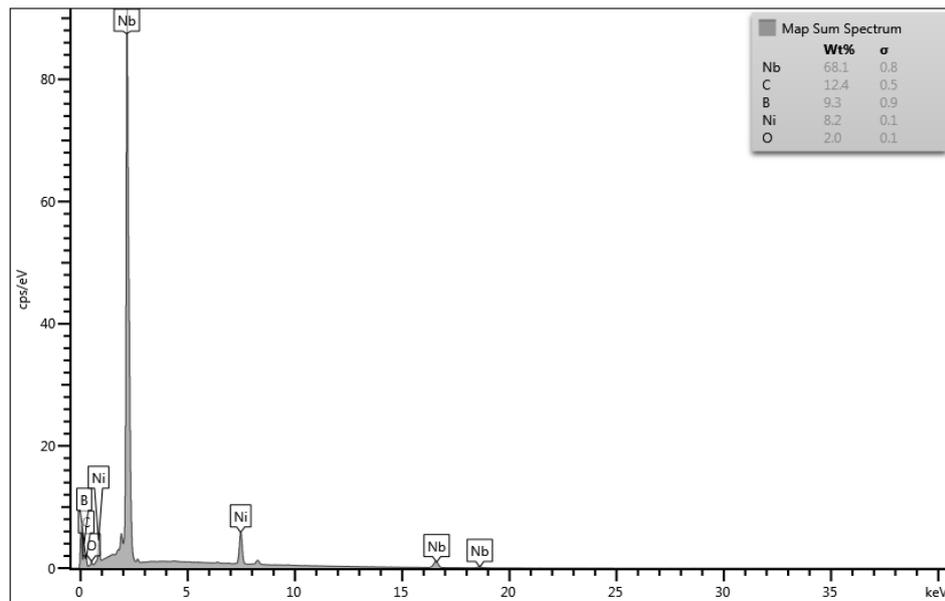


Figura 63: Espectro de EDS obtido através de MEV da amostra sintetizada 1,00%C.

No espectro de EDS da amostra 1,00%C foram detectados os elementos nióbio, carbono, boro, níquel e oxigênio. No primeiro pico aparecem os elementos boro e carbono, mas na verdade este pico corresponde somente ao elemento carbono, como são elementos de grupos vizinhos e mesmo período da tabela periódica possuem configuração eletrônica similar, o boro tem número atômico 5 e o carbono possui número atômico 6, o equipamento pode ter tido alguma dificuldade de identificar.

O pico de baixa intensidade referente ao oxigênio, pode ter sido proveniente do oxigênio do ar. Picos característicos de nióbio e níquel que são os elementos em maior quantidade na liga também foram detectados.

4.3.8- Difração de raios X (DRX)

A seguir na Figura 64 o gráfico comparando o DRX das amostras sinterizadas.

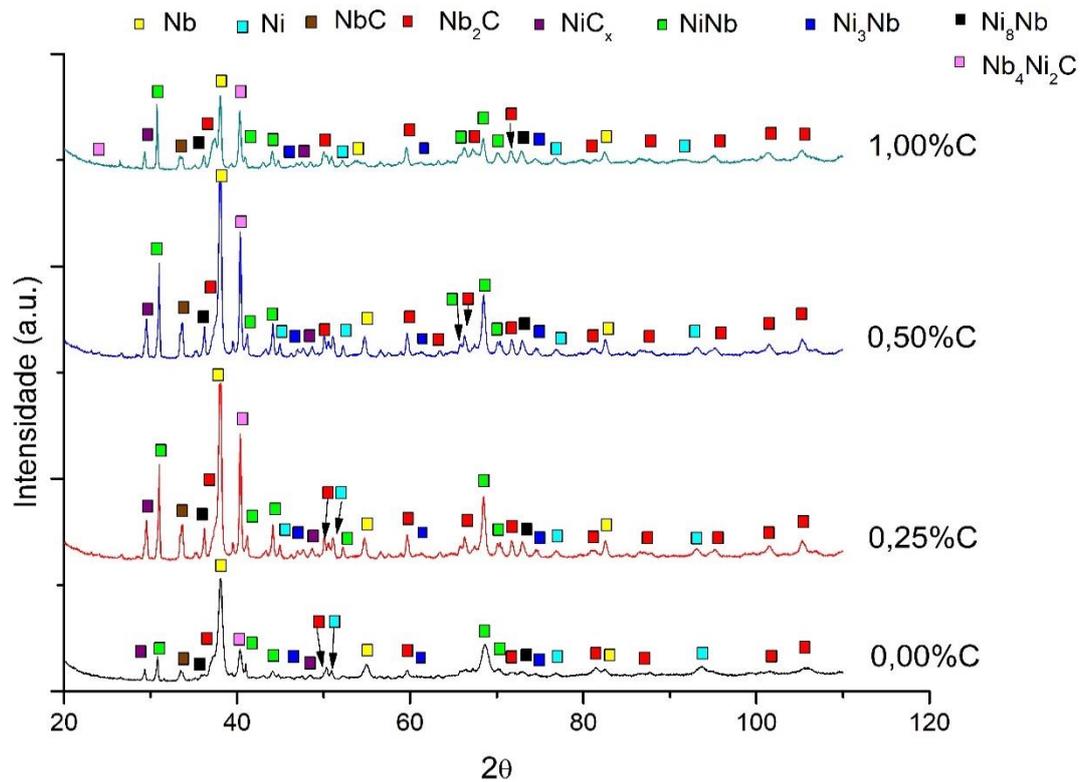


Figura 64: DRX das amostras Nb- Ni-C sinterizadas.

Cada pico do difratograma é respectivo a um plano cristalográfico, onde os mais compactos difratam mais.

Conforme aumenta o teor de carbono das amostras Nb- Ni aumenta também a formação de carbeto (NbC , Nb_2C , NiC , $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{C}$) e compostos do tipo NiNb , (Ni_3Nb , Ni_8Nb) acredita-se que a adição de carbono esteja favorecendo a ligação entre o Níquel e o Nióbio e a formação desses compostos.

Observa-se picos característicos de carbeto no DRX referente a amostra com 0,00% C, esses carbeto são provenientes do carbono da tampa de grafite e tubo aquecedor utilizados durante a sinterização.

Apesar do DRX mostrar a presença de intermetálicos em todas as composições somente na amostra 0,25% C foi possível observar dendritas, Figura 48.

4.3.9-Tamanho de cristalito e Microdeformação

A seguir a tabela 8 com Tamanho de cristalito e Microdeformação do sinterizado.

Tabela 8: Tamanho de cristalito e Microdeformação das amostras de cada teor de carbono após sinterização.

Amostras após sinterização		
Teor de carbono (%)	Tamanho do cristalito (Å)	Microdeformação (%)
0,00	122	0,91
0,25	137	0,81
0,50	186	0,60
1,00	203	0,55

Deformações de espaço em redes cristalinas podem produzir efeitos diferentes no pico do DRX. Uma deformação não uniforme está relacionada a estresses de segunda e terceira ordem (micro estresses). Microdeformações são homogêneas em pequenos domínios, como uma parte de um grão, com dimensões de cerca de dezenas de microns. No que diz respeito às microdeformações, pode-se observar o alargamento do pico de DRX (Pinheiro. B et al., 2012).

Na tabela 8 pode-se observar que conforme aumenta o teor de carbono na liga, também aumenta o tamanho do cristalito se comportando de maneira oposta a microdeformação diminui. No DRX da Figura 64 pode-se comprovar a redução da microdeformação através do estreitamento da base dos picos. Conforme o teor de carbono aumenta, os picos se tornam mais estreitos já que a microdeformação diminuiu.

A formação de carbeto de nióbio induz o crescimento do tamanho do cristalito e a microdeformação diminui. O motivo é que está formando um material conjugado que é um metal mais um cerâmico. O material cerâmico está organizado porque, ele foi formado durante a sinterização, não sofreu o processo de MAE.

Ao adicionar carbono o DRX mostra Nb e também carbeto de nióbio. O nióbio é metálico, macio, superplástico, significa dizer que ele se estira e acomoda muita deformação. Já o carbeto de nióbio não se deforma, não atenua a deformação, então a microdeformação é menor. Portanto a microdeformação diminui com o aumento dos carbeto.

O carbeto de nióbio se forma de fato durante a sinterização, é diferente de um elemento que já sofreu o processo de moagem no qual ocorre choque entre as partículas. Portanto o nível de deformação do sinterizado é muito menor do que o nível de deformação no processo de moagem.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Para análise dos pós após MAE, observa-se que o tamanho de partícula diminuiu com a adição de carbono. As micrografias do MEV mostraram que os pós se aglomeraram, ocorreu achatamento e quebra, conforme o aumento do teor de carbono. Comprovando a diminuição do tamanho médio das partículas. De acordo com os mapas composicionais não se atingiu misturas perfeitamente homogêneas, em nenhuma das composições da liga. O DRX mostrou que a adição de carbono diminuiu a intensidade dos picos de Nb e Ni no difratograma. O tamanho de cristalito diminuiu e a microdeformação aumenta até a amostra de 0,50%C para a amostra de 1,00%C ocorre uma inversão.

Para o ligante após a sinterização, todas as amostras apresentaram elevada densificação e variam de 93,8% a 95,6%. A adição de carbono proporcionou um aumento de dureza e de maneira oposta uma diminuição da tenacidade. O módulo de elasticidade diminuiu até 0,50%C depois para a amostra 1,00%C aumenta um pouco. Ocorre um efeito anômalo. No ensaio de abrasão não foi possível calcular a intensidade do desgaste linear pois as amostras soltaram fragmentos. Nas micrografias pode-se observar que as amostras estão muito densas. O mapeamento composicional mostrou que após a sinterização aconteceu homogeneização. O difratograma detectou a presença de intermetálicos e carbeto de nióbio, além dos picos característicos de Nb e Ni. Conforme aumenta o teor de carbono na liga, também aumenta o tamanho do cristalito e a microdeformação diminuiu.

Aparentemente o ligante com adição de 0,25%C é que o mostrou os melhores resultados pois apresentou uma dureza elevada, porém não teve uma perda de tenacidade a fratura tão acentuada, apresentou o melhor resultado de densificação.

Para o ligante 0,5%C e 1,00%C o resultado no geral não é ruim, porém provavelmente há carbono livre. No processo de usinagem o carbono que está em todo material na constituição do ligante pode ajudar a lubrificar, o carbono que está na ponta da ferramenta forma um filme que facilita o processo de corte, mas o carbono livre na constituição do ligante também pode sair do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Aimone, P., Yang, M. (2018) Niobium alloys for the chemical process industry. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. v. 71, p. 335-339.

Alvez, O. L., Gimenez, I. F., Mazali, I. O. (2001) Vidros. *Química Nova na Escola*, Cadernos Temáticos.

Baldan, R. (2009) Processamento e caracterização de rotores automotivos da superliga MAR-M247. Dissertação de mestrado. EEL-USP, Lorena 2009. 117 p

Benko, E. et al. (2000) cBN-metal/metal nitride composites. *Ceramics International*, v.26, n.6, p. 639-644.

Benko, E. et al. (2004) cBN–Ti₃SiC₂ composites. *Diamond and Related Materials*. v.13, n.3, p. 521–525.

Bobrovnichii, G., Skury, A. L. D., Filgueira, M., Tardim, R.C., (2009) Pastilhas de cBN para aplicação em usinagem de aços temperados, V Congresso Brasileiro De Engenharia De Fabricação 14 a 17 de abril de 2009 - Belo Horizonte - Minas Gerais – Brasil.

Byun, J. M. et al. (2017) Mechanical properties of Mo-Nb-Si-B quaternary alloy fabricated by powder metallurgical method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. v. 65, p.14-18.

Can, N., Andersin, A., Fries, R., Goudemond, I. P. (2009) Cubic boron nitride compact. Oct. 29, Patente US 0181238 A1.

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. <http://www.cbmmtech.ch/> [acessado em: 07 de maio de 2018]

Chagas, S. (2012) Desenvolvimento de compósitos a base de nitreto cúbico de boro com matriz de nitreto de silício para produção de ferramentas. Tese de doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF. Campos dos Goytacazes. 247p.

Du Frane, W. L. et al. (2016) Consolidation of cubic and hexagonal boron nitride composites. *Diamond & Related Materials*, v. 62, p. 30–41.

Fukunaga, O., Takeuchi, S. (2016) Growth mechanism of cubic BN using Li_3BN_2 solvent under high pressure. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 55, p. 54–57.

Gielisse, P. J., Griffiths, R. D., Pascoe, E. A. (1965) Properties of the cubic form of boron nitride. Pt. I. General Electric Co., Metallurgical Products Dep. Detroit Mich, USA, *American Ceramic Society Bulletin*. v. 22, n. 8, p. 630.

Guimarães, L.M. (2013) Estudo do processo de síntese do nitreto cúbico de boro- cBN utilizando Mg como catalisador. Tese de mestrado em engenharia e ciências dos materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes. 91 p.

Hanyaloglu, C., Aksakal, B., Bolton, J. D. (2001) Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. *Materials Characterization*, v. 47, n. 3-4, p. 315-322.

Hansson, P. (2018) Modern pre-hardened tool steels. *International Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry*. Campinas – Brazil. p.11 <http://www.cbmmtech.ch/Paginas/niobium-technical-library-access.aspx> [acessado em 07 de maio de 2018]

Hokamoto, K. et al. (1997) High temperature shock consolidation of hard ceramic powders. *Physica B* 239, p. I-5.

Huang, S. G. et al. (2016) Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder. *Metal Powder Report* – n. 5, v. 71. p. 349-355,

Jennings, M. (1995) “Amborite, The First Fifteen Years”, *IDR.*, n. 55, v. 567, p. 151-153.

Junior, R. F. P. (2014) Sumário Mineral 2014. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014> [acessado em 10 de janeiro de 2018]

Junior, R. F. P. (2015) Sumário Mineral 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> [acessado em 10 de janeiro de 2018]

Junior, R. F. P. (2009) – Capítulo 3 Nióbio. Especialista em Recursos minerais. https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976 [acessado em 10 de janeiro de 2018]

Klimczyk, P. et al. (2016) Al₂O₃-cBN composites sintered by SPS and HPHT methods. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 7, p. 1783–1789.

Kou, H. et al. (2018) Theoretical prediction of the temperature-dependent yield strength of solid solution strengthening Nickel-based alloys. *International Journal of Mechanical Sciences*. v. 140. p. 83-92.

Kurdiumov V. A. et al. (1994) As modificações polimórficas do carbono e NB. Ed Metalurgia, Moscou, 320 p.

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

Melo, N. P. A. (2017) O nióbio no Brasil. Um estudo sobre a variação do valor das exportações do minério (1999 - 2016). Universidade Federal de Uberlândia. 36 p.

Miao, Z. J. et al. (2012) Effects of P and B addition on as-cast microstructure and homogenization parameter of Inconel 718 alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 22, n. 2, p. 318-323.

Monteiro, C. A. O. (2012) Obtenção e caracterização de materiais superduros a partir de sinterização de wBN e aditivos em altas pressões e altas temperaturas. Tese de mestrado em engenharia e ciências dos materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes. 125 p.

Monteiro, S. N. et al. (2013) Cubic boron nitride competing with Diamond as a superhard engineering material – an overview. Journal of Materials Research and Technology. v. 2, n.1, p. 68-74.

Moro, N. (2007) Processos de fabricação Metalurgia do pó e o futuro da indústria. Apostila - Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina- gerência educacional de metal mecânica curso técnico de mecânica industrial. Florianopolis 28p.

Nekouei, R. K. et al. (2018) Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. Materials and Design, v. 141, p.26–36.

Nickel (1973). In: Encyclopaedia Britannica Macropedia. Chicago, v.13. p.71-74

Oliviera, M. P. (2016) Desenvolvimento da tecnologia de obtenção de pastilhas duplas superduras à base de cBN-WC empregando um ligante sinterizante inovador. Tese de doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF. Campos dos Goytacazes.163 p.

Pedrosa, M, T, M, A. (2007) Ligas do sistema NiNb processadas por moagem de alta energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 44 p.

Pinheiro, B. et al. (2012) X-ray diffraction study of microstructural changes during fatigue damage initiation in steel pipes. *Materials Science and Engineering: A*, v. 532, p. 158-166.

Rezende, S.C. (2014) Caracterização microestrutural e avaliação da Resistencia à oxidação de ligas Ni- Nb e Ni-N-Ta produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Calda-MG. 39 p.

Rong, X. Z., Yano, T. (2004) TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN–Al composites. *Journal of Materials Science*, v. 39, n.14, p. 4705–4710.

Sasso, M. (2008) Sinterização reativa no sistema boro-titânio em alta pressão. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Porto Alegre, RS., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 127 p.

Shan, D. et al. (2012) Influence of TiO₂ on the physical properties of low-temperature ceramic vitrified bond and mechanical properties of CBN composites. *Ceramics International*, v. 38, n. 6, p. 4573–4578.

Simões, D.G. et al. (2012) Síntese de carбето de nióbio por moagem de alta energia.

Sousa, A. G. (2013) Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio. Tese de mestrado em engenharia mecânica. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife, 103p.

Sumiya, H., Uesaka, S., Satoh, S (2000) Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *Journal of Materials Science*, v. 35, n 5, p.1181-1186.

Valpassos, J.M. et al. (2007a) Estudos preliminares da Sinterização do Nitreto Cúbico de Boro empregando ligantes à base de Titânio. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n. 2, p. 12-16. <http://www.tecnologiammm.com.br/files/v4n2/v4n2a03.pdf> [acessado em 06 de março de 2017]

Valpassos, J. M. et al. (2007b) Sinterização de pastilhas de nitreto cúbico de boro utilizando como ligantes compostos de titânio. Revista Matéria, v. 12, n. 3, p. 438 – 445. <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v12n3/v12n3a03> [acessado em 10 de março de 2017]

Vel, L., Demazeau, G., Etourneau, J., (1991) Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and Applications. Materials Science and Engineering, B , v. 10, n. 2, p. 149-164.

Vijayan, K. et al. (1988) X-ray analysis of polycrystalline aluminium subjected to fatigue cycling. Bulletin of Materials Science. V. 10, n.3, p. 205–216.

Wang, Y. et al. (2016) Microstructure and wear resistance of c-BN/Ni–Cr–Ti composites prepared by spark plasma sintering. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 54, p. 98–103.

Wentorf, Jr, R.H. (1957) Cubic form of boron nitride. The Journal of Chemical Physics, v. 26, n. 4, p. 956-968.

Woydt, M. et al. (2016) Niobium carbide for wear protection – tailoring its properties by processing and stoichiometry. Metal Powder Report, v. 71, n. 4, p. 265-272.

Yang, L. et al. (2016) Preparation and characterization of cBN-based composites from cBN-Ti₃AlC₂ mixtures. Diamond and Related Materials, v. 66, p. 183–187.

Yang, Q. et al. (2015) Microstructure and mechanical properties of Mo-free Ti(C, N)-based with Ni–xCr binders. Journal of Alloys and Compound, v. 636, p. 270–274.

Zeilmann, R. P. (2004) Usinagem e retificação. In: LMP, König. p. 11-12.

Zhang, L. et al. (2015) cBN–Al–HfC composites: Sintering behaviors and mechanical properties under high pressure. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 50, p. 221–226.

Zhao, Y., Wang, M. (2009) Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS. *Journal of materials processing technology*. v. 209, n. 1, p. 355–359.