

UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KEYTIANE DE SOUZA SILVA

**ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO SPS DE PÓS PRÉ-LIGADOS
DE Fe-Cu-Nb**

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

2019

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO SPS DE PÓS PRÉ-LIGADOS DE Fe-Cu-
Nb

KEYTIANE DE SOUZA SILVA

"Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Orientador: Prof. D. Sc. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

S586

Silva, Keytiane de Souza.

Estudo da sinterização SPS de pós pré-ligados de Fe-Cu-Nb. / Keytiane de Souza Silva. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

117 f. : il.

Bibliografia: 112 - 117.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Marcello Filgueira.

1. Moagem de Alta Energia. 2. Sinterização por Plasma Pulsado. 3. Ferramentas de Corte. 4. Fase Laves Fe₂Nb. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

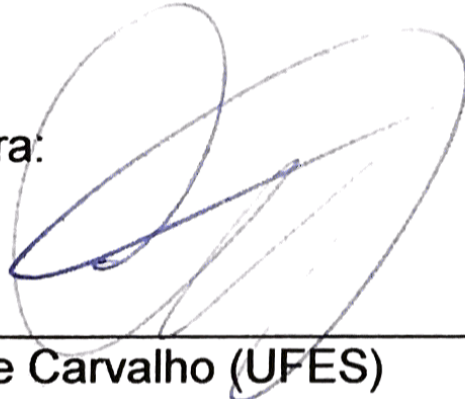
ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO SPS DE PÓS PRÉ-LIGADOS DE Fe-Cu-Nb

KEYTIANE DE SOUZA SILVA

"Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Aprovada em 2 de Julho de 2019.

Comissão Examinadora:



DSc. Cássio Santos de Carvalho (UFES)

Alessandra Agna Araujo dos Santos

DSc. Alessandra Agna Araújo dos Santos (LAMAV/UENF)

Márcia Giardinieri de Azevedo

DSc. Márcia Giardinieri de Azevedo (LAMAV/UENF)



DSc. Marcello Filgueira (LAMAV/UENF) - Orientador

*Ao meu marido Paulo Otávio,
meu profundo amor e minha eterna gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu zelo e fidelidade durante todo o meu caminho, pela sua presença e paz.

A minha grande incentivadora, exemplo, amiga e irmã, Khátteriny. Obrigada por tudo que fez por mim, foi tanto que não conseguiria descrever, mesmo se utilizasse todas as páginas deste trabalho.

Aos meus pais, Juarez Pereira e Jocineia Alves que me deram os valores que me guiaram até aqui.

Aos meus queridos irmãos Kervin e Pablo pelo carinho e risadas sem fim.

Ao meu marido Paulo Otávio, que superou o tempo longe e nem assim deixou de cuidar de mim. Obrigada pelo incentivo e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amigos Joice e Rafael, que fizeram dessa jornada mais leve e cheia de sorrisos. Obrigada pelo conhecimento compartilhado e pelo companheirismo de todos os dias.

A todos do grupo Gema, deixo meu obrigada por me receber com tanto carinho.

Ao professor Marcello Filgueira, que tornou esse trabalho possível e compartilhou um pouco do seu extenso conhecimento comigo. Obrigada pela confiança e paciência em todas as etapas deste trabalho.

RESUMO

De forma geral, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar o sistema 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtido pela moagem de alta energia seguida de sinterização por plasma pulsado em diferentes temperaturas. Para tal, foi feita a investigação do efeito da técnica de moagem de alta energia por 10 horas, realizada em moinho oscilatório de alta energia, modelo SPEX 8000, numa mistura de pós de Fe-Cu-Nb com posterior sinterização por plasma pulsado a 700, 750 e 800 °C. O estudo da liga mostrou que a moagem de alta energia com posterior sinterização por plasma pulsado foi eficiente na formação extensiva de solução sólida melhorando propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade. Através das análises de Difração de Raios-X e confirmada pelo Refinamento Rietveld, foi possível observar a formação da fase Laves Fe_2Nb para todas as temperaturas de sinterização, o que possibilitou um aumento na dureza do material. A liga sinterizada a 800 °C apresentou melhor densificação com cerca de 92% e resultados superiores para dureza com 116HB. Através da nanoindentação foi definido o módulo de elasticidade da fase Laves Fe_2Nb formada na matriz metálica, com média de 120 GPa. A matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtida por moagem de alta energia e sinterizada por plasma pulsado a 800 °C apresentou no contexto geral das propriedades mecânicas resultados satisfatórios, sendo este um meio eficaz de processamento.

Palavras-chave: Moagem de alta energia. Sinterização por plasma pulsado. Ferramentas de corte. Fase laves Fe_2Nb .

ABSTRACT

The aim of this work was to produce and characterize the 25%Fe-50%Cu-25%Nb system obtained by high energy Mechanical Alloying followed by Pulsed Plasma Sintering at different temperatures. For this, the effect of the high energy ball milling technique was carried out in a high energy oscillatory ball mill SPEX 8000 in a mixture of Fe-Cu-Nb powders for 10 hours with subsequent sintering by pulsed plasma at 700, 750 and 800 °C. The alloy study showed that the mechanical alloying with subsequent sintering by pulsed plasma was efficient in the extensive formation of solid solution improving mechanical properties such as hardness and modulus of elasticity. Through the analysis of X-ray diffraction and confirmed by Rietveld Refinement, it was possible to observe the formation of the Laves Fe₂Nb phase for all sintering temperatures, which allowed an increase in the material hardness. The sintered alloy at 800 °C showed better densification at about 92% and higher results for hardness at 116HB. Through the nanoindentation was defined the modulus of elasticity of the Laves phase Fe₂Nb formed in the metal matrix, with an average value of 120 GPa. The 50% Cu-25% Fe-25% Nb metal matrix obtained by high energy ball milling and sintered by pulsed plasma at 800 °C presented satisfactory results in the general context of the mechanical properties, which is an effective processing route.

Keywords: Mechanical alloying. Pulsed plasma sintering. Cutting tools. Laves phase Fe₂Nb.

SUMÁRIO

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | ASPECTOS GERAIS | 21 |
| 2.1 | Objetivo geral | 21 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 21 |
| 2.3 | Justificativa..... | 22 |
| 3 | REVISÃO DA LITERATURA..... | 23 |
| 3.1 | O setor de Rochas Ornamentais no Brasil | 23 |
| | Figura 1 - Principais Estados Exportadores de Rochas Ornamentais do Brasil em 2017. | 24 |
| 3.2 | Ferramentas diamantadas..... | 25 |
| | Figura 2 - Processo de produção de ferramentas diamantadas pela Metalurgia do Pó..... | 26 |
| 3.3 | Seleção de ligantes | 26 |
| | Figura 3 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb observada em campos claro, 200x (a) e 400x (b). | 28 |
| 3.4 | O Nióbio | 28 |
| | Figura 4 - Distribuição percentual das substâncias minerais nas exportações brasileiras 2018 em dólares (US\$ FOB)..... | 30 |
| 3.5 | Interações entre Nióbio, Ferro e Cobre | 32 |
| | Figura 5 - Diagrama ternário Fe-Cu-Nb..... | 32 |
| | Figura 6 - Curvas de miscibilidade estável e metaestável da fase líquida no sistema (a) Cu-X, e (b) no sistema (Fe-4X)-(Cu-4X). | 33 |
| 3.6 | Sistema Binário Nb-Cu | 33 |
| | Figura 7 - Microestrutura da liga a) Cu-15%Nb em condições puras e b) Cu-12%Nb em condições impuras. | 34 |
| | Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Nb-Cu. | 35 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.7 | Sistema Binário Nb-Fe | 36 |
| | Figura 9 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb..... | 36 |
| 3.8 | Sistema Binário Fe-Cu | 37 |
| | Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Cu-Fe..... | 37 |
| 3.9 | Moagem de Alta Energia – MAE | 38 |
| 3.9.1 | Mecanismos de Formação de Pós Compósitos | 40 |
| | Figura 11 - Diferentes formas de impactos ocorridos durante o processo de moagem de alta energia: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos..... | 41 |
| | Figura 12 - Colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia. | 41 |
| 3.9.2 | Parâmetros que Influenciam no Processo da MAE | 42 |
| 3.9.2.1 | Moinho de Alta Energia SPEX | 42 |
| | Figura 13 - Representação esquemática do movimento do frasco de moagem do moinho SPEX em três dimensões..... | 43 |
| 3.9.2.2 | Recipiente de Moagem | 43 |
| 3.9.2.3 | Corpos de Moagem | 44 |
| 3.9.2.4 | Velocidade de Moagem | 44 |
| 3.9.2.5 | Volume da Mistura de Partida e dos Corpos de moagem..... | 44 |
| 3.9.2.6 | Razão Entre as Massas | 45 |
| 3.9.2.7 | Agentes Controladores de Processo (PCA)..... | 45 |
| 3.9.2.8 | Tempo de Moagem..... | 46 |
| 3.9.2.9 | Temperatura de Moagem | 46 |
| 3.10 | Sinterização por plasma (SPS) | 47 |
| | Figura 14 - Representação simplificado de uma máquina SPS. | 48 |
| | Figura 15 - Corrente elétrica passando pelo pó em processo de sinterização. | 49 |
| | Figura 16 - Coluna de descarga gerando evaporação e fusão da superfície das partículas..... | 50 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE..... | 51 |
| 4.1 | Metodologia..... | 51 |
| | Figura 17 - Fluxograma do percurso experimental utilizado neste trabalho. | 51 |
| | | 51 |
| 4.2 | Material Utilizado..... | 51 |
| 4.3 | Preparações das Misturas..... | 52 |
| 4.4 | Determinação da Massa por Amostra..... | 53 |
| 4.5 | Moagem de Alta Energia..... | 54 |
| 4.5.1 | Composição dos Pós..... | 54 |
| 4.5.2 | Equipamento de Moagem..... | 54 |
| | Figura 18 - Moinho do tipo SPEX 8000 e jarras para moagem dos pós..... | 54 |
| 4.5.3 | Controle da Temperatura Durante o Processo de Moagem..... | 55 |
| 4.5.4 | Condições de Moagem..... | 55 |
| 4.6 | Secagem dos Pós Processado..... | 55 |
| 4.7 | Sinterização por plasma Pulsado..... | 56 |
| 4.8 | Técnicas de Caracterização..... | 56 |
| 4.8.1 | Difração de Raios X..... | 56 |
| 4.8.2 | Método Rietveld..... | 57 |
| 4.8.3 | Tamanho Médio do Cristalito e Deformação Angular da Rede..... | 59 |
| 4.8.4 | Análise Granulométrica dos pós..... | 60 |
| 4.8.5 | Preparações Metalográficas dos Corpos Sinterizados..... | 60 |
| 4.8.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 61 |
| 4.8.7 | Microanálise..... | 61 |
| 4.8.8 | Densificação..... | 61 |
| 4.8.9 | Ensaio de dureza Brinell..... | 63 |
| 4.8.10 | Ensaio de Nanodureza Vickers (HV)..... | 63 |
| 4.8.11 | Ensaio de Compressão..... | 64 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.8.12 | Análise Dilatométrica | 64 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 65 |
| 5.1 | Análise dos Pós..... | 65 |
| | Figura 19 - Difratoograma de Raios X da mistura dos pós Fe-Cu-Nb com 10h de moagem. | 65 |
| 5.1.1 | Tamanho Médio do Cristalito e Deformação Angular da Rede | 66 |
| 5.1.2 | Distribuição Granulométrica das Partículas | 67 |
| | Tabela 8 - Valores médios das partículas de pós durante o processo de moagem. 67 | |
| | Figura 20 - Distribuição da mistura Fe-Cu-Nb com 0h de moagem. | 68 |
| | Figura 21 - Distribuição da mistura Fe-Cu-Nb com 10h de moagem. | 68 |
| 5.1.3 | Análise Microestrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 69 |
| | Figura 22 - Micrografia por MEV da mistura de pós após 10h de moagem, com aumento de A) 70x E B) 200x. | 69 |
| 5.1.4 | EDS Linha..... | 70 |
| | Figura 23 - Micrografia do EDS em Linha para mistura dos pós em 10h..... | 70 |
| | Figura 24 - Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para mistura Fe-Cu-Nb em 10h, Fe (b), Cu (c) e Nb (c). | 70 |
| 5.1.5 | EDS Pontual..... | 72 |
| | Figura 25 - Imagem MEV (A) – EDS pontual dos pós com 10h de moagem e Espectros da análise pontual: ponto 1 (B), ponto 2 (C), ponto 3 (D), ponto 4 (E), ponto 5 (F) e ponto 6 (G)..... | 73 |
| 5.1.6 | EDS Mapeamento..... | 76 |
| | Figura 26 - EDS Mapeamento dos pós com 10h de moagem: região da amostra analisada em 10000X (a) e Espectro (b)..... | 76 |
| | Figura 27 - Mapeamento composicional por emissão característica de raios X dos pós com 10h de moagem (A); mapa composicional revelando a distribuição de Ferro (B), de Cobre (C) e de Nióbio (D)..... | 77 |
| 5.2 | Resultados dos Sinterizados por SPS..... | 78 |
| 5.2.1 | Aspectos Estruturais | 78 |

| | |
|---|-----|
| Figura 28 - Difractogramas da liga sinterizada por plasma pulsado a 700, 750 e 800°C..... | 80 |
| 5.2.2 Refinamento Rietveld..... | 80 |
| Figura 29 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 700 °C..... | 82 |
| Figura 30 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 750 °C..... | 83 |
| Figura 31 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 800 °C..... | 84 |
| 5.2.3 Análise Microestrutural e Análise Química Semi-quantitativa | 86 |
| Figura 32 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C. Aumento de 1000x..... | 87 |
| Figura 33 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 750 °C. Aumento de 1000x..... | 87 |
| Figura 34 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 800 °C. Aumento de 1000x..... | 88 |
| Figura 35 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C (a), 750 °C (b) e 800 °C (c). Aumento de 1000x..... | 89 |
| Figura 36 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 700 °C. | 90 |
| Figura 37 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 700 °C..... | 92 |
| Figura 38 – Microestutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 750 °C.. | 93 |
| Figura 39 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 750 °C..... | 95 |
| Figura 40 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 800 °C. | 96 |
| Figura 41 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 800 °C..... | 98 |
| 5.2.4 Densidade..... | 99 |
| Figura 42 - Gráfico da densidade relativa da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C. | 100 |
| 5.2.5 Ensaio de Dureza Brinell..... | 100 |

| | |
|--|-----|
| Figura 43 - Gráfico de Dureza HB da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C. | 102 |
| 5.2.6 Nanodureza Vickers..... | 102 |
| Figura 44 - Imagens da microestrutura obtidas por microscopia confocal a laser com aumento de 2136X das amostras sinterizadas a 700 (a), 750 (b) e 800 °C (c)..... | 103 |
| Figura 45 - Gráfico de evolução da carga com a profundidade de indentação da liga sinterizada a 700, 750 e 800 °C. | 105 |
| 5.2.7 Ensaio de Compressão Axial | 106 |
| 5.2.8 Análise Dilatométrica | 107 |
| Figura 46 - Curvas Dilatométricas das amostras a 700, 750 e 800°C, respectivamente..... | 108 |
| Tabela 28 - Contração linear dos sinterizados. | 109 |
| Tabela 29 - Coeficiente de Expansão Térmica. | 109 |
| 6 CONCLUSÕES | 110 |
| 7 REFERÊNCIAS..... | 112 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Principais Estados Exportadores de Rochas Ornamentais do Brasil em 2017. | 24 |
| Figura 2 - Processo de produção de ferramentas diamantadas pela PM. | 26 |
| Figura 3 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb observada em campos claro, 200x (a) e 400x (b). | 28 |
| Figura 4 - Distribuição percentual das substâncias minerais nas exportações brasileiras 2018 em dólares (US\$ FOB). | 30 |
| Figura 5 - Diagrama ternário Fe-Cu-Nb. | 32 |
| Figura 6 - Curvas de miscibilidade estável e metaestável da fase líquida no sistema (a) Cu-X, e (b) no sistema (Fe-4X)-(Cu-4X). | 33 |
| Figura 7 - Microestrutura da liga a) Cu-15%Nb em condições puras e b) Cu-12%Nb em condições impuras. | 34 |
| Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Nb-Cu. | 35 |
| Figura 9 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb. | 36 |
| Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Cu-Fe. | 37 |
| Figura 11 - Diferentes formas de impactos ocorridos durante o processo de moagem de alta energia: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos. | 41 |
| Figura 12 - Colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia. | 41 |
| Figura 13 - Representação esquemática do movimento do frasco de moagem do moinho SPEX em três dimensões. | 43 |
| Figura 14 - Representação simplificado de uma máquina SPS. | 48 |
| Figura 15 - Corrente elétrica passando pelo pó em processo de sinterização. | 49 |
| Figura 16 - Coluna de descarga gerando evaporação e fusão da superfície das partículas. | 50 |
| Figura 17 - Fluxograma do percurso experimental utilizado neste trabalho. | 51 |
| Figura 18 - Moinho do tipo SPEX 8000 e jarras para moagem dos pós. | 54 |
| Figura 19 - Difratograma de Raios X dos pós com 10h de moagem. | 65 |
| Figura 20 - Distribuição dos pós com 0h de moagem. | 68 |
| Figura 21 - Distribuição dos pós com 10h de moagem. | 68 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Micrografia por MEV da liga após após 10h de moagem, com aumento de A) 70x E B) 200x. | 69 |
| Figura 23 - Micrografia do EDS em Linha para os pós em 10h..... | 70 |
| Figura 24 - Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para os pós em 10h, Fe (b), Cu (c) e Nb (c). | 70 |
| Figura 25 - Imagem MEV (A) – EDS pontual dos pós com 10h de moagem e Espectros da análise pontual: ponto 1 (B), ponto 2 (C), ponto 3 (D), ponto 4 (E), ponto 5 (F) e ponto 6 (G)..... | 73 |
| Figura 26 - EDS Mapeamento dos pós com 10h de moagem: região da amostra analisada em 10000X (a) e Espectro (b)..... | 76 |
| Figura 27 - Mapeamento composicional por emissão característica de raios X dos pós com 10h de moagem (A); mapa composicional revelando a distribuição de Ferro (B), de Cobre (C) e de Nióbio (D)..... | 77 |
| Figura 28 - Difractogramas da liga sinterizada por plasma pulsado a 700, 750 e 800°C. | 80 |
| Figura 29 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 700 °C. | 82 |
| Figura 30 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 750 °C. | 83 |
| Figura 31 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 800 °C. | 84 |
| Figura 32 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C. Aumento de 1000x. | 87 |
| Figura 33 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 750 °C. Aumento de 1000x. | 87 |
| Figura 34 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 800 °C. Aumento de 1000x. | 88 |
| Figura 35 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C (a), 750 °C (b) e 800 °C (c). Aumento de 1000x..... | 89 |
| Figura 36 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 700 °C. 90 | |
| Figura 37 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 700 °C..... | 92 |
| Figura 38 – Microestutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 750 °C.. | 93 |
| Figura 39 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 750 °C..... | 95 |

| | |
|--|-----|
| Figura 40 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 800 °C. | 96 |
| Figura 41 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 800 °C..... | 98 |
| Figura 42 - Gráfico da densidade relativa da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C. | 100 |
| Figura 43 - Gráfico de Dureza HB da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C. | 102 |
| Figura 44 - Imagens da microestrutura obtidas por microscopia confocal a laser com aumento de 2136X das amostras sinterizadas a 700 (a), 750 (b) e 800 °C (c)..... | 103 |
| Figura 45 - Gráfico de evolução da carga com a profundidade de indentação da liga sinterizada a 700, 750 e 800 °C. | 105 |
| Figura 46 - Curvas Dilatométricas das amostras a 700, 750 e 800°C, respectivamente..... | 108 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Produção comercializada de nióbio em 2016..... | 30 |
| Tabela 2 - Propriedades físicas do nióbio metálico..... | 31 |
| Tabela 3 - Desenvolvimento cronológico da MAE..... | 38 |
| Tabela 4 - Vantagens da MAE. | 39 |
| Tabela 5 - Densidade teórica para a liga pesquisada. | 52 |
| Tabela 6 - Valor da massa para cada amostra. | 53 |
| Tabela 7 - Tabela de tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede do pó após processo de moagem de alta energia. | 67 |
| Tabela 8 - Valores médios das partículas de pós durante o processo de moagem. | 67 |
| Tabela 9 - Análise quantitativa de elementos nos pós, após 10h de moagem – Via EDS Linha..... | 72 |
| Tabela 10 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 1..... | 74 |
| Tabela 11 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 2..... | 74 |
| Tabela 12 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 3..... | 75 |
| Tabela 13 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 4..... | 75 |
| Tabela 14 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 5..... | 75 |
| Tabela 15 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS Ponto 6..... | 76 |
| Tabela 16 - Efeito da temperatura de sinterização no parâmetro de rede e volume do Cu, Fe, Nb e Fe ₂ Nb obtido com o refinamento Rietveld..... | 81 |
| Tabela 17 - Fatores de qualidade do Refinamento Rietveld. | 81 |
| Tabela 18 - Quantificação das fases cristalinas em peso formadas de acordo com a temperatura de sinterização..... | 84 |
| Tabela 19 - Tamanho de cristalito de acordo com temperatura de sinterização. | 85 |
| Tabela 20 - Microdeformação da rede de acordo com temperatura de sinterização. | 86 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 21 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 700 °C, via EDS pontual. | 91 |
| Tabela 22 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 750 °C, via EDS pontual. | 94 |
| Tabela 23 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 800 °C, via EDS pontual. | 97 |
| Tabela 24 - Densidade teórica e densidade relativa calculada. | 99 |
| Tabela 25 - Dureza HB das amostras sinterizadas. | 101 |
| Tabela 26 - Nanodureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade das matrizes metálicas processadas..... | 104 |
| Tabela 27 - Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas. | 106 |
| Tabela 28 - Contração linear dos sinterizados. | 109 |
| Tabela 29 - Coeficiente de Expansão Térmica. | 109 |

1 INTRODUÇÃO

As ferramentas diamantadas são materiais compósitos constituídos de partículas de diamantes embebidos numa matriz ligante, normalmente produzida em grande escala pela Metalurgia do Pó. Essas ferramentas são empregadas no processamento de materiais não metálicos, frágeis e duros, tais como cerâmicos, rochas, concretos, vidro e outros (Oliveira, 2010).

Materiais compósitos para ferramentas de corte diamantadas têm sido desenvolvidos nos últimos 80 anos. A escolha da matriz metálica ligante é um aspecto importante na produção de ferramentas diamantadas, pois cada aplicação apresenta características específicas, não existindo uma matriz metálica universal. Conseqüentemente, diferentes ligas são usadas de acordo com dureza e abrasividade do material a ser cortado e processo de fabricação (Oliveira, 2010).

Atualmente, a *Hot Pressing* (Prensagem a quente) se apresenta como a técnica de densificação mais utilizada na fabricação de ferramentas diamantadas. A prensagem a quente permite obter materiais de alta densidade e com boa resistência à fratura. Porém, apresenta desvantagens como a heterogeneidade nas propriedades na direção de prensagem paralela e perpendicular, a baixa taxa de produção e a necessidade de um processo de usinagem subsequente com ferramentas diamantadas. Como consequência, o preço final das pastilhas obtidas usando esta tecnologia de sinterização é alto. Novas tecnologias de sinterização, como a sinterização por plasma pulsado (SPS), parecem ser interessantes para aumentar as taxas de produção (Gutierrez-Gonzalez, 2017).

Atualmente a sinterização por plasma vem sendo amplamente aplicada para a síntese e consolidação de vários materiais, tais como metais e ligas, cerâmicos e compostos metálicos. Quando comparada com processos de sinterização convencionais, incluindo sinterização sem pressão, *hot pressing* e outros, o processo de SPS apresenta vantagens significativas: alta taxa de aquecimento, baixa temperatura de sinterização, menor tempo de tratamento e melhorias significativas nas propriedades dos materiais (Goupil, 2013).

Segundo Goupil (2013) a SPS tem sido utilizada com sucesso para sinterização de vários materiais nano estruturados produzidos por moagem de alta

energia (MAE) entre eles ligas de Fe-Al, compósitos Nb/Nb₅Si₃, aço reforçado por dispersão de óxidos e ligas de Mg-Al-Zn.

A moagem de alta energia em moinhos planetários é um método eficiente para preparação de misturas de pós com fases nanocristalinas e amorfas, incluindo misturas que possuem componentes com solubilidade mútua limitada. A MAE é reconhecida por induzir processos de soldagem a frio, refinamento de microestrutura e formação de interfaces que favorecem a ocorrência de transformações estruturais e químicas para a síntese de fases de equilíbrio e não equilíbrio (Orrù, 2010). Além disso, a moagem de alta energia afeta significativamente a reatividade dos pós pela chamada ativação mecanoquímica. As transformações químicas e estruturais que ocorrem durante este tipo de processamento dependem da intensidade do tratamento mecânico, que é determinado pela seleção apropriada do tempo de moagem e da relação massa de pó/massa de corpos de moagem (El-Eskandarany, 2015).

A partir de pós processados por MAE várias técnicas de densificação, por exemplo, *hot pressing* (HP), foram utilizadas em trabalhos anteriores com o objetivo de fabricar materiais avançados. A Sinterização por Plasma (SPS), que pertence às técnicas mais comuns de sinterização por corrente elétrica, foi recentemente proposta como uma técnica viável e de sucesso nesse tipo de processamento (Orrù, 2010).

A influência da ativação mecanoquímica de reagentes na síntese simultânea e consolidação de diferentes materiais foi relatada por outros pesquisadores. Eles descobriram que a ativação da moagem afeta significativamente a dinâmica do processo SPS, a cinética do processo de síntese, a densidade relativa dos produtos e os tamanhos de cristalitos. Durante o processo de moagem um dos requisitos de SPS relacionados à distribuição e uniformidade da mistura de reagentes pode ser desenvolvido. Semelhante a outras sinterizações, quando se formam novos compostos durante o SPS, alguns parâmetros como uniformidade de distribuição dos reagentes na mistura, liberação de calor durante reações exotérmicas, alteração de volume específico e a presença de subprodutos de reação devem ser levados em conta (Alizera et al, 2016).

Algumas décadas atrás, a moagem de alta energia de misturas de pós, se mostrou uma técnica eficiente para a preparação de metais nanocristalinos e ligas. Porém, neste caso é necessário de uma etapa de consolidação para se obter um material denso. Para isso, esta etapa deve manter a nanoestrutura eliminando um possível crescimento de grão. A SPS se mostrou uma técnica adequada para manter a nanoescala de tamanho de grão enquanto produz uma densidade teórica próxima a dos materiais (Paris, 2004).

Neste trabalho a técnica MAE foi utilizada para o processamento da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb com posterior sinterização por SPS. Esta liga sendo estudada para a produção de ferramentas diamantadas destinadas aos setores de rochas ornamentais e construção civil utilizando o nióbio para substituir o cobalto, que por ser altamente tóxico e devido a estar sujeito a grandes variações de preço no mercado, eleva os valores das ferramentas e custos de produção.

Em um estudo para substituição do Co por Nb no sistema Fe-Cu, Oliveira (2010) avaliou o uso da matriz ligante para teores de Nióbio entre 15 e 45% em peso, utilizando para fins comparativos a liga comercial NEXT 100 empregada no setor de ferramentas de corte diamantadas. A matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Nb produzida por prensagem a quente apresentou propriedades mecânicas e abrasivas satisfatórias quando comparadas à liga comercial, indicando melhor desempenho durante corte e relação custo/benefício superior. O emprego da moagem de alta energia combinada à sinterização por plasma pulsado poderia trazer melhores resultados e aumentar o desempenho da liga devido à melhora de suas propriedades (Oliveira, 2010).

Sendo assim, este trabalho propõe o estudo da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb utilizando a técnica da MAE antes do processo de sinterização por plasma pulsado, visando à formação de soluções sólidas contínuas e compostos ainda no processo de moagem, garantindo assim propriedades superiores para a liga após sua sinterização.

2 ASPECTOS GERAIS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar o sistema 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtido pela moagem de alta energia seguida de sinterização por plasma pulsado em diferentes temperaturas. Para tal, foi feita a investigação do efeito da técnica de moagem de alta energia, realizada em um moinho oscilatório de alta energia, modelo SPEX 8000, numa mistura de pós de Fe-Cu-Nb com posterior sinterização por plasma pulsado a 700, 750 e 800 °C.

2.2 Objetivos específicos

- ◆ Analisar formação de solução sólida e fases formadas.
- ◆ Definir e quantificar as fases utilizando o Método de Rietveld.
- ◆ Calcular o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer e Microdeformação de rede.
- ◆ Analisar tamanho médio das partículas dos pós.
- ◆ Analisar as mudanças morfológicas e microestruturais dos pós e dos corpos sinterizados a diferentes temperaturas.
- ◆ Estudo da densificação após sinterização por plasma pulsado;

- ◆ Identificar os elementos presentes e sua distribuição nas partículas de pó e dos corpos sinterizados.
- ◆ Análise do módulo de elasticidade e o limite de resistência à compressão.
- ◆ Análise de dureza Brinell dos corpos sinterizados e análise de nanodureza Vickers dos microconstituintes.
- ◆ Estudo da contração linear dos corpos sinterizados.

2.3 Justificativa

O desenvolvimento de novas ligas metálicas com base na introdução do nióbio em ligas ferrosas para uso direto em ferramentas de corte do setor de rochas ornamentais e construção civil é de grande relevância na área científica.

O uso do Nb poderá proporcionar, também, uma redução nos custos de corte da pedra, aumentando o lucro e a venda. Além disso, o Brasil detém cerca de 98% das reservas de nióbio do mundo, sendo estratégico o uso deste metal em mais esta aplicação.

Algumas pesquisas realizadas anteriormente encontraram bons resultados no emprego do nióbio à liga, partindo da mistura manual dos pós e sinterização por prensagem à quente. Assim, este trabalho propõe a obtenção da liga 50%Cu-25%Fe-25%Nb, por meio de moagem de alta energia para obtenção de melhores propriedades antes mesmo de sua sinterização. Em adição, a caracterização dos sinterizados por plasma pulsado é de grande relevância científica, existindo pouca literatura disponível sobre seu mecanismo de densificação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O setor de Rochas Ornamentais no Brasil

A produção mundial noticiada de rochas ornamentais e de revestimento evoluiu de 1,8 Mt/ano, na década de 1920, para um patamar atual de 145 Mt/ano. O principal produtor, exportador e importador em 2016 foi a China, com cerca de 32% do total produzido e comercializado. O Brasil aparece como 4º produtor e 6º exportador mundial de rochas, sendo um importador pouco expressivo (Abirochas, 2018).

A partir da década de 1990, o Brasil experimentou um notável adensamento de atividades em todos os segmentos da cadeia produtiva do setor de rochas ornamentais e de revestimento. Os principais avanços foram decorrentes do aumento das exportações, que evidenciaram uma forte evolução qualitativa e quantitativa (Abirochas, 2018).

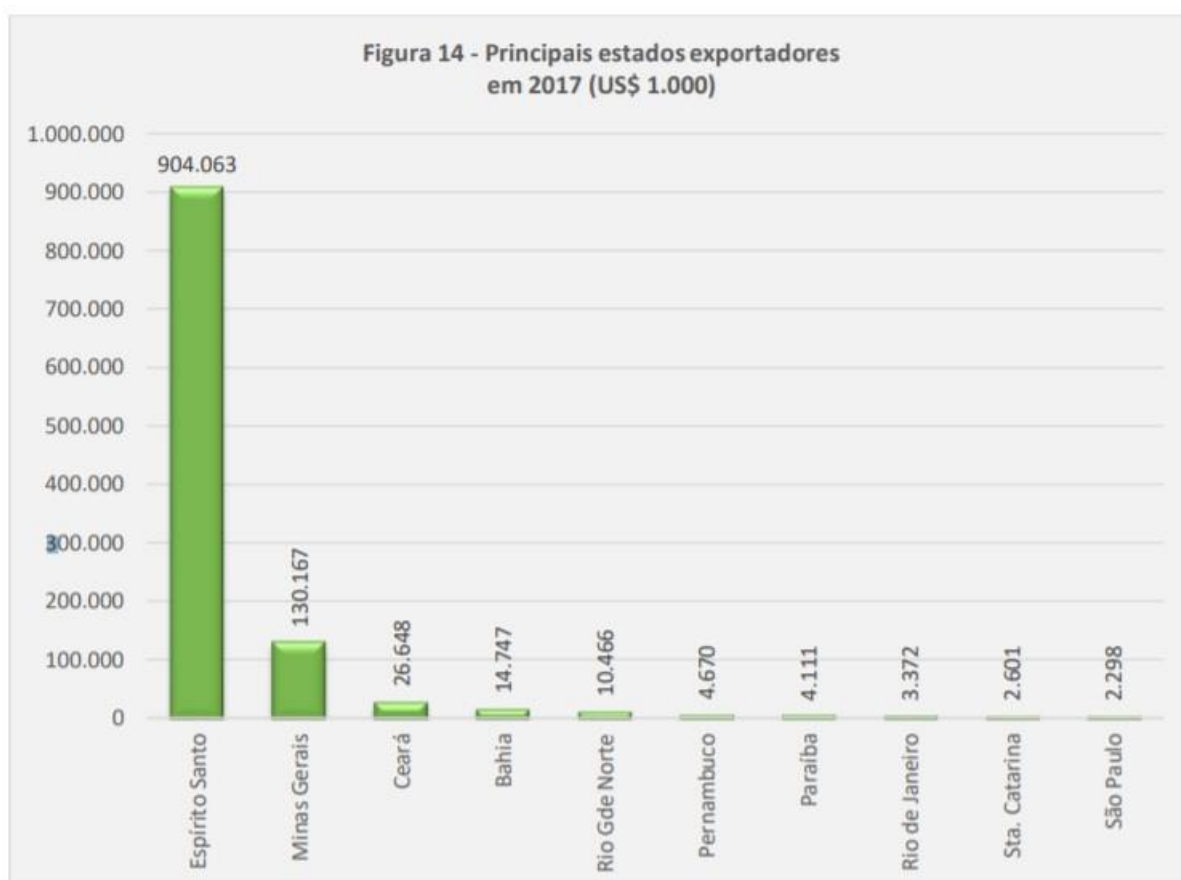
O atendimento da demanda do mercado externo exigiu que novos materiais fossem continuamente colocados em produção, destacando-se as denominadas rochas exóticas, de alto valor agregado, que hoje constituem um importante grupo de produtos brasileiros de exportação. Como resultado desse processo, o Brasil tornou-se conhecido pela sua excepcional “geodiversidade”, tendo comercializado no mercado internacional, ao longo dos últimos 30 anos, uma variedade de materiais maior do que toda a Europa nos últimos 500 anos (Abirochas, 2018).

As exportações realizadas em 2017 somaram US\$ 1,1 bilhão e 2,36 Mt, com retração de, respectivamente, 2,74% e 4,10% frente a 2016. As rochas processadas compuseram 80,45% do total do faturamento e 55,62% do volume físico das exportações. O preço médio das exportações evoluiu 1,41% frente a 2016, com variação positiva de 2,38% para rochas processadas e negativa de 0,98% para blocos de granitos e quartzitos, bem como também negativa de 8,02% para blocos de rochas carbonáticas (Abirochas, 2018).

Exportações de rochas ornamentais foram efetuadas por 16 estados brasileiros em 2017. Apenas Espírito Santo, Minas Gerais, Ceará, Bahia e Rio Grande do Norte registraram faturamento superior a US\$ 10 milhões para essas

exportações. O Espírito Santo respondeu por 81,7% do total do faturamento e 76,2% do total do volume físico das exportações brasileiras de rochas, seguindo-se Minas Gerais com respectivamente 11,8% e 17,45 do total brasileiro. O estado do Ceará exportou US\$ 26,6 milhões e 39,5 mil t, evidenciando tendência de crescimento (Figura 1) (Abirochas, 2018).

Figura 1 - Principais Estados Exportadores de Rochas Ornamentais do Brasil em 2017.



Fonte: Ibirochas (2018).

Considera-se que o desempenho brasileiro recente do setor de rochas ornamentais, no mercado interno e externo, tenha sido mais condicionado por fatores estruturais da economia nacional e da demanda mundial de revestimentos do que pelos problemas e deficiências do próprio setor (Abirochas, 2018).

No plano interno, além da prolongada retração do mercado da construção civil, continuamos a enfrentar problemas como o do “custo Brasil”, que abriga uma elevada e complexa carga tributária e suporta uma infraestrutura deficiente, além dos altos custos do trabalho e das proteções tarifárias, apenas para citar alguns dos principais obstáculos competitivos brasileiros (Abirochas, 2018).

3.2 Ferramentas diamantadas

As ferramentas de corte diamantadas são compostas de partículas de diamante, tipicamente com volume entre 5 – 10%, em uma matriz metálica. Tais ferramentas são fabricadas através da Metalurgia do Pó (Powder Metallurgy) pela prensagem a quente seguida de infiltração do metal, ou por prensagem a frio e sinterização (Oliveira, 2010).

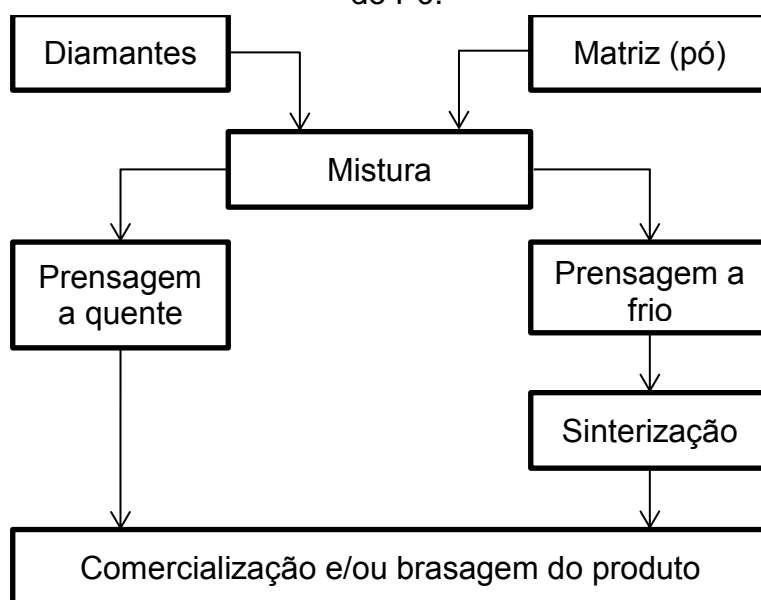
O desenvolvimento do diamante sintético na década de 1950 possibilitou o crescimento da indústria de ferramentas diamantadas sinterizadas. A partir dessa década o uso de ferramentas diamantadas cresceu, sendo cada vez mais utilizada em aplicações como usinagem de pedra natural, corte de concreto e alvenaria, reparação de estradas, exploração de petróleo, produção de vidro e cerâmica densa (Konstanty, 2013).

As ferramentas diamantadas disponíveis no mercado são manufaturadas segundo duas rotas conforme a REFERÊNCIAS, que descreve o processo de fabricação de ferramentas diamantadas pela Metalurgia do Pó. A mistura dos grãos de diamantes constitui uma etapa importante do processo, responsável pela homogeneização dos componentes é realizada em misturadores industriais rotativos. Segue-se a prensagem a quente (*Hot pressing*) ou a frio com sinterização posterior.

A prensagem a frio é sempre usada antes da sinterização sem pressão, mas também antes da prensagem a quente em alguns casos. A prensagem a frio é realizada em moldes de aço ferramenta em prensas de dupla ação à uma pressão de compactação moderada de até 200 MPa (Konstanty, 2013).

A técnica de prensagem a quente consiste em aplicar calor e pressão simultaneamente para obter um produto com menor porosidade. Comparada com a convencional prensagem a frio/sinterização, a prensagem a quente requer um tempo curto de prensagem, entre 2 - 3 min, a uma temperatura menor para atingir uma densidade mais elevada. Nessa técnica utiliza-se a passagem de corrente por moldes resistentes de grafite o que oferece limitações quanto ao tamanho e geometria da ferramenta assim como dificuldade na distribuição uniforme de calor pelo molde (Konstanty, 2013).

Figura 2 - Processo de produção de ferramentas diamantadas pela Metalurgia do Pó.



Fonte: Próprio autor.

3.3 Seleção de ligantes

Independentemente do processo de fabricação, a matriz metálica deve cumprir vários requisitos para ser empregada em ferramentas diamantadas. O primeiro requisito está na relação matriz/diamante, uma vez que a taxa de desgaste de ambos devem ser próximas, evitando a perda prematura do diamante. Além disso, a matriz deve ter dureza suficiente e tenacidade para suportar a abrasividade da peça de trabalho. A matriz e o diamante devem ter boa compatibilidade química

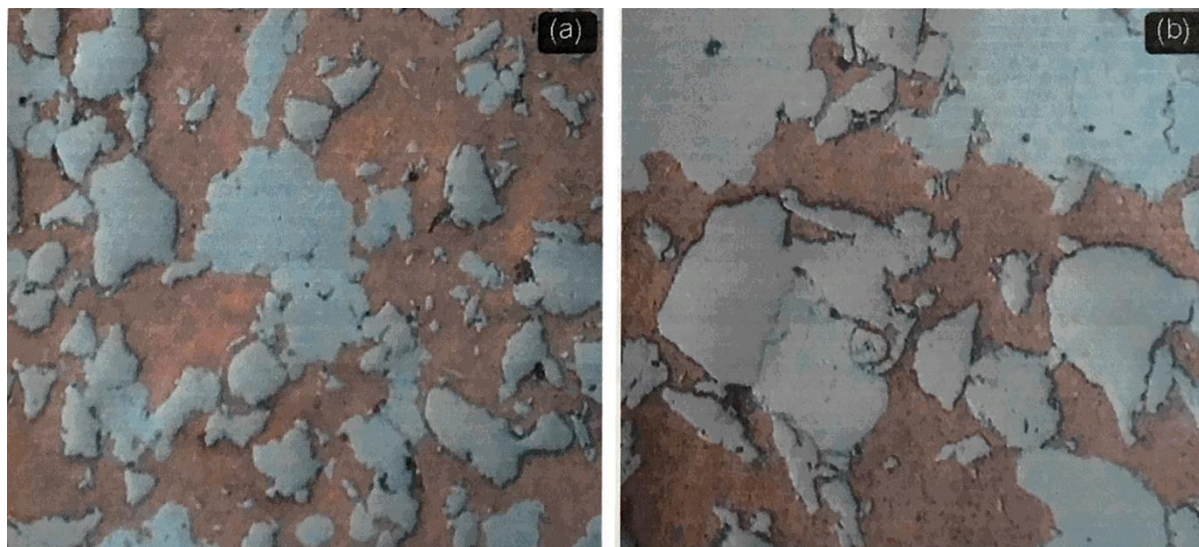
e boa aderência, de modo que a matriz retenha com o diamante e o mantenha no lugar durante o corte. Para tanto, os parâmetros mais importantes a serem considerados quando se desenvolve uma matriz ligante são: composição e tamanho das partículas dos pós, temperatura e duração do tratamento de aquecimento, densidade dos pós, a possibilidade de formação de interface entre o diamante e a matriz e o controle da formação de materiais catalíticos (Artini, 2011).

Quando o ligante é sinterizado por Metalurgia do Pó uma fase de enchimento é por vezes utilizada com o objetivo de diminuir a porosidade. Essa fase, normalmente uma liga à base de Cu, entra em fusão durante a sinterização preenchendo os poros. Seu emprego é particularmente adequado para condições de corte menos severas e sua quantidade deve ser reduzida em operações de corte de materiais duros, já que esta fase diminui a dureza da matriz (Artini, 2011).

Entre os materiais utilizados em matriz ligantes, o cobalto (Co) é amplamente empregado nas ferramentas de corte impregnadas de diamante devido a sua alta dureza e tenacidade, baixa temperatura de sinterização, notável retenção de grãos e boa resistência à abrasão. No entanto, este material apresenta alta toxicidade na sua extração e utilização, assim como possui alta flutuação de valor no mercado. Diante desses fatos, grandes esforços vêm sendo feitos na procura de ligantes sem cobalto. Resultados expressivos têm sido encontrados em ligantes a base de Fe, Cu e Ti. Adição de outros elementos também vem sendo estudado, já que metais diferentes mesmo em quantidades pequenas podem alterar as propriedades do compósito (Artini, 2011).

A liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 800°C por prensagem a quente, apresentou melhor desempenho mecânico quando comparada a liga comercial NEXT 100, a base de Co, segundo Oliveira (2010). Essa liga apresentou estrutura constituída de fase α Fe e Nb embebidas em matriz de Cu, com pequena participação da fase FeNb e Fe_aNb_b , como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb observada em campos claro, 200x (a) e 400x (b).



Fonte: Oliveira (2010).

O resultado encontrado por Oliveira (2010) mostrou, no contexto geral das propriedades mecânicas e do ponto de vista abrasivo, resultados satisfatórios para aplicação da liga em ferramentas de corte diamantadas aplicadas ao setor de rochas ornamentais. Devido ao seu bom desempenho, foram adicionados diamantes a matriz a base de Nb para formação de compósitos metálicos diamantados. Esses compósitos diamantados revelaram bom desempenho ao corte.

3.4 O Nióbio

O nióbio (mitologia grega Niobe, filha do rei Tântalo) foi descoberto por Charles Hatchett em 1801, numa amostra de minério preto fornecida pelo Museu Britânico da Inglaterra. Hatchett chamou o novo elemento de “Columbium”, símbolo “Cb”, que, em 1844, passou a ser chamado de nióbio (Nb). Nos EUA o nome colúmbio ainda é usado na metalurgia. A amostra daquele minério havia sido descoberta cem anos antes da descoberta do nióbio, pelo Governador de Connecticut, John Withrop (1606-1676) e fazia parte de sua coleção particular. Foi enviada ao Museu Britânico após o seu falecimento (Gupta, 1994).

Devido à semelhança, havia uma grande confusão entre os elementos nióbio e tântalo, que só foi resolvido em 1846 por Heinrich Rose e Jean Charles Galissard de Marignac que redescobriram o elemento. Em 1864, Christian Blomstrand foi o primeiro a preparar o elemento pela redução de cloreto de nióbio, por aquecimento, em uma atmosfera de hidrogênio (Gupta, 1994).

O nióbio (Nb) é um metal extraído, principalmente, do mineral columbita, Contudo, o mesmo está presente em todos os minerais de Tântalo e pode ser obtido, também, a partir do pirocloro, loparita, euxenita, manganotantalita e samarskita (Serviço Geológico do Brasil, 2016).

A maioria das reservas de Nióbio conhecidas no mundo estão no Brasil, cerca de 98%, sendo o país responsável por mais de 93% de sua produção, especialmente sob a forma de ferronióbio – principal produto metalúrgico derivado do nióbio e principal produto de comercialização – e de seu concentrado. Nesse ranking, segue Canadá e Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groelândia, Rússia, Finlândia, Gabão, Tanzânia, dentre outros. As reservas brasileiras são da ordem de 842,46 milhões de toneladas e encontram-se principalmente em Minas Gerais (75%), Amazonas (21%) e Goiás (3%) (Serviço Geológico do Brasil, 2016).

O Brasil é autossuficiente na produção de Nióbio. Os principais estados com empresas produtoras são Minas Gerais e Goiás, com capacidade de produção, respectivamente, de 6 Mt/ano de minério de pirocloro (ROM) Interno. Toda a produção brasileira de nióbio está concentrada nas mãos de duas empresas: a CBMM, controlada pelo grupo Moreira Salles – fundadores do Unibanco – e a Mineração Catalão de Goiás, controlada pela britânica Anglo American. A CBMM é a empresa líder do mercado de nióbio, respondendo por cerca de 80% da produção mundial. Em seguida, estão a canadense lamgold, com participação de cerca de 10%, e a Anglo American, com 8%, que só possui operação de nióbio no Brasil (DNPM, 2014). A Tabela 1 apresenta valores para produção comercializada de minério de nióbio no ano de 2016.

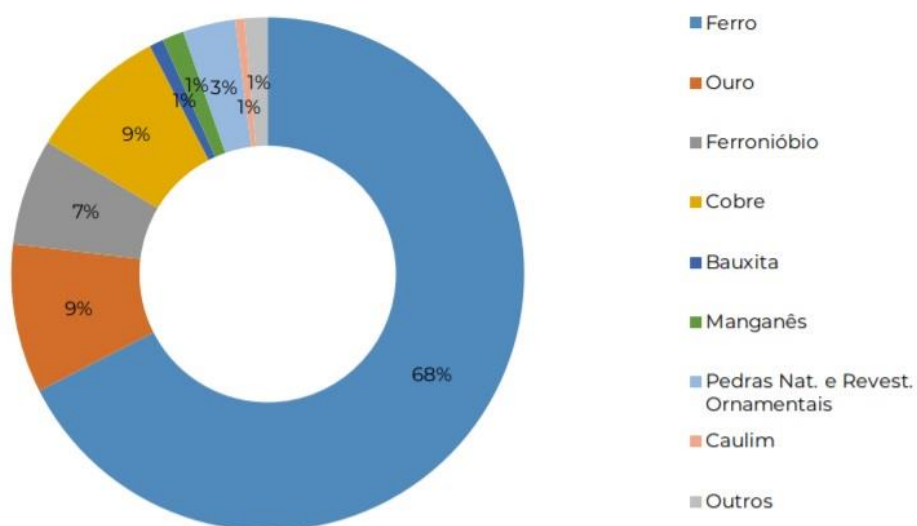
Tabela 1 - Produção comercializada de nióbio em 2016.

| Unidade da Federação e substância | Produção comercializada beneficiada (t) |
|-----------------------------------|---|
| Goiás (pirocloro) | 23.235 |
| Minas Gerais (pirocloro) | 109.40 |
| Rondônia (columbita-tantalita) | 4.900 |
| Amazonas (columbita-tantalita) | 4.664 |
| Total | 141.839 |

Fonte: Adaptado de DNPM (2017).

A pauta dos bens minerais exportados pelo Brasil no ano de 2017 atingiu um volume de 403 milhões de toneladas e representou em dólares, US\$ FOB¹ 28,3 bilhões. O ferronióbio correspondeu a 6% do volume total de acordo com a Figura 4.

Figura 4 - Distribuição percentual das substâncias minerais nas exportações brasileiras 2018 em dólares (US\$ FOB).



Fonte: IBRAM (2019).

O nióbio é o elemento 41 na tabela periódica dos elementos químicos, classificado como metal de transição. Possui densidade de 8,57 g/cm³ e seu grau de dureza na escala Mohs é de seis. Em condições normais de temperatura e de pressão, encontra-se no estado sólido da matéria e possui ponto de fusão de 2468 °C e ponto de ebulição de 4744 °C (Brasil, 2001; Environmental Chemistry, 2005). Algumas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas do nióbio metálico.

| Propriedades Físicas | Valor |
|--|--|
| Coeficiente de expansão térmica linear | 7, 07.10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| Condutividade elétrica | 0, 0693.106 cm.Ω |
| Condutividade térmica | 0,537 W/cm.K |
| Densidade | 8,57 g/cm ³ |
| Módulo elástico | 104,9 GPa |
| Dureza Vickers | 1.320 MPa |
| Dureza Brinell | 736 MPa |
| Ponto de Fusão | 2468 °C |

Fonte: Environmental Chemistry (2015).

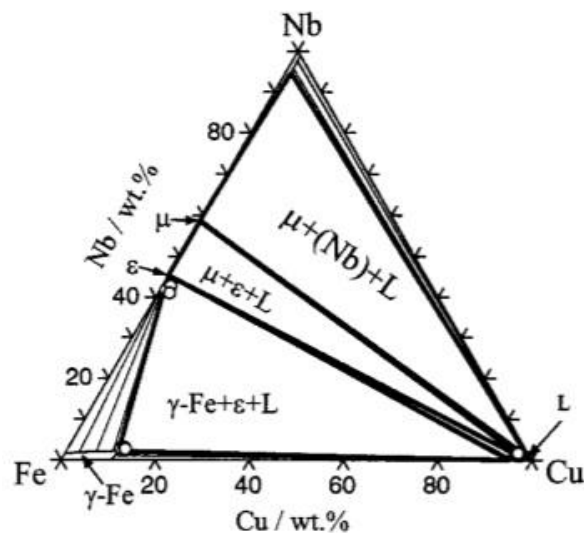
O nióbio possui muitas utilidades e aplicações em diversos ramos econômicos. Na siderurgia ele é utilizado na fabricação de aços microligados, pois possui uma alta afinidade com o carbono, com adições típicas na faixa de 0,04%, ou seja, a cada tonelada de aço, são acrescentados 400 gramas de nióbio. Na produção de aços inoxidáveis ele garante melhor desempenho nas condições de trabalho em temperatura elevada, garantindo maior durabilidade à peça acabada. O nióbio também é empregado em aços ferramenta de alto desempenho e também em ferros fundidos, onde o mesmo dá origem a carbonetos adequados para uso em situações severas de desgaste e abrasão (DNPM, 2014).

À temperatura ambiente resiste bem à ação de ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico concentrado, fosfórico, crômico, acético, fórmico e cítrico. Possui baixa resistência à oxidação e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores a 264 °C negativos. Assim o nióbio é um dos metais que mais resiste à corrosão sendo aplicado em componentes de lâmpada de alta intensidade para iluminação pública, associado ao tungstênio (W), pois requer alta resistência mecânica, associada à resistência à corrosão pelo sódio (Na). Outra propriedade fundamental do nióbio é supercondutividade, que é o desaparecimento total da resistividade elétrica em temperaturas críticas próximas ao zero absoluto (DNPM, 2014).

3.5 Interações entre Nióbio, Ferro e Cobre

O estudo das interações entre o nióbio com o ferro e o cobre é de grande importância para entender o mecanismo de formação de solução sólida no sistema 50%Cu-25%Fe-25%Nb. Para tal, é imprescindível o uso de diagramas de fase do sistema em questão, Fe-Cu-Nb apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Diagrama ternário Fe-Cu-Nb.

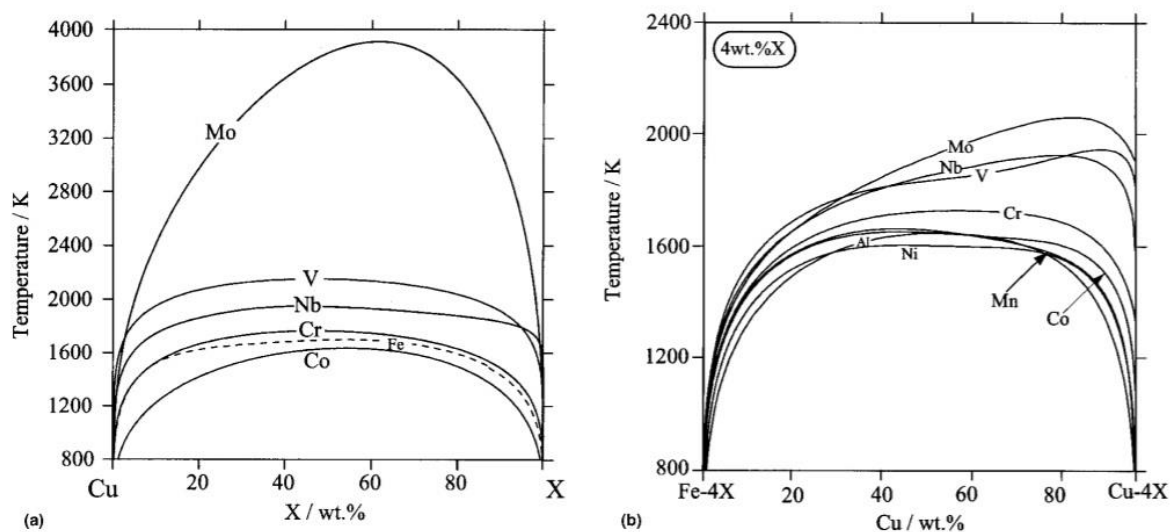


Fonte: Adaptado de Wang (2004).

Com base em parâmetros termodinâmicos, o equilíbrio das fases no sistema Fe-Cu-Nb puderam ser calculados em toda gama de composição acima de 673 K. É possível notar no diagrama uma região trifásica composta por líquido, α - ou γ -Fe e um composto intermetálico do sistema Fe-X (Wang, 2004).

A Figura 6 (a) mostra os resultados calculados para o intervalo de miscibilidade na fase líquida dos sistemas Cu-X. O efeito dos diferentes elementos de liga sobre as curvas de miscibilidade da fase líquida (Fe-4X) – (Cu-4X) (X: Al, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, Ni, V) é mostrado na Figura 6 (b). Pode-se notar que a adição de Nb aumenta as temperaturas críticas do intervalo de miscibilidade do sistema binário Fe-Cu (Wang, 2004).

Figura 6 - Curvas de miscibilidade estável e metaestável da fase líquida no sistema (a) Cu-X, e (b) no sistema (Fe-4X)-(Cu-4X).



Fonte: Adaptado de Wang (2004).

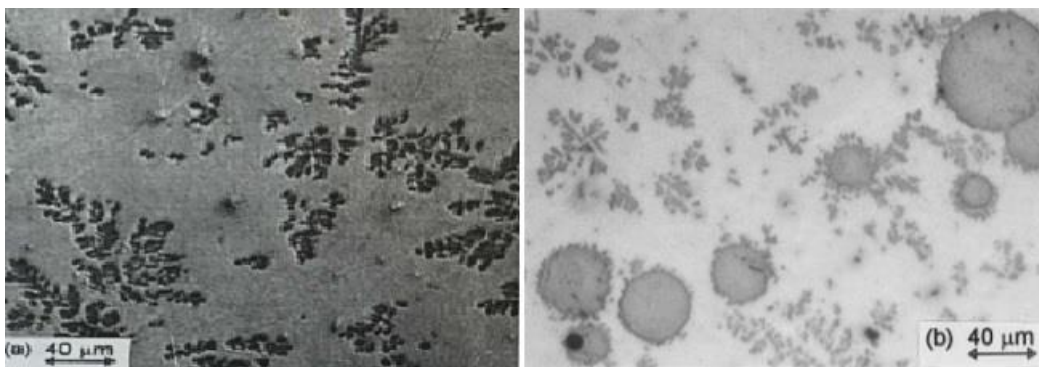
3.6 Sistema Binário Nb-Cu

O diagrama de fases binário Cu-Nb é extremamente útil para entender e prever a microestrutura solidificada da liga. No entanto, devido ao alto ponto de fusão do Nb e sua afinidade ao oxigênio e ao carbono, homogeneização e medição de temperaturas de fusão da liga são difíceis de serem mensuradas. Como

consequência, a literatura mostrou divergências na apresentação do diagrama binário (Li et al, 1998).

A análise microestrutural no sistema Cu-Nb mostrou que o caminho de solidificação depende das condições de processamento. Em atmosferas com pouco oxigênio com teor de Cu-86%Nb em peso, dentritas de Nb em matriz de Cu são formadas sem exceção, como mostra Figura 7(a), e o diagrama de equilíbrio de fases se apresenta como a na Figura 8 (Li, et al, 1998). Em condições impuras, além de dentritas, estruturas esferoidais de partículas ricas em Nb são formadas em matriz de Cu para teor de Nb entre 5 e 35% em peso, Figura 7 (b).

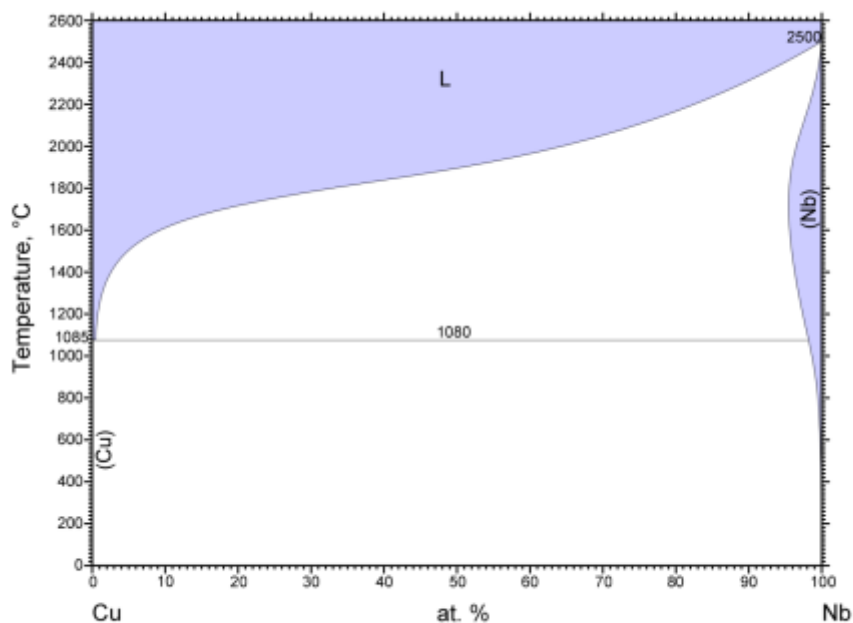
Figura 7 - Microestrutura da liga a) Cu-15%Nb em condições puras e b) Cu-12%Nb em condições impuras.



Fonte: Li et al. (1998).

Conforme se observa no diagrama de fases do sistema Nb-Cu, Figura 8, não há qualquer solubilidade de nióbio em cobre, nas temperaturas 700, 750 e 800 °C. A solubilidade do cobre em nióbio é de aproximadamente 0,9%, 1,3% e 1,5%, respectivamente para as temperaturas citadas.

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Nb-Cu.



© ASM International 2006. Diagram No. 907264

Fonte: Okamoto (1991).

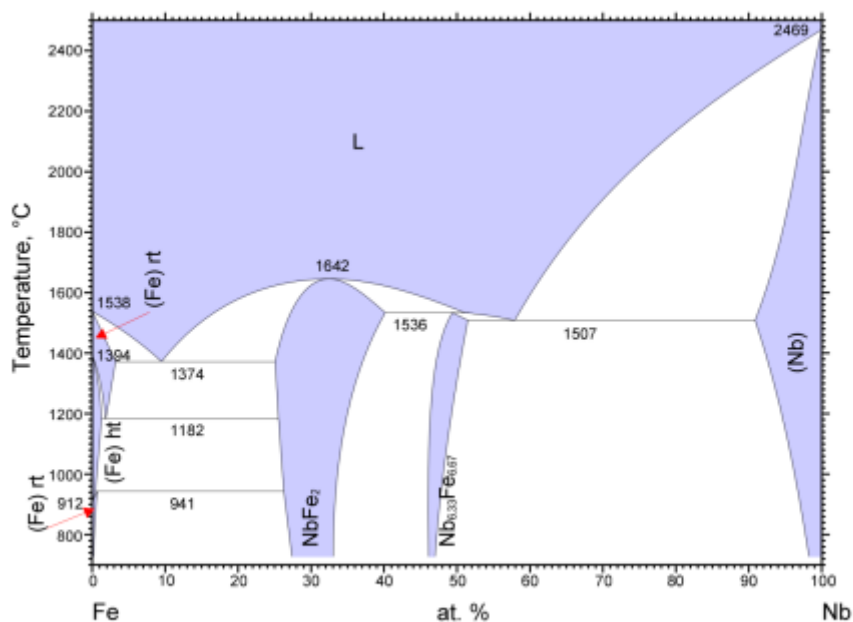
Segundo Wang (2007), soluções sólidas supersaturadas de Cu-Nb poderiam se transformar em estados desordenados quando a composição de nióbio é cerca de 15 a 72% (% atômica), sugerindo que a liga amorfa pudesse ser formada neste intervalo para o sistema. De forma interessante, são obtidas fases amorfas em 10%Cu-30%Nb e camadas múltiplas de filmes de 30%Cu-70%Nb. O sistema de equilíbrio imiscível de Nb-Cu chamou a atenção devido as suas combinações exibirem alta resistência à fadiga, e alta condutividade térmica e elétrica.

Sob nenhuma condição de equilíbrio, alguma fase cristalina metaestável ou amorfa Cu-Nb pode ser obtida. As ligas do sistema Nb-Cu mostram que, para a solução sólida com 10%Nb (% atômica) a estrutura é CFC (cúbica de face centrada). No entanto, para a solução sólida com mais de 15%Nb, a rede cristalina entra em colapso e altera para um estado desordenado, ocorrendo à transição da estrutura cristalina para a fase amorfa (Wang *et al.*, 2007).

3.7 Sistema Binário Nb-Fe

No diagrama de fases do sistema Nb-Fe na Figura 9, se pode observar a solubilidade mútua muito estreita, para a temperatura de 800 °C, uma vez que 700 °C não aparece no diagrama. A solubilidade mínima é de 1,7%, de acordo com a temperatura, onde o ferro é um pouco mais solúvel no nióbio do que a recíproca.

Figura 9 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb.



© ASM International 2014. Diagram No. 107088

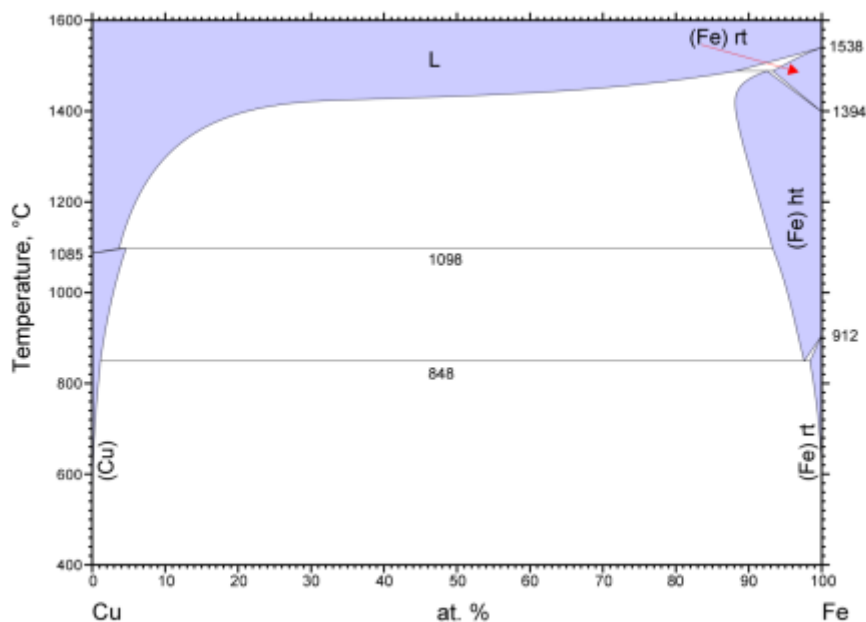
Fonte: Khvan (2012).

A maioria das pesquisas realizadas utilizando Fe-Nb concentra-se no lado rico do ferro do diagrama, devido à maior importância tecnológica destas ligas. Nesta condição, ocorre o equilíbrio entre γ -Fe e a fase Laves ϵ -Fe₂Nb. A fase Laves ϵ -Fe₂Nb (HC) tipo C14 é estável entre 25,1 at% (1373 °C) e 37,6 at% (1523 °C) e se funde congruentemente a 1646 °C. A fase μ -Fe₇Nb₆ é formada por reação peritética a 1523 °C sendo estável para composições entre 46,5 – 51 at% de Nb.

3.8 Sistema Binário Fe-Cu

O diagrama de fases do sistema Fe-Cu está apresentado na Figura 10. Observa-se solubilidade mútua muito estreita, para a temperatura de 800 °C, da ordem de 0,6%, de acordo com a temperatura, onde o cobre é levemente mais solúvel no ferro do que a recíproca.

Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Cu-Fe.



© ASM International 2011. Diagram No. 104091

Fonte: Miettinen (2008).

A análise do diagrama mostra a presença de três regiões de cristalização primária das fases ϵ , γ e δ . Duas regiões de transformação peritética ($L + \delta \leftrightarrow \epsilon$ e $L + \gamma \leftrightarrow \epsilon$) e uma eutética ($\gamma \leftrightarrow \epsilon + \alpha$) (Turchanin, 2003).

O limite da fase α se encontra em $x_{Fe} = 0,89$ a 840 K. Porém, para liga processadas por moagem de alta energia esse valor se estendeu para $x_{Fe} \leq 0,60$ para solução sólida CFC e $x_{Fe} \geq 0,80$ para solução sólida CCC (cúbica de corpo centrado) (Turchanin, 2003).

O produto de equilíbrio de Fe-8%Cu é uma solução sólida γ -Fe (CFC) de cobre e ferro é baseado na extensão binária do γ -Fe puro estável entre 911 e 1392°C (Pieczonka *et al*, 1999).

3.9 Moagem de Alta Energia – MAE

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecâno-química onde as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa (Suryanarayana, 2001).

O processo de MAE surgiu há cerca de quarenta e oito anos com a produção de ligas à base de níquel reforçadas por dispersão de óxidos, as superligas, usadas para aplicação na indústria aeroespacial (Benjamin, 1970). O desenvolvimento cronológico da MAE é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Desenvolvimento cronológico da MAE.

| | |
|------|---|
| 1970 | Primeira publicação sobre MAE. |
| 1980 | Primeiro uso comercial de MAE, liga NiMA754. |
| 1981 | Amorfização de intermetálicos. |
| 1983 | Amorfização de misturas de pós. |
| 1987 | Síntese de fases nanocristalinas. |
| 1989 | Síntese de fases quase cristalinas. |
| 1990 | MAE de ligas Al-Ti. |
| | Síntese de materiais amorfos por MAE. |
| | Primeiro uso comercial da liga MA956. |
| | Síntese de carbetos de metais de transição por MAE. |

Fonte: Seshan *et al* (1992); Suryanarayana (2001)

Devido às vantagens que apresenta em relação aos métodos convencionais, esta técnica simples e efetiva é usada para preparar materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. As vantagens da Moagem de Alta Energia (MAE) são listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Vantagens da MAE.

| |
|---|
| Produção de dispersão de partículas de fase secundária. |
| Extensão dos Limites de Solubilidade no estado sólido. |
| Refinamento do tamanho de grão até a faixa nanométrica. |
| Síntese de novas fases cristalinas e quase cristalinas. |
| Desenvolvimento de fases amorfas (vítreas). |
| Desordenação de intermetálicos ordenados. |
| Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade. |
| Indução de reações químicas a baixas temperaturas. |

Fonte: Suryanarayana (2001)

A preparação dos pós que foram processados por MAE se inicia com a elaboração da mistura de partida, que é uma mistura dos pós usados como matéria-prima na proporção desejada. Posteriormente, ocorre o carregamento dessa mistura, juntamente com os corpos de moagem (esferas de moagem), em um moinho especial (moinho de alta energia), capaz de impelir estes corpos e a mistura de pós com alta energia e velocidade, visando proporcionar transformações que não são possíveis em um moinho comum. Essa mistura é então moída durante o tempo necessário, até que se alcance um estado sólido homogêneo, onde as partículas de pó formadas serão compósitos do material desejado (Suryanarayana, 1998).

O evento central na MAE é a colisão entre os corpos de moagem e as partículas de pó que se encontram entre os corpos de moagem. A colisão das partículas com os corpos de moagem e destes de encontro com as paredes do recipiente de moagem causam repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e

fraturas das partículas. Estes processos de deformação, soldagem a frio e fratura definem a estrutura final do material.

A fratura das partículas frágeis e a deformação com posterior fragilização e fratura das partículas dúcteis ocorrem devido ao aumento na tensão interna dos grãos gerada pela grande pressão exercida sobre as partículas de pó, devido às colisões dos corpos de moagem (Suryanarayana, 2001).

A soldagem das partículas dúcteis ocorre devido ao aumento localizado da temperatura no momento das colisões, conjuntamente com a alta energia mecânica do impacto.

A natureza desses processos depende do comportamento mecânico dos pós que compõem a mistura de partida, e do estado de tensão das partículas dos pós durante a MAE (Koch, 1991).

3.9.1 Mecanismos de Formação de Pós Compósitos

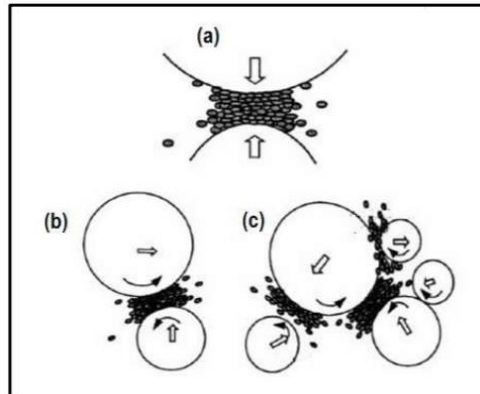
Nos estágios iniciais da MAE, dois efeitos opostos são induzidos nas partículas de pós devido à alta energia das colisões (Benjamin, 1976):

- As partículas de pó dútil são soldadas a frio, repetidamente deformadas, levando ao seu endurecimento e posterior fratura, quebrando estas em partículas menores. Essas partículas menores são soldadas a frio, refraturadas e ressoldadas;

- As partículas de pó frágeis sofrem fratura, diminuindo o seu tamanho e são incorporadas nas partículas dúcteis, quando estão entre estas no momento da soldagem a frio. Essas partículas formadas são soldadas a frio, refraturadas e ressoldadas;

Existem dois tipos de colisões que podem ser efetivos para os resultados da MAE, o choque de dois corpos de moagem, e a colisão de um corpo de moagem com a parede do recipiente de moagem. As colisões são definidas pela velocidade e pelo ângulo de incidência dos materiais colidentes. Quando dois corpos de moagem colidem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles, esse tipo de colisão envolve principalmente a compressão destes pós, como mostra a Figura 11.

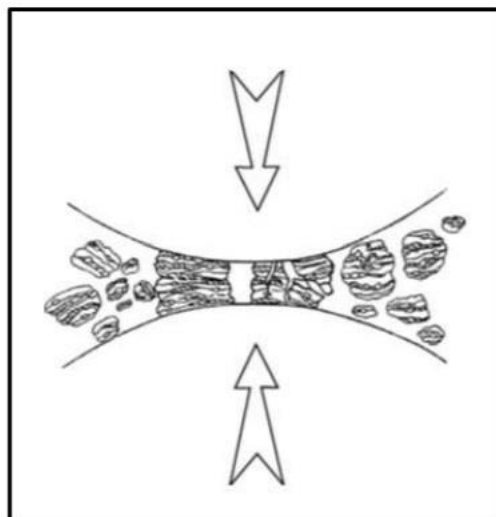
Figura 11 - Diferentes formas de impactos ocorridos durante o processo de moagem de alta energia: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos.



Fonte: Adaptado de Zhang, (2004).

Quando um corpo de moagem colide com a parede do recipiente de moagem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles, este tipo de choque envolve principalmente a fricção destes pós, como mostra a Figura 12 (Janot, 2005).

Figura 12 - Colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia.



Fonte: Suryanarayana, (2001).

Pelo exposto acima, está claro que durante o MAE, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, lacunas, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. A presença desses defeitos, além do refino da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, e do aumento da temperatura durante a moagem, facilitam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional.

A técnica de MAE envolve a otimização de um grande número de variáveis de processo para atingir o resultado desejado, sendo que algumas dessas variáveis são interdependentes. Alguns desses importantes parâmetros do processo, que possuem efeito na constituição final das partículas de pó serão discutidos a seguir.

3.9.2 Parâmetros que Influenciam no Processo da MAE

3.9.2.1 Moinho de Alta Energia SPEX

Existem diferentes tipos de moinhos que podem ser usados para realizar o processo MAE, por exemplo, o moinho planetário, oscilatório, Atritor e SPEX. Esses moinhos diferem na sua capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura de partida (Suryanarayana, 2001).

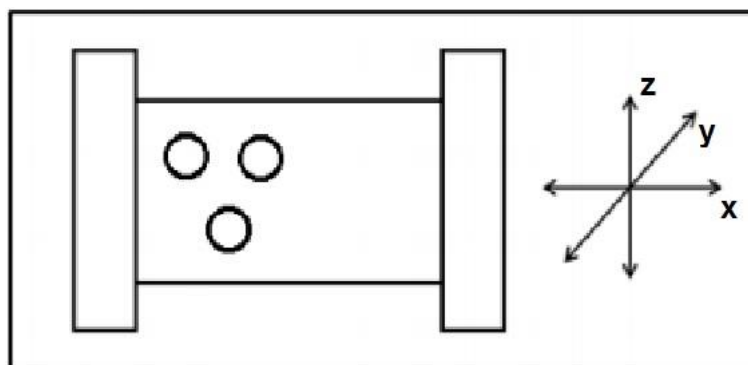
Os moinhos do tipo SPEX, segundo Suryanarayana (2001) e Lu e Lai (1998), geralmente possuem apenas uma jarra, onde são colocadas as bolas e o material que será moído. A jarra deve ser presa por uma braçadeira, que o agitará em três direções perpendiculares entre si, formando uma trajetória de um 8, aproximadamente. Em geral, a velocidade é da ordem de 1200 rpm. Este moinho é bastante utilizado em pesquisas laboratoriais e possui uma capacidade de moagem em torno de 10g a 20g por vez.

Suryanarayana (2001) ainda afirma que no moinho SPEX existe um sistema mecânico capaz de oscilar o frasco de moagem em movimentos circulares e com

agitação tridimensional, simultaneamente. É produzido em escala comercial e tem capacidade de processamento pequena, mas possui grande velocidade de impacto. A Figura 13 mostra o esquema de vibração de um frasco de moagem do moinho SPEX.

Dos moinhos de laboratórios, os que têm maior uso são o Planetário e o SPEX, porém são os de menor capacidade volumétrica (processamento), em contrapartida, oferecem as mais altas velocidades de impacto das bolas. Dos moinhos existentes, em relação à energia do processo, o SPEX é o mais energético, seguido pelo Atritor, sendo o menos energético o Planetário (Suryanarayana, 2001).

Figura 13 - Representação esquemática do movimento do frasco de moagem do moinho SPEX em três dimensões.



Fonte: Adaptado de Janot e Guérard, (2005).

3.9.2.2 Recipiente de Moagem

Os materiais mais comuns que compõem o recipiente (vaso, cilindro, jarro, etc) são aços-liga, alumina, zircônia ou WC-Co. O material que compõe o recipiente é importante porque devido ao impacto das esferas de moagem com as paredes internas deste, uma pequena quantidade de material é arrancada e incorpora-se aos pós. Isto pode resultar na contaminação do pó que está sendo moído, se o material do recipiente for diferente do material que está sofrendo a moagem. Por outro lado,

se o material do recipiente for o mesmo dos pós, o balanço químico pode ser alterado (Suryanarayana, 2001).

3.9.2.3 Corpos de Moagem

São geralmente feitos de aços-liga endurecidos, alumina, zircônia ou WC-Co. Entretanto, como no caso do recipiente de moagem, alguns materiais especiais são usados para os corpos de moagem, dependendo da composição dos pós da mistura de partida. Sempre que possível é desejável que o material do recipiente e dos corpos seja o mesmo dos pós, para evitar contaminações (Suryanarayana, 2001).

O tamanho e a densidade dos corpos também influenciam na eficiência da moagem, de modo que, quanto maiores forem esses valores, maior será a energia de impacto transferida às partículas de pó (Lai et al, 1998; Suryanarayana, 2001).

3.9.2.4 Velocidade de Moagem

Dependendo do tipo de moinho existem certas limitações quanto à velocidade máxima que deve ser empregada. Outra limitação quanto à velocidade de rotação ou oscilação máxima que um moinho pode atingir é que, em altas velocidades, a temperatura do interior do recipiente pode alcançar um valor muito elevado. Isto pode ser vantajoso em alguns casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou formação de liga entre os pós. Entretanto, em alguns casos, este aumento na temperatura pode ser uma desvantagem, pois irá acelerar os processos de transformação durante a moagem e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis (Suryanarayana, 2001).

3.9.2.5 Volume da Mistura de Partida e dos Corpos de moagem

O volume ocupado do recipiente de moagem não pode ser muito grande, pois é necessário que exista espaço vazio para que os corpos e a mistura de pós se

movam livremente. Caso o volume das esferas e do pó seja pequeno, a taxa de produção de pós sintetizados será pequena. Por outro lado, se o volume for grande, não haverá espaço suficiente para que as bolas se movam e a energia de impacto será pequena. Assim, geralmente cerca de 50% do recipiente deve estar vazio (Koch, 1991).

3.9.2.6 Razão Entre as Massas

Conhecida como BPR (ball to poder ratio) e também referida como razão de carga (CR - charge ratio), tem variações desde variações baixas de 1:1 até valores altos de 220:1. A razão de 10:1 normalmente é usada para moagens em moinhos de pequena capacidade de processamento, por exemplo, o SPEX. E em moinhos de alta capacidade, como o Atritor, a BPR mais usada varia de 50:1 até 100:1. A MAE ocorre mais rapidamente quando a razão entre as massas é alta, pois o número de colisões por unidade de tempo aumenta. Porém, mais calor é gerado, podendo modificar os constituintes do pó. As situações de BPR e velocidade de rotações baixas contribuem para o surgimento de fases amorfas (metaestáveis), enquanto em condições extremas (severas) surgem fases em equilíbrio (mistura de fases cristalinas) (Suryanarayana, 2001).

3.9.2.7 Agentes Controladores de Processo (PCA)

As partículas de pó dúteis são soldadas a frio, devido à alta deformação plástica experimentada por elas durante a moagem. Entretanto, a formação das partículas compósitas ocorre apenas quando se mantêm um balanço entre a fratura e a soldagem a frio das partículas. Os agentes controladores de processo são adicionados à mistura de partida quando se deseja reduzir o efeito de soldagem a frio, com conseqüente diminuição do tamanho das partículas, e também evitar que o pó fique aderido nas esferas e nas paredes internas do recipiente de moagem (Koch, 1991).

Os PCA podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Eles são geralmente compostos orgânicos (ciclo-hexano, ácido esteárico, tolueno anidro) que atuam diminuindo a tensão superficial dos pós (apud Lai et al, 1998; Suryanarayana, 2001). Os compostos orgânicos empregados como PCA podem ser incorporados aos pós durante a MAE, constituindo uma séria fonte de contaminação (Koch, 1989).

3.9.2.8 Tempo de Moagem

Normalmente, o tempo de moagem é escolhido de forma a atingir um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó. Os tempos requeridos variam dependendo do tipo de moinho utilizado, da intensidade de moagem, do poder de microforjamento e da temperatura de moagem. Os tempos são decididos de acordo com a combinação desses parâmetros e do sistema de pós. Entretanto o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis são formadas quando os pós são moídos por longo tempo (Suryanarayana, 2001).

3.9.2.9 Temperatura de Moagem

A temperatura que os pós atingem durante a moagem tem influência na MAE, pois acelera os mecanismos de difusão e microsoldagem em nível microscópico e estes processos estão envolvidos na formação do produto final, seja este uma solução sólida, um intermetálico, um nanocompósito ou uma fase amorfa (Koch, 1997).

Parte da alta energia mecânica envolvida nas colisões dos corpos durante a MAE é dissipada na forma de calor, conseqüentemente, a temperatura do meio de moagem aumenta. Logo, este aumento dependerá dos materiais envolvidos, da energia cinética das esferas de moagem que está intimamente associada ao acionamento mecânico do moinho (função das características e condições operacionais do equipamento), bem como o tempo de processamento (Koch, 1997).

A temperatura pode ser mantida constante, fazendo-se incidir sobre o moinho um fluxo de ar forçado por meio de um ventilador. Pode-se utilizar também, para o controle da temperatura, a interrupção da moagem durante um tempo determinado, de modo intermitente, resfriando-se desta forma o moinho (Koch, 1997).

3.10 Sinterização por plasma (SPS)

A sinterização como um processo de consolidação de pós é uma arte antiga que vem sendo praticada por mais de 6000 anos na fabricação de tijolos e cerâmicas e na consolidação de metais preciosos na América do Sul pré-Colombiana. A sinterização de pós sem a ocorrência de fusão é possível pela ativação térmica dos processos de transferência de massa impulsionada pela redução da energia superficial e de contorno de grão. Para otimizar a ativação térmica e atingir alta densidade, a sinterização é realizada a altas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão dos pós. Por razões práticas e econômicas, esforços significativos foram e continuam sendo direcionados para encontrar outros meios de ativação que garantam alta densificação a temperaturas e tempos mais baixos. Entre estes está o uso de uma corrente elétrica para ativar a sinterização, a Sinterização por Plasma (SPS) (Zuhair, 2011).

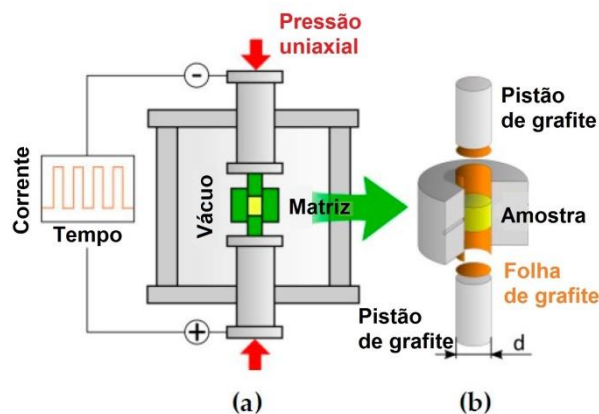
A sinterização por plasma pulsado ou *Spark Plasma Sintering* (SPS) é um método com numerosos benefícios em relação às técnicas convencionais de sinterização como a sinterização sem pressão e a prensagem a quente ou hot pressing (HP). Dentre as vantagens do método estão a maior rapidez e controle do processo, maior pureza e alta densidade relativa do material produzido (Tokita, 2000).

Na década de 1960, K. Inoue patenteou o método SPS (Inoue, 1962), porém devido à falta de tecnologia para sua aplicação e limitações de custos, equipamentos e eficiência, a importância do método demorou a ser reconhecida. Poucas máquinas foram vendidas nos EUA e Japão. Somente nos anos 80, juntamente com a quebra da patente, várias companhias começaram a fabricar equipamentos SPS baseados na tecnologia original. Recentemente, com a chegada da terceira geração SPS, mais evoluída (compressão mecânica de 10 a 100

toneladas e pulsos de corrente de 2.000 a 20.000 A), o método ganhou reputação no processamento de materiais com gradação e de materiais compósitos e atraiu a atenção de engenheiros e pesquisadores de materiais (Omori, 2000).

Basicamente o sistema SPS é composto por dois eletrodos verticais de compressão mecânica, uma câmara de atmosfera controlada (vácuo, ar ou argônio), um gerador de pulsos de corrente contínua e uma unidade de controle. Uma representação simplificada do sistema SPS pode ser visualizada no esquema da Figura 14.

Figura 14 - Representação simplificado de uma máquina SPS.



Fonte: Adaptado de Kaiser (2017).

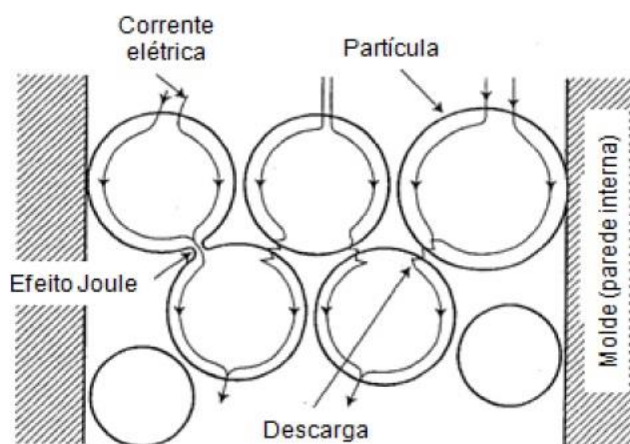
O pó do material a ser processado é estocado dentro do molde de grafite (*sintering die*) e entre os punções pressurizadores (*upper punch e lower punch*). Os eletrodos, então, submetem à matéria-prima (pó) a um esforço de compressão mecânica, e a pulsos de corrente elétrica que aquecem o material. A baixa capacidade térmica e alta condutividade térmica do grafite, além do fato dele ser diretamente aquecido pela corrente elétrica, aumentam a eficiência do tratamento térmico em razão do rápido aquecimento e resfriamento (Tokita, 2000).

A sinterização por plasma pulsado é um processo baseado em descargas elétricas de alta corrente originada de pulsos elétricos de corrente contínua ou PECS (*pulsed electric current sintering*) que melhoram a eficiência do aquecimento (Rahaman, 2008). A elevação da temperatura ocorre devido ao efeito Joule (Figura

15) – no molde, punções e eventualmente entre as partículas da matéria-prima processada. Como o calor é gerado no volume do molde e da amostra (para amostra eletricamente condutiva), o gradiente de temperatura durante o aquecimento é mínimo evitando os problemas de tensões térmicas, e permitindo altas taxas de aquecimento, tipicamente entre 100 e 600°C/min., que levam a amostra rapidamente a altas temperaturas favorecendo os mecanismos de densificação, como difusão de contorno de grão, em detrimento dos mecanismos não densificadores, como difusão de superfície. Além disso, a compressão mecânica do material particulado é outro fator que acelera a densificação do material (Rahaman, 2008).

Como resultado, o processo de sinterização por plasma pulsado gera materiais sinterizados compactos de alta qualidade, mais densos, com menores tempos de processamento e temperaturas mais baixas.

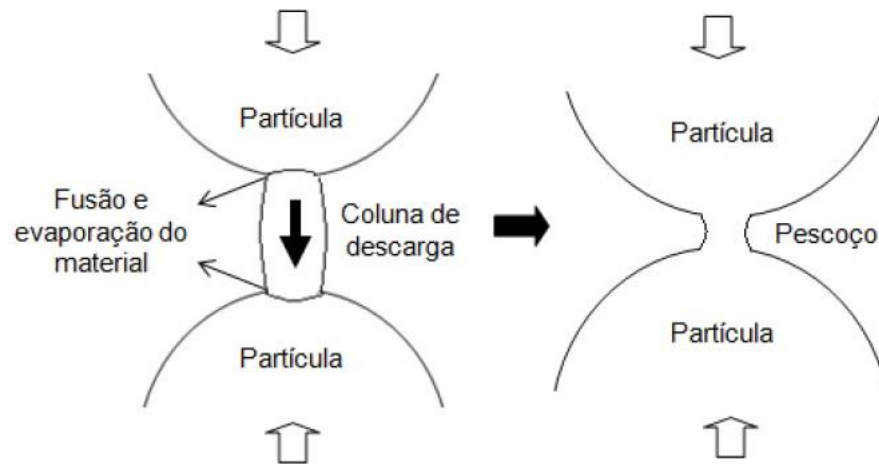
Figura 15 - Corrente elétrica passando pelo pó em processo de sinterização.



Fonte: Tokita, (2000).

Quando a descarga elétrica ocorre entre partículas do pó – separadas por distâncias da ordem de nanômetros – um estado local (coluna de descarga ou plasma) é gerado momentaneamente. Isso causa a evaporação, eliminando impurezas e gases adsorvidos, e a fusão das partículas levando à formação de pescoço, Figura 16, em torno da área de contato entre elas. Esse fenômeno acelera a consolidação do material devido à altíssima temperatura local atingida.

Figura 16 - Coluna de descarga gerando evaporação e fusão da superfície das partículas.



Fonte: Adaptação Tokita, (2000).

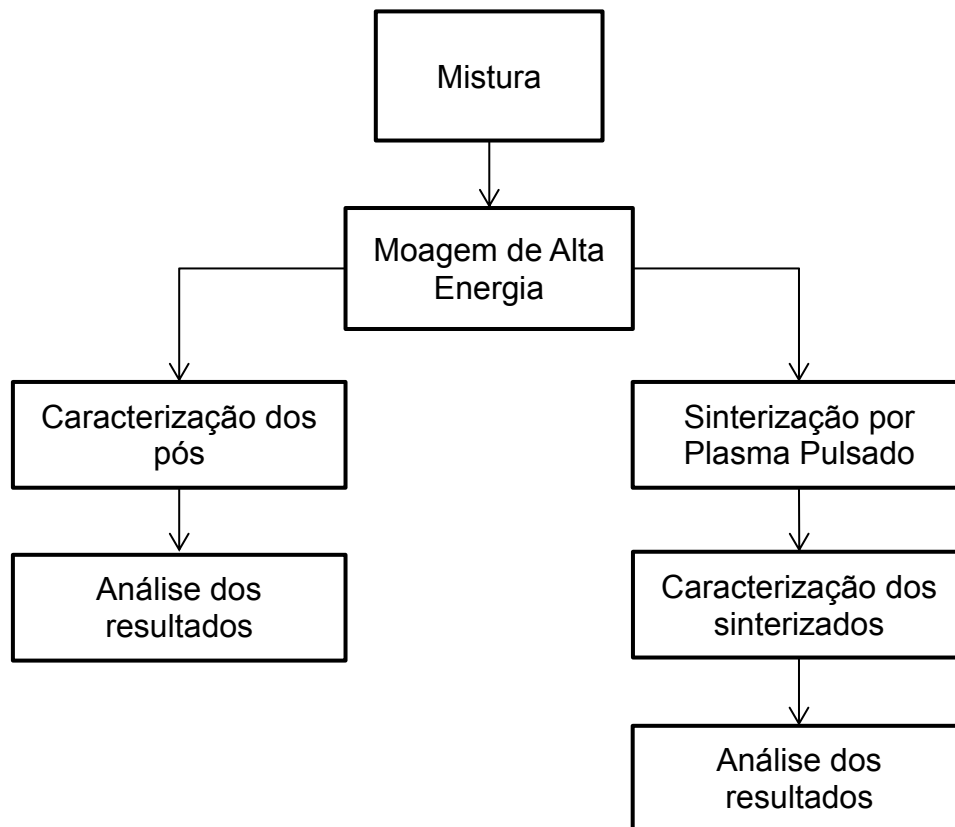
Embora tenham sido feitos grandes trabalhos para estudar as relações entre parâmetros da SPS, microestruturas e propriedades de vários materiais, o conhecimento disponível para o mecanismo de sinterização é insuficiente. Devido à existência simultânea de campos de pressão, térmicos e eletromagnéticos e seus complicados efeitos de acoplamento no processo SPS os mecanismos de interação entre partículas são discutíveis, portanto, o mecanismo de sinterização ainda precisa ser melhor compreendido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1 Metodologia

De forma geral os estudos realizados para elaboração do presente trabalho abrangem os seguintes tópicos apresentados no fluxograma esquemático na Figura 17:

Figura 17 - Fluxograma do percurso experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Do autor.

4.2 Material Utilizado

Pós de partida:

- ◆ Pó de Fe com tamanho médio de partícula 50 μm
- ◆ Pó de Cu com tamanho médio de partícula 67 μm

- ◆ Pó de Nb com tamanho médio de partícula 45 μm

Reagentes:

- ◆ Ciclo-hexano P.A. (C_6H_{12}), fornecedor – VETEC.

4.3 Preparações das Misturas

As densidades teóricas do Fe (ρ_{TA}), Cu (ρ_{TB}) e Nb (ρ_{TC}) são respectivamente: 7,87 g/cm^3 , 8,92 g/cm^3 e 8,57 g/cm^3 . Assim, segundo a regra das misturas para sistemas particulados (German, 1992), o cálculo da densidade teórica da mistura (ρ_T) é:

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (1)$$

onde: m_A é a massa de Fe, m_B é a massa de Cu e m_C é a massa de Nb.

Considerando a massa total como 100 gramas, de acordo com as estequiometrias de cada amostra, para efeito de cálculo e utilizando os valores teóricos de densidade, tem-se uma densidade teórica da mistura apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Densidade teórica para a liga pesquisada.

| Amostra | Densidade Teórica (ρ_T) - (g/cm^3) |
|-----------------------|--|
| 50%Cu – 25%Fe – 25%Nb | 8,548 |

Fonte: Do autor.

4.4 Determinação da Massa por Amostra

Para calcular o valor da massa necessária para cada amostra, usa-se a Equação 2 que relaciona o valor da densidade teórica de cada mistura (ρ_T), indicada na Tabela 7 e o volume dos moldes de grafite de dimensões de 5x5 e 5x8 para valores de diâmetro e altura em milímetro, respectivamente.

$$\rho_T = \frac{m}{V} \quad (2)$$

A mistura foi confinada nas cavidades cilíndricas da matriz de sinterização para a prensagem a quente, conforme descrito na Equação 2. O volume de confinamento para as amostras foi calculado pela Equação 3:

$$V = A \times H \quad (3)$$

onde:

A é a área da base do cilindro e H é a altura.

Após a definição do volume calcula-se o valor da massa para cada amostra utilizando a Equação 3. A Tabela 6 apresenta a quantidade necessária de massa para cada liga pesquisada.

Tabela 6 - Valor da massa para cada amostra.

| Dimensões das amostras (\varnothing x h, mm) | Massa (m) (g) |
|--|----------------------|
| 5 x 5 | 0,838 |
| 5 x 8 | 1,342 |

Fonte: Do autor.

4.5 Moagem de Alta Energia

A moagem da mistura de pós de Fe, Cu e Nb foi realizada em moinho de alta energia visando a formação de solução sólida com a difusão do nióbio no ferro e no cobre. Amostras dos pós obtidos após a moagem são colhidas para caracterização. A moagem é feita em moinha SPEX 8000 com esferas e recipiente de moagem de aço.

4.5.1 Composição dos Pós

A composição dos pós é de 50%Cu, 25%Fe e 25%Nb. A mistura de pós é colocada no recipiente de moagem ocupando 25% do seu volume. O ciclo-hexano é então adicionado de modo a preencher a jarra. Este último desempenha os papéis de PCA e inibidor de oxidação dos pós.

4.5.2 Equipamento de Moagem

Foi feita uma breve descrição do moinho utilizado neste trabalho, que é o moinho de alta energia SPEX 8000 (Figura 18), disponível no laboratório de materiais avançados (LAMAV) da UENF.

Figura 18 - Moinho do tipo SPEX 8000 e jarras para moagem dos pós.



Fonte: Do autor.

O recipiente de moagem usado é de aço inox 316 L e em todas as moagens são utilizadas esferas também de aço 52100, sendo cada uma com peso médio de 0,28 gramas.

Ao final de cada moagem, ocorre à troca por outra amostra de pós, as esferas e a jarra de moagem são lavadas com álcool etílico para a retirada do pó aderido em suas superfícies.

4.5.3 Controle da Temperatura Durante o Processo de Moagem

O recipiente de moagem, após fechado, é acoplado ao moinho SPEX 8000 para se realizar a MAE. Para evitar um superaquecimento do equipamento e controlar a temperatura do processo, foram feitas pausas de 15 minutos com o equipamento desligado a cada 30 minutos de moagem, evitando que a temperatura interna do recipiente se elevasse muito.

4.5.4 Condições de Moagem

A duração da moagem foi de 10h com tempo de 30 minutos de batida seguidos de 15 minutos de parada. A relação de massa das esferas e massa de pó é de 10:1.

4.6 Secagem dos Pós Processado

Os pós processados em cada moagem são retirados do recipiente de moagem ainda úmidos devido ao ciclo-hexano utilizado como PCA e colocados em uma estufa para secagem, a 60 °C até a secagem dos pós.

4.7 Sinterização por plasma Pulsado

O processo de sinterização foi realizado no equipamento Spark Plasma Sintering DR. SINTER LAB., modelo SPS 211 LX, localizado no laboratório de Superduros, Lamav/Uenf.

A sinterização dos pós é feita em matriz cilíndrica de grafite com altura de 35 mm e diâmetro interno de 5,5 mm. Folhas de grafite são utilizadas para revestir a matriz onde o pó é depositado. Nas extremidades foram colocados tampões de grafite para evitar contato direto dos pistões com o pó. O uso das folhas de grafite também tem o objetivo de facilitar a remoção dos corpos sinterizados da matriz. Após pesagem dos pós, os mesmos são colocados no conjunto matriz/pistões e é procedida a montagem do equipamento de sinterização com o posicionamento do conjunto nos espaçadores do equipamento de SPS.

O equipamento foi programado para taxa de aquecimento de 100 °C/min e patamar térmico de 3 minutos com pressão de 35 MPa. Pastilhas cilíndricas com 5 mm de diâmetro e altura de 5 e 8 mm foram produzidas por sinterização a plasma a partir dos pós de Fe-Cu-Nb nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C.

4.8 Técnicas de Caracterização

4.8.1 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica usada para a determinação de estruturas presentes nas matrizes metálicas. Após a sinterização por plasma pulsado, as amostras lixadas e polidas foram submetidas a esta técnica para investigação das fases presentes. Para tal, foi utilizado o software XPert' High Score Plus da Panalytical e a base de dados cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

A análise difratométrica dos pós foi efetuada em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo 7000, disponível no LAMAV/CCT/UENF, utilizando filtro de níquel no feixe primário, com uma tensão de 40 Kv e corrente de 30 mA. A varredura é

feita variando 2θ de 20 a 90°, com passo de 0,1° e tempo de contagem de 1s, usando radiação Cu-K α .

A análise das amostras sinterizadas foi feita varredura 2θ variando de 20 a 100°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 5s, usando radiação Cu-K α no Instituto Federal do Espírito Santo - Vitória.

A determinação dos picos dos difratogramas e a determinação das fases presentes foram realizadas com o auxílio do software X'Pert Highscore Plus e plotados com o software Origin.

4.8.2 Método Rietveld

A aplicação do método de Rietveld permite extrair informações detalhadas (refinamento / modelagem) de estruturas cristalinas de materiais policristalinos, bem como fazer análise quantitativa de fases presentes na amostra, a partir de dados experimentais obtidos por técnicas de difração de raios X, difração de nêutrons ou técnicas similares. Outro campo em que a aplicação deste método vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina na amostra (RIETVELD, 2001a, 2001b).

Este método baseia-se na simulação teórica do espectro completo de DRX a partir de um modelo, onde são assumidas a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. O espectro simulado é ajustado ao espectro experimental num procedimento numérico onde são refinados vários parâmetros estruturais tais como, parâmetros de rede, orientação preferencial, fator de ocupação atômica, fator de absorção e fator de temperatura. Considera também as condições experimentais que envolvem a geometria utilizada, posicionamento incorreto da amostra, dentre outras (RIETVELD, 2001a, 2001b). Tem sido bastante recomendado para análise quantitativa de fases cristalinas, por ser mais confiável do que os métodos tradicionais.

Basicamente, o que este método faz é refinar os parâmetros iniciais carregados a fim de que o mínimo de uma função residual seja encontrado e o perfil de difração calculado se aproxime do perfil experimental.

Para refinar a estrutura cristalina o método Rietveld utiliza um algoritmo de mínimos quadrados não linear para minimizar a seguinte função residual:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2, w_i = \frac{1}{y_i} \quad (4)$$

Onde

y_i = intensidade experimental no i-ésimo passo;

y_{ci} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

O espectro y_{ci} é dado por:

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \emptyset(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (5)$$

Onde

S é o fator de escala;

K representa os índices de Miller (h, k, l) para uma reflexão de Bragg;

L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

\emptyset é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_K é o fator estrutural da k-ésima reflexão de Bragg;

y_{bi} é a intensidade do background no i-ésimo passo.

Através do cálculo do espectro y_{ci} o refinamento dos parâmetros é feito. Para cada fase presente é possível refinar parâmetros de rede, orientação preferencial ou textura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede, além da fração volumétrica das fases.

A qualidade do refinamento é dada pelo índice R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [w_i(y_i - y_{ci})]^2}{\sum_{i=1}^N [w_i y_i]^2}}, w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}} \quad (6)$$

Valores de R_{wp} em torno de 15% são satisfatórios na presença de fases complexas. Este avalia o refinamento de forma quantitativa, para avaliar o refinamento de forma global é utilizado o critério do gráfico, isto é, o quanto o perfil de difração se aproxima graficamente do perfil experimental.

Também bastante usual é o fator de qualidade de ajuste χ^2 descrito na equação:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2 \quad (7)$$

Onde R_e corresponde teoricamente ao menor valor de R_{wp} , já que fisicamente significa o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos. Refinamentos com valor de χ^2 abaixo de 2 são considerados otimizados.

É importante ter em mente que esses fatores de qualidade do refinamento são essencialmente numéricos, podendo não refletir a qualidade do ajuste experimental ao calculado, sendo necessária a verificação dos picos de difração para garantir uma boa aproximação. Deste modo, a rotina de verificação do gráfico deve ser a base para o usuário reconhecer falhas e atingir um refinamento otimizado.

Este método foi utilizado para determinação das fases presentes e sua composição em peso, além de outros parâmetros como parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, sendo utilizado para o refinamento o software MAUD, de criação italiana.

4.8.3 Tamanho Médio do Cristalito e Deformação Angular da Rede

A utilização da técnica de DRX permite identificar as fases cristalinas presentes nos compostos e calcular o tamanho de cristalito através da equação de

Scherrer. Onde t é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação empregada, β é a largura das linhas de difração à meia altura do pico de interesse, e θ é o ângulo de Bragg.

Para o cálculo do tamanho do cristalito, foi escolhido o método da largura (equação de Scherrer), por apresentar uma boa aproximação. A equação (8) apresenta a equação de Scherrer (Cullity, 2001).

$$t = \frac{0,9x\lambda}{\beta x \cos \theta} \quad (8)$$

Para realizar o cálculo das deformações angulares, se utiliza a fórmula representada pela equação 9 (Cullity, 2001).

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta 2\theta}{-2tg\theta} \quad (9)$$

4.8.4 Análise Granulométrica dos pós

A técnica de classificação de partículas por difração a laser é utilizada para fazer a análise granulométrica. O Granulômetro a Laser modelo 920L, Cilas, foi o equipamento utilizado nesta classificação, este equipamento está alocado no Laboratório de Cerâmica e Metais Especiais da UFRN. Esta atividade foi realizada em um tempo de 60 segundos em um meio ultrasônico.

4.8.5 Preparações Metalográficas dos Corpos Sinterizados

As amostras são embutidas a quente em baquelite, utilizando o equipamento TEMPOPRESS, disponível no LMF/CCT/UENF, numa temperatura de 200 °C e pressão 30 Pa durante 20 minutos. O lixamento das amostras embutidas é realizado

manualmente, usando as lixas de 100, 180, 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento e ataque eletrolítico, 3V, em ácido crômico 10%.

4.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos pós obtidos foi examinada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550 disponível no LAMAV/UENF. A análise microestrutura dos sinterizados foi realizada no Tescan Vega 3, disponível na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O objetivo desta análise consiste no acompanhamento das mudanças morfológicas e poder de microforjamento dos pós e morfologia dos corpos sinterizados.

4.8.7 Microanálise

A microanálise é importante para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm^2 de área. Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de verificar a homogeneidade ou não da região em observação, permitindo que se correlacione a microscopia ótica ou eletrônica com informações da composição detalhada. Com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico, foram realizadas as microanálises pontual e em linha, obtendo informações sobre a formação de novos compostos, análise qualitativa de fases/soluções sólidas, composição química da amostra e, a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios X característicos.

4.8.8 Densificação

A medida da densificação das amostras é importante para avaliar a eficácia da sinterização por plasma pulsado. Pelo método geométrico foi determinada a

densidade real (ρ_r), através da razão entre a medida da massa em gramas (amostras ao ar) e o volume em cm^3 da amostra metálica. As matrizes metálicas tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo com precisão de 0,001 mm, e a massa seca foi medida em uma balança digital Scaltec de precisão 0,0001 g.

$$\rho = \frac{Ms}{V} \quad (10)$$

Onde:

ρ é a densidade real;

Ms é a massa seca;

V é o Volume.

Com base nas medições da densidade real e teórica, foi possível obter a densidade relativa (ρ_r), cujo cálculo, baseia-se na razão entre a densidade aparente e a densidade teórica das amostras.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_t} \quad (11)$$

Onde:

ρ_r é a densidade relativa;

ρ é a densidade real;

ρ_t é a densidade teórica.

4.8.9 Ensaio de dureza Brinell

Os testes de dureza Brinell foram realizados em um durômetro de marca PANTEC, modelo RBS, disponível no laboratório de metalurgia física no LAMAV/CCT/UENF. O ensaio de escala HBW 2.5/62.5 kgf foi realizado seguindo a norma ASTM E10-18 (Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials) com indentador de aço temperado do tipo esférico de diâmetro de 2,5 mm.

4.8.10 Ensaio de Nanodureza Vickers (HV)

O ensaio de Nanodureza Vickers foi realizado em um Ultra-microdurômetro dinâmico SHIMADZU, modelo DUH-W21S, no setor de Tecnologia Metalurgia do IFES/ES. A aplicação de cargas pode variar de 0,1 mN a 1960 mN onde a profundidade de penetração em função da carga aplicada é registrada por um software.

Para este teste foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Força máxima de carregamento: 60 mN (6,0 gf);
- Tempo de duração da aplicação da força: 30 s;
- Tempo de permanência na carga máxima: 10 s;
- Tempo de remoção da força (descarregamento): 30 s.

Sob carga de 0,06 N, os ensaios foram repetidos 8 vezes em cada amostra, de modo que os resultados representam a média aritmética dessas medidas. Um microcomputador armazena o valor da força e da profundidade de penetração pré-estabelecida, tomando-se como referência o momento da detecção da superfície da amostra, determinando a nanodureza e do módulo elástico por penetração. Em cada amostra o valor da nanodureza foi obtido em dez pontos diferentes.

4.8.11 Ensaio de Compressão

O teste de resistência à compressão permite a obtenção do limite de resistência à compressão e módulo de elasticidade. Os ensaios de compressão são feitos em um equipamento universal de ensaios mecânicos INSTRON, modelo 5582 – 100 kN de capacidade, usando uma velocidade de 0,05 mm/min, disponível no SEMMA/CCT/UENF. As amostras testadas tem o propósito de observar, posteriormente, a microestrutura das superfícies de fratura através do MEV.

4.8.12 Análise Dilatométrica

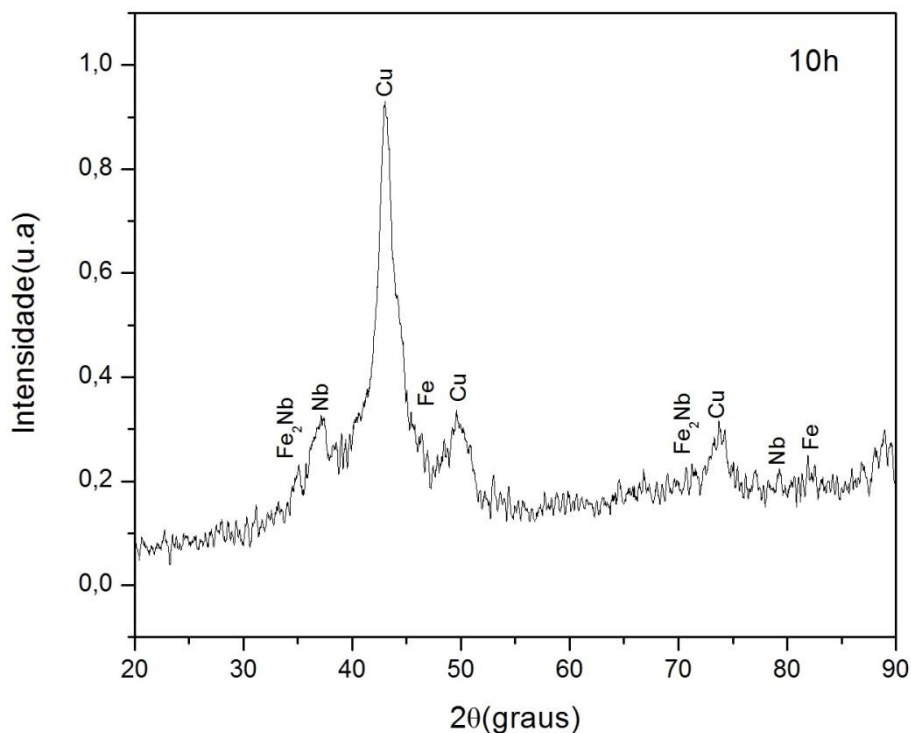
O ensaio de dilatometria fornece a variação dimensional da amostra em função do aumento ou redução de temperatura, desta forma, podem-se variar as temperaturas em que eventos como retração ou expansão estejam ocorrendo. O equipamento que executa as operações de aquecimento e resfriamento, fazendo o registro simultâneo da variação do comprimento da amostra é denominado dilatômetro, e o conjunto de dados fornecidos, isto é, diagramas da expansão linear em função da temperatura, ou tempo, constitui-se na análise dilatométrica.

A Análise Dilatométrica foi realizada em equipamento NETZSCH DIL 402 PC situado no laboratório de Engenharia e Ciência dos Materiais na UFRN, em atmosfera de Argônio, com taxa de aquecimento de aproximadamente 0,2 °C/s até a temperatura de 800 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos Pós

Figura 19 - Difratoograma de Raios X da mistura dos pós Fe-Cu-Nb com 10h de moagem.



Fonte: Do autor.

A Figura 19 mostra o difratograma da liga com 10h de moagem, no qual se pode observar picos de baixa intensidade de ferro e nióbio devido à tendência dos mesmos a entrarem no reticulado do cobre. O cobre apresenta mais sistemas de deslizamento e planos supercompactos do que o Fe e o Nb, assim, os picos de cobre englobam os picos vizinhos reduzindo sua intensidade. Nos picos de ângulo 2θ de 35 e 72°, verifica-se a formação da fase Laves C14 ϵ -Fe₂Nb de estrutura hexagonal compacta. Segundo Oliveira (2010), após prensagem a quente da liga com mesma composição a partir da mistura manual, a formação de fase Laves foi discreta. Aqui, observamos a sua formação antes mesmo da sinterização, provando

a eficiência da MAE. É possível observar também o alargamento dos picos mostrando uma tendência a amorfização.

O tamanho atômico dos elementos Fe (0,124 nm), Cu (0,128 nm) e Nb (0,143 nm), devem ser levados em consideração, pois quantidades apreciáveis do soluto podem ser acomodadas na solução sólida somente quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos é de $\pm 15\%$. Neste caso houve formação de solução sólida substitucional entre o Fe e o Cu.

As soluções sólidas se formam quando, à medida que os átomos do soluto são adicionados à matriz, a estrutura cristalina se mantém e nenhuma nova estrutura é formada. A solução sólida também é homogênea em termos de composição e os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior dos sólidos (Callister, 2008).

Segundo Charlot, et al (1998), a moagem de alta energia é capaz de estender a formação de solução sólida devido a ativação mecanoquímica introduzida nos pós. Durante a moagem, a alta energia de colisão das partículas dos pós com as esferas de moagem introduzem deformações na rede cristalina, criando vazios e sítios de nucleação para formação de solução sólida. Tal mecanismo fora de equilíbrio pode levar a formação de solução sólida Nb-Cu.

5.1.1 Tamanho Médio do Cristalito e Deformação Angular da Rede

O tamanho de cristalito e a microdeformação da rede cristalina foram calculados a partir das equações 8 e 9 e são apresentados na Tabela 7. Observa-se um tamanho médio baixo de cristalito e microdeformação elevada, sendo indicativos da eficiência da moagem de alta energia sobre o pó que após 10 horas de moagem já apresenta elevado encruamento das partículas com formação extensiva de solução sólida. O Fe á temperatura ambiente apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e o Cu estrutura cúbica de faces centradas, este elemento apresenta maior capacidade de se deformar plasticamente com quatro planos super compactos, maior fator de empacotamento atômico e maior número de sistemas de deslizamento.

Tabela 7 - Tabela de tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede do pó após processo de moagem de alta energia.

| Tempo (h) | Tamanho médio do cristalito (Å) | Micro-deformação da rede cristalina (%) |
|-----------|---------------------------------|---|
| 0 | 671,8 | 0,0016 |
| 10 | 80,3 | 0,9392 |

Fonte – Do autor.

5.1.2 Distribuição Granulométrica das Partículas

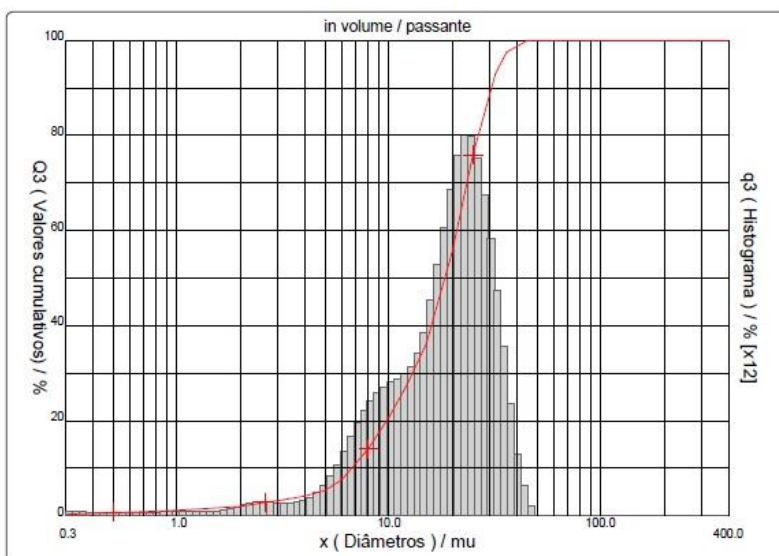
A Figura 20 mostra a distribuição do tamanho de partícula para os pós sem a moagem de alta energia. Observa-se pela análise granulométrica um aumento no tamanho de partícula dos pós, apresentada na Tabela 8. Tal comportamento caracteriza inicialmente, a soldagem a frio das partículas dos pós devido às sucessivas colisões da MAE e posterior endurecimento e fratura. Observa-se na Figura 21 pela análise granulométrica do pó moído por 10 horas uma grande dispersão no tamanho das partículas, com tamanho médio de 23.89 μm . Este fato se deve ao mecanismo de soldagem a frio e encruamento seguido de fratura frágil introduzido pela moagem de alta energia em partículas dúcteis. Apesar de o Nb ser superplástico, ocorre o encruamento do Fe e do Cu, que com o aumento das discordâncias introduzidas na moagem, tornam-se frágeis e começam a quebrar.

Tabela 8 - Valores médios das partículas de pós durante o processo de moagem.

| Tempo (h) | D10% (μm) | D50% (μm) | D90% (μm) | D Médio (μm) |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 6,69 | 18,40 | 30,63 | 18,62 |
| 10 | 9,20 | 24,14 | 36,03 | 23,89 |

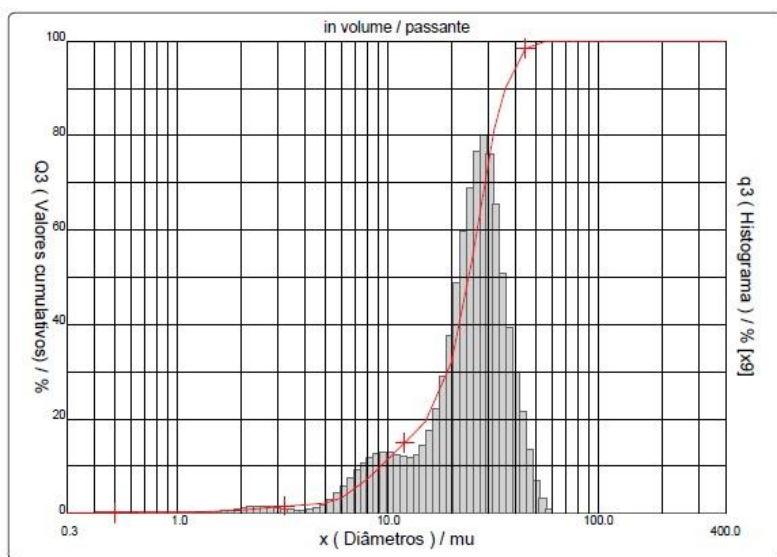
Fonte – Do autor.

Figura 20 - Distribuição da mistura Fe-Cu-Nb com 0h de moagem.



Fonte – Do autor.

Figura 21 - Distribuição da mistura Fe-Cu-Nb com 10h de moagem.

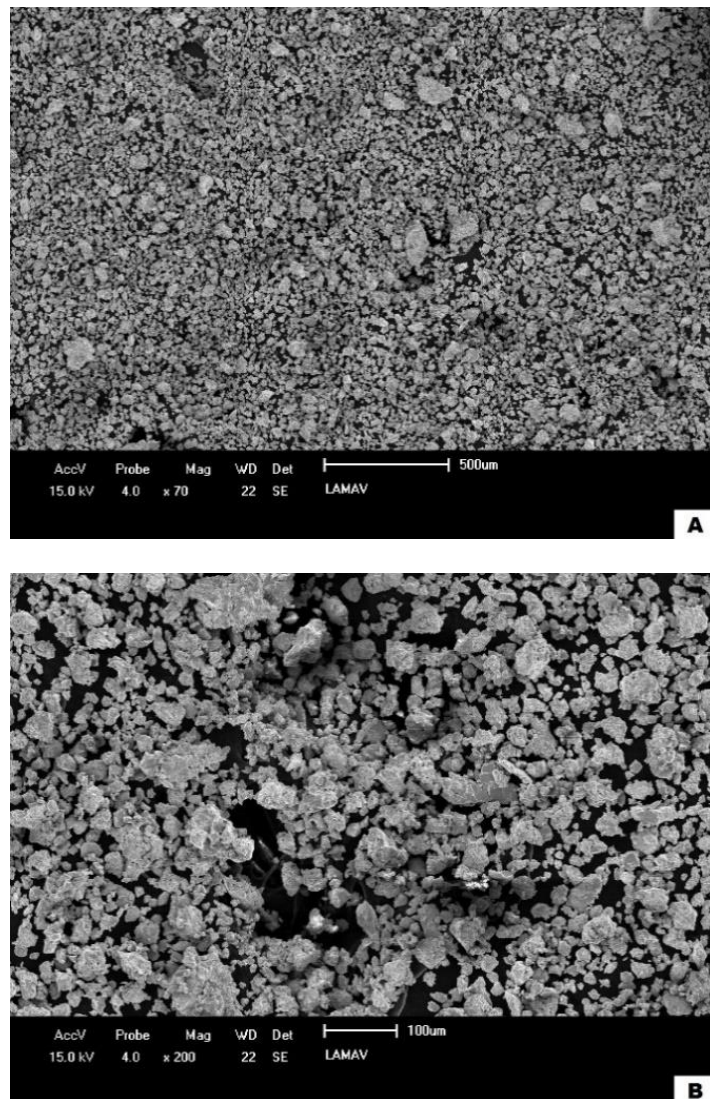


Fonte – Do autor.

5.1.3 Análise Microestrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da micrografia da liga Fe-Cu-Nb moída, Figura 22, mostra partículas menores, provenientes do processo de fratura devido ao seu endurecimento durante a moagem. No entanto ainda há algumas poucas partículas achadas decorrentes do processo de soldagem a frio.

Figura 22 - Micrografia por MEV da mistura de pós após 10h de moagem, com aumento de A) 70x E B) 200x.

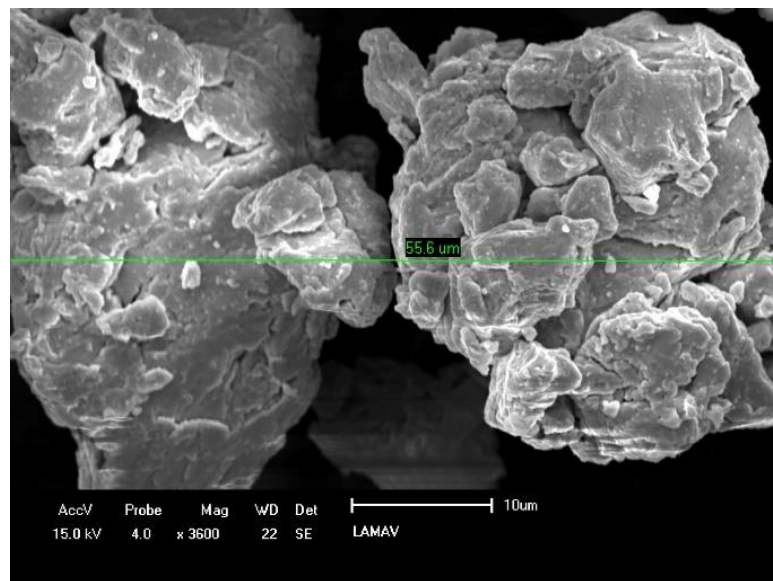


Fonte – Do autor.

5.1.4 EDS Linha

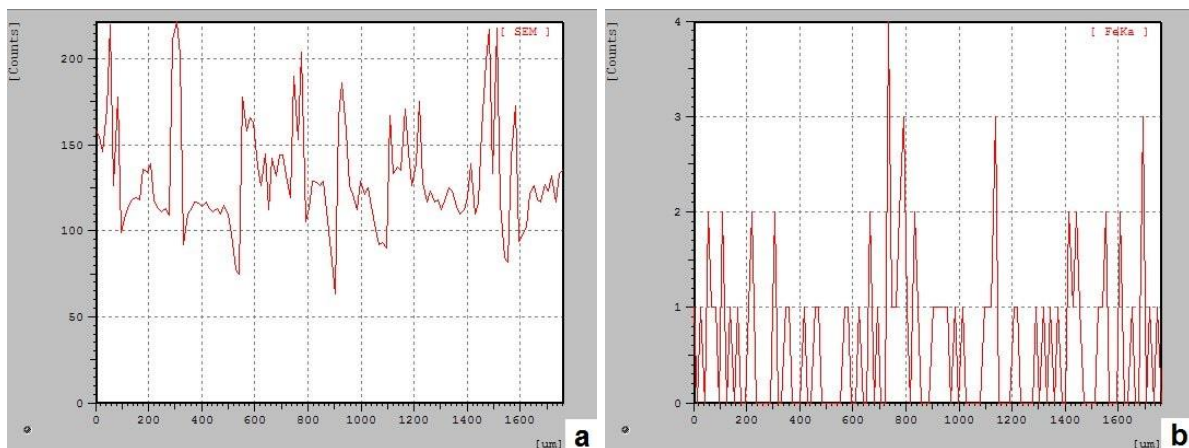
Observa-se através dos resultados obtidos por EDS linha, na Figura 23 e na Figura 24, a presença de nióbio nas partículas selecionadas para análise, indicando a formação de solução sólida. O valor referente à concentração de Carbono na Tabela 9 está relacionado à fita de Carbono utilizada para a análise.

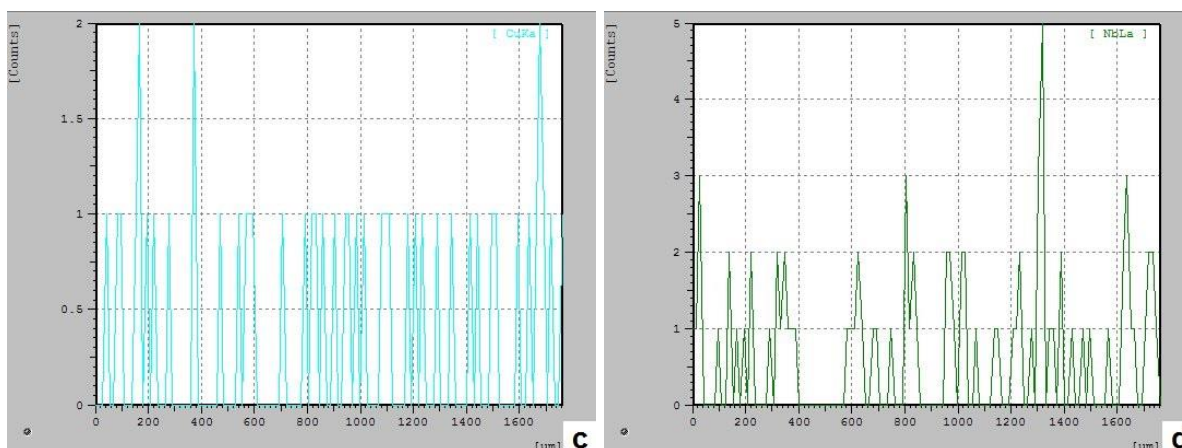
Figura 23 - Micrografia do EDS em Linha para mistura dos pós em 10h.



Fonte – Do autor.

Figura 24 - Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para mistura Fe-Cu-Nb em 10h, Fe (b), Cu (c) e Nb (c).





Fonte – Do autor.

Para se realizar a quantificação dos elementos, é necessário que haja uma correção nos resultados obtidos que muitas vezes é realizada pelo próprio software utilizado no EDS. Essa correção é feita através da aproximação entre a intensidade e a concentração feita com a relação entre a intensidade da radiação característica medida da amostra e a intensidade da radiação numa amostra padrão. Essa correlação é uma aproximação e é necessário que ela seja corrigida levando em conta alguns efeitos da matriz. Os efeitos mais importantes levados em consideração são o número atômico (Z), o efeito da absorção (A) e da fluorescência (F) (GOLDSTEIN, 2007).

Na Tabela 9 são apresentados os valores quantitativos da análise por EDS Linha. O coeficiente de absorção mássica varia de uma radiação para outra, e depende dos elementos da matriz da amostra. Observam-se discrepâncias para os valores do efeito de absorção mássica do Cu. Uma possível causa para isto é a acomodação de átomos de Fe e Nb na rede cristalina do Cu gerando expansão do reticulado.

Para os efeitos de Z e F é possível notar uma normalização da correção dos valores indicando possível formação de solução sólida Fe-Cu-Nb.

Tabela 9 - Análise quantitativa de elementos nos pós, após 10h de moagem – Via EDS Linha.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|-----------------|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| Carbono | 4,171 | 19,143 | 0,89612 | 4,44987 | 1,00000 |
| Ferro | 27,475 | 27,117 | 0,98301 | 1,01308 | 0,92707 |
| Cobre | 48,104 | 41,726 | 1,01025 | 1,913 | 1,00000 |
| Nióbio | 20,25 | 12,014 | 1,04542 | 1,2124 | 0,99789 |

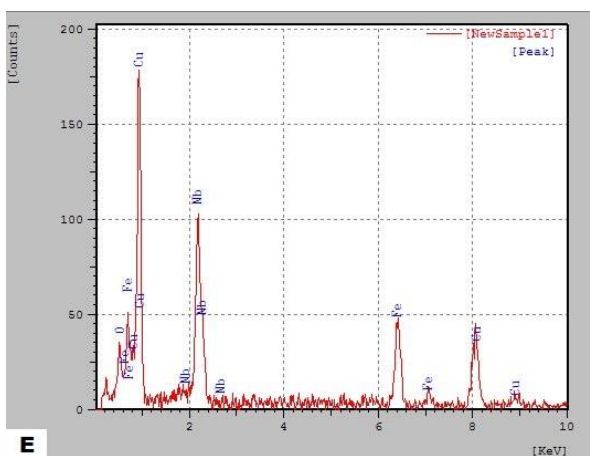
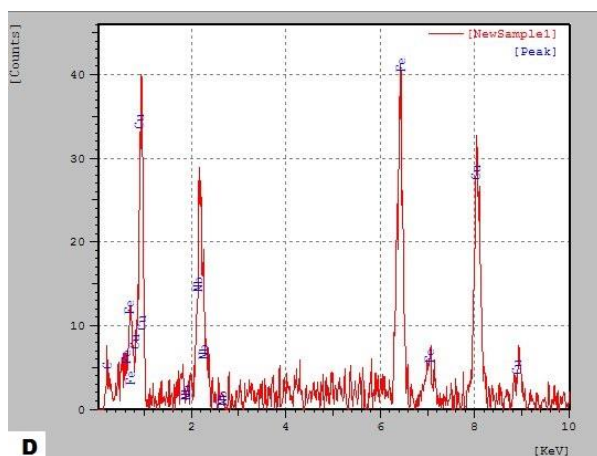
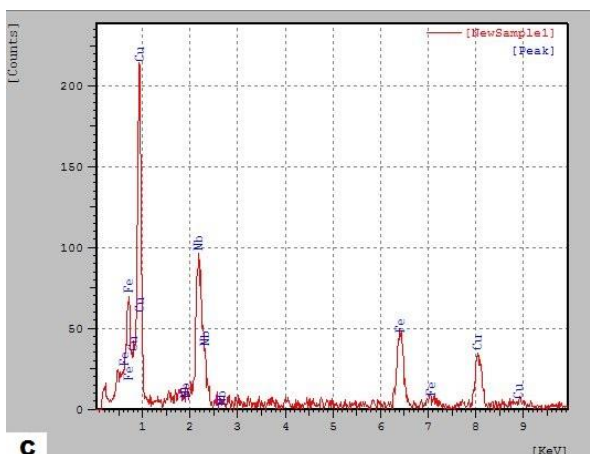
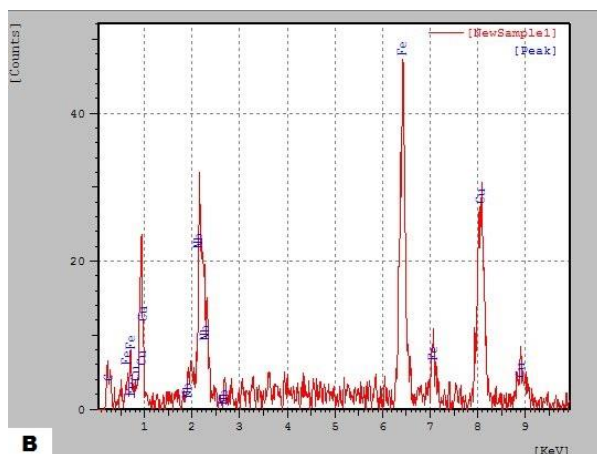
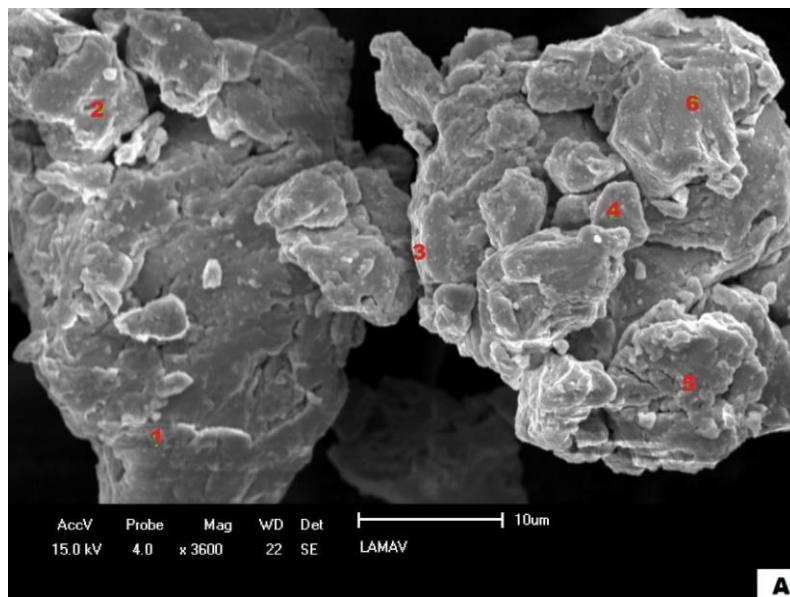
Fonte – Do autor.

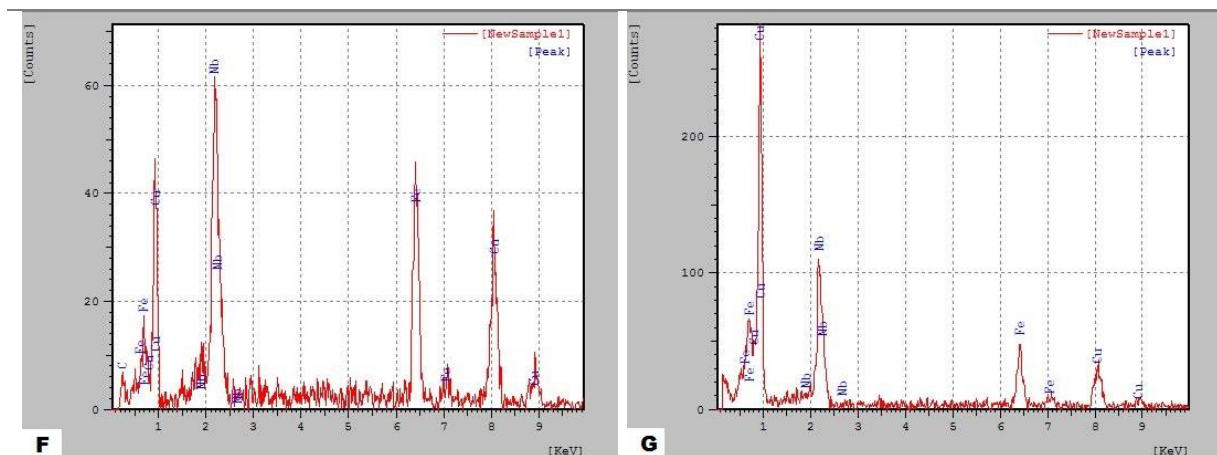
5.1.5 EDS Pontual

De acordo com a EDS pontual, Figura 25, é possível notar a presença de Nb na maior parte das partículas, o que caracteriza uma boa difusão do Nióbio. Pela microanálise em ponto das amostras, nas tabelas 9 a 14, conclui-se também que há presença de Fe, Cu e Nb nas mesmas partículas indicando a formação de solução sólida de Fe-Nb, Fe-Cu e Cu-Nb.

As Tabelas de 10 a 15 apresentam os resultados quantitativos da análise por EDS Pontual. Pela microanálise quantitativa pontual dos elementos, os resultados para os pontos 1, 2, 3 e 6, sugerem possível formação da fase Laves ϵ -Fe₂Nb com percentuais em peso e atômicos elevados de Fe. Nos demais pontos é possível notar uma boa distribuição dos elementos que resulta da moagem de alta energia.

Figura 25 - Imagem MEV (A) – EDS pontual dos pós com 10h de moagem e Espectros da análise pontual: ponto 1 (B), ponto 2 (C), ponto 3 (D), ponto 4 (E), ponto 5 (F) e ponto 6 (G).





Fonte – Do autor.

Tabela 10 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 1.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Carbono | 3,27 | 14,97 | 0,8957 | 4,4782 | 1,0000 |
| Ferro | 30,37 | 29,88 | 0,9972 | 1,0077 | 0,9181 |
| Cobre | 58,20 | 50,32 | 1,0191 | 1,0173 | 1,0049 |
| Nióbio | 8,15 | 4,82 | 1,0471 | 1,2557 | 0,9973 |

Fonte – Do autor.

Tabela 11 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 2.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Ferro | 31,35 | 36,81 | 0,9866 | 1,4679 | 1,0000 |
| Cobre | 45,15 | 46,60 | 0,9946 | 1,0209 | 0,9982 |
| Nióbio | 23,50 | 16,59 | 1,0332 | 1,2145 | 0,9979 |

Fonte – Do autor.

Tabela 12 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 3.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|-----------------|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| Carbono | 5,71 | 23,52 | 0,9010 | 4,1037 | 1,0000 |
| Ferro | 50,16 | 44,42 | 1,0017 | 1,0063 | 0,9591 |
| Cobre | 34,86 | 27,13 | 1,0189 | 2,4642 | 1,0000 |
| Nióbio | 9,26 | 4,93 | 1,0580 | 1,2129 | 0,9962 |

Fonte – Do autor.

Tabela 13 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 4.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|-----------------|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| Ferro | 21,86 | 19,76 | 0,9961 | 1,0134 | 0,9216 |
| Cobre | 45,79 | 36,39 | 1,0286 | 1,0150 | 0,9942 |
| Nióbio | 22,29 | 12,12 | 1,0551 | 1,1957 | 0,9982 |

Fonte – Do autor.

Tabela 14 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 5.

| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|-----------------|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| Carbono | 3,70 | 17,26 | 0,8954 | 4,4879 | 1,0000 |
| Ferro | 26,29 | 26,37 | 0,9815 | 1,0128 | 0,9225 |
| Cobre | 50,88 | 44,84 | 1,0120 | 1,0172 | 0,9986 |
| Nióbio | 19,12 | 11,53 | 1,0441 | 1,2202 | 0,9979 |

Fonte – Do autor.

Tabela 15 - Análise quantitativa de elementos dos pós com 10h de moagem – EDS
Ponto 6.

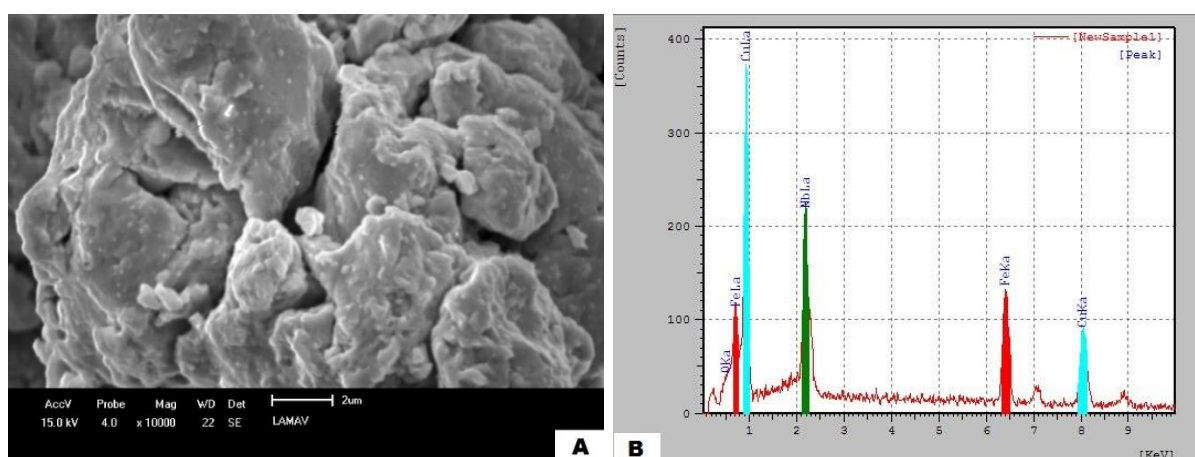
| Elemento | Peso (%) | At (%) | Z | A | F |
|----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Ferro | 25,66 | 31,06 | 0,9607 | 1,0184 | 0,9308 |
| Cobre | 44,21 | 47,03 | 0,9879 | 1,0192 | 0,9929 |
| Nióbio | 30,13 | 21,92 | 1,0298 | 1,1991 | 0,9983 |

Fonte – Do autor.

5.1.6 EDS Mapeamento

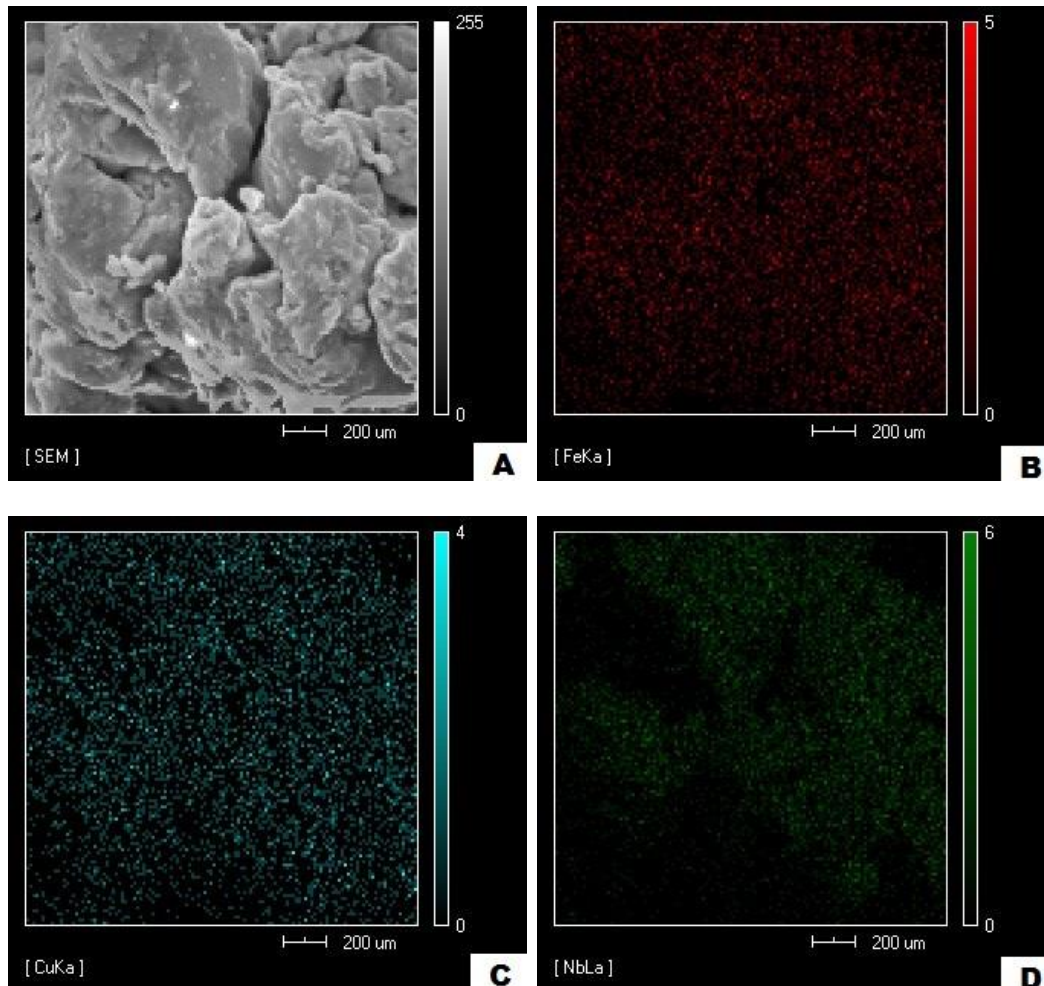
A análise por EDS por mapeamento por raios-X característicos de Fe, Cu e Nb obteve micrografias que comprovam a presença dos elementos na liga estudada neste trabalho. Segue os resultados obtidos na análise dos pós moídos por 10 horas na Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 - EDS Mapeamento dos pós com 10h de moagem: região da amostra analisada em 10000X (a) e Espectro (b).



Fonte – Do autor.

Figura 27 - Mapeamento composicional por emissão característica de raios X dos pós com 10h de moagem (A); mapa composicional revelando a distribuição de Ferro (B), de Cobre (C) e de Nióbio (D).



Fonte – Do autor.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos Fe, Cu e Nb, é atribuída à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado. Pela sobreposição dos elementos mapeados em vermelho e verde Fe e Nb respectivamente, situam-se nas mesmas regiões indicando a possível formação das soluções sólidas FeNb e FeCu. A alta energia dos choques das bolas induz forte encruamento nos pós, forçando a formação de solução sólida Cu-Nb, a frio. Sabemos que a solubilidade a temperatura ambiente do Cu-Nb é praticamente nula.

Porém, a MAE gera situação de reação mecanoquímica fora do equilíbrio, obrigando a interdifusão atômica.

5.2 Resultados dos Sinterizados por SPS

5.2.1 Aspectos Estruturais

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas da liga metálica processada por moagem de alta energia por 10 horas e sinterizada por plasma pulsado nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C. O resultado da análise revelou a presença majoritária do intermetálico Fe₂Nb (HC), da fase Fe (CCC), da fase dúctil de Cu (CFC) e pouca participação da fase Nb (CCC).

Nas amostras analisadas por difração de raios X, observou-se a coincidência dos picos relativos à fase Laves Fe₂Nb. As amostras se mostraram semelhantes, porém é possível notar o aumento da intensidade dos picos com o aumento da temperatura, revelando que a temperatura de sinterização interfere na formação de solução sólida. O diagrama ternário da liga a 1200 °C (Figura 5) mostra que há solubilidade mútua na composição estudada (50%Cu-25%Fe-25%Nb) com a formação da fase Laves. A presença dessa estrutura é observada na amostra sinterizada por SPS a temperatura de 750 °C, isso se deve ao processamento por moagem de alta energia que favorece a ocorrência de transformações químicas e estruturais através de ativação mecanoquímica, levando a formação de fases fora do equilíbrio.

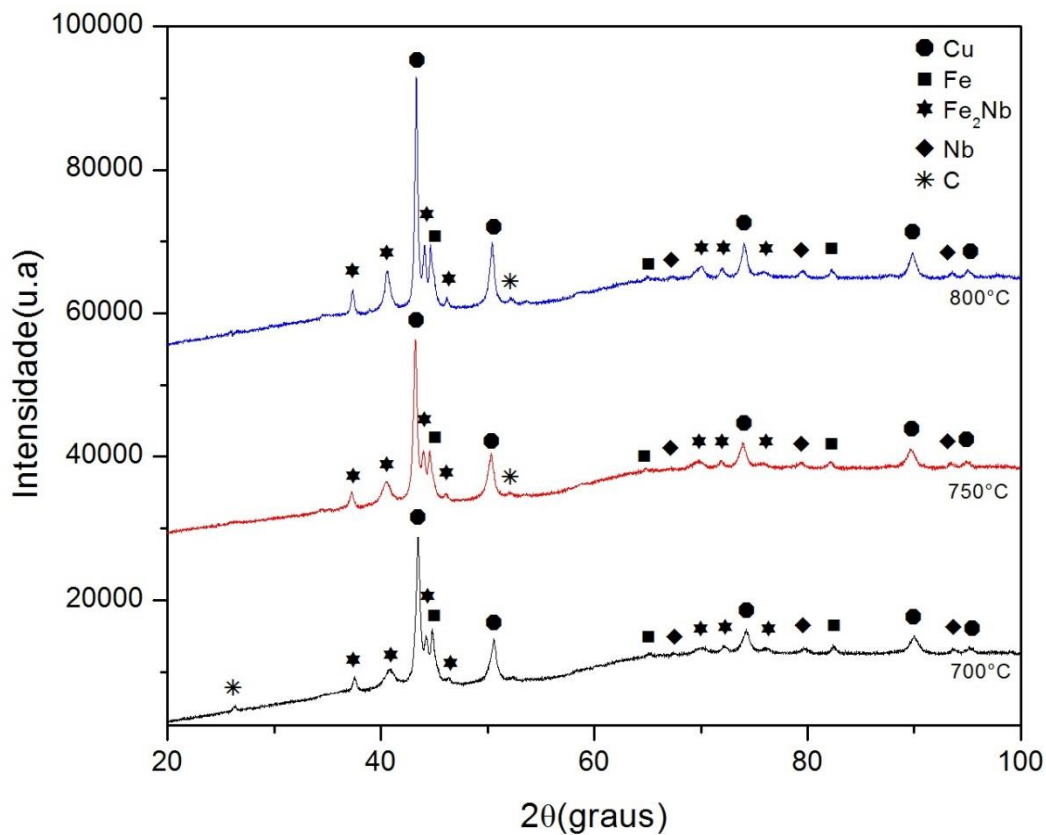
É importante ressaltar que a formação de solução sólida é dependente não somente do tipo de estrutura cristalina, mas também do raio atômico dos componentes, pois quantidades apreciáveis de soluto podem ser acomodadas na solução sólida somente quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos é menor que aproximadamente 15%. Quando estas características não estão presentes, os átomos do soluto criam distorções substanciais na rede cristalina e uma nova fase é formada. Segundo Callister, (2008) o ferro possui raio atômico com valor de 0,124 nm, o cobre de 0,128 nm e o nióbio de 0,143 nm.

A ausência de composto CuNb se deve a imiscibilidade do Nb no Cu e da baixa solubilidade do Cu no Nb. Segundo o diagrama binário Cu-Nb, sob nenhuma condição de equilíbrio, fases cristalinas metaestáveis ou amorfas podem ser obtidas a composição de 50%Cu-25%Nb. No entanto, a MAE introduz deformações na rede cristalina com a formação de solução sólida devido a sua alta solicitação mecânica, sendo assim, alguma solução sólida Cu-Nb pode ser formada.

O cobre possui estrutura cristalina cubica de face centrada (CFC) que apresenta fator de empacotamento atômico da ordem de 0,74 que consiste na forma de empacotamento mais eficiente obtida com átomos de mesmo tamanho, possuindo assim os planos chamados supercompactos. O ferro possui estrutura cristalina cubica de corpo centrado (CCC) que possui fator de empacotamento atômico menor, 0,68. Segundo Crivello (2008), a moagem de alta energia seria capaz de induzir a formação de solução sólida metaestável em ligas Cu-Fe para composições até 25%Fe. Portanto, é possível a presença de alguma solução sólida Cu-Fe em baixa concentração, não sendo detectada pela análise de DRX.

Nota-se nos difratogramas da Figura 28, o aumento da intensidade dos picos com o aumento da temperatura de sinterização. Isto ocorre, devido à expulsão dos elementos das soluções sólidas formadas podendo ser observado pelo menor alargamento dos picos de Cu, Fe e Nb para temperatura de 800 °C.

Figura 28 - Difratomogramas da liga sinterizada por plasma pulsado a 700, 750 e 800°C.



Fonte – Do autor.

5.2.2 Refinamento Rietveld

O método Rietveld de refinamento foi aplicado com uso de software Maud utilizando perfis de difração obtidos no banco de dados cristalográficos ICSD. Foram obtidos resultados referentes à quantificação das fases presentes nas ligas para as diferentes temperaturas de sinterização permitindo caracteriza-las. Em todos os refinamentos foi possível identificar as fases Fe (CCC), Cu (CFC), Nb (CCC) e a fase Laves Fe₂Nb (HC) em diferentes composições. Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros de rede e volume das fases refinadas pelo método, assim como os fatores de qualidade para o refinamento.

Tabela 16 - Efeito da temperatura de sinterização no parâmetro de rede e volume do Cu, Fe, Nb e Fe₂Nb obtido com o refinamento Rietveld.

| | Cu | Fe | Nb | Fe₂Nb |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 700°C | a = 3.624 Å | a = 2.871 Å | a = 3.262 Å | a = 4.819 Å |
| | V = 47,576 Å ³ | V = 23,665 Å ³ | V = 34,710 Å ³ | c = 7.873 Å |
| | | | | V = 158,333 Å ³ |
| 750°C | a = 3.622 Å | a = 2.870 Å | a = 3.254 Å | a = 4.817 Å |
| | V = 47,517 Å ³ | V = 23,640 Å ³ | V = 34,455 Å ³ | c = 7.882 Å |
| | | | | V = 158,383 Å ³ |
| 800°C | a = 3.617 Å | a = 2.867 Å | a = 3.514 Å | a = 4.813 Å |
| | V = 47,320 Å ³ | V = 23,566 Å ³ | V = 43,391 Å ³ | c = 7.869 Å |
| | | | | V = 157,859 Å ³ |

Fonte: Do autor.

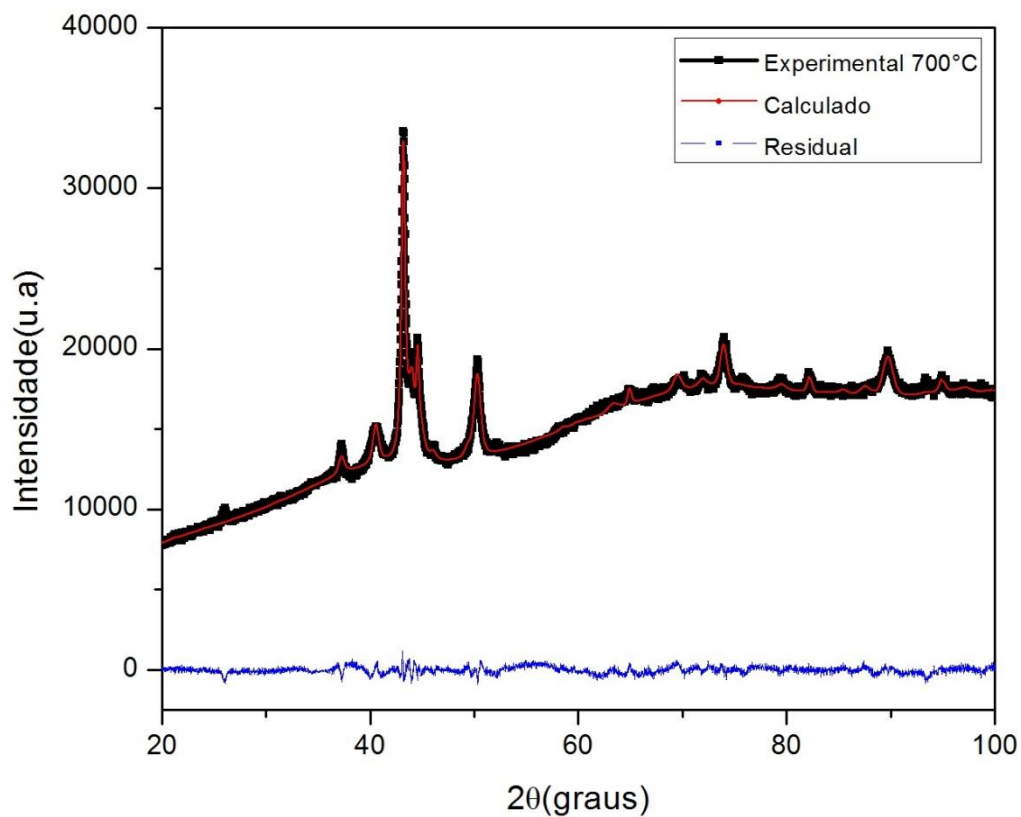
Tabela 17 - Fatores de qualidade do Refinamento Rietveld.

| | R_{wp} | R_e | χ² |
|-------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 700°C | 13,7 | 8,6 | 1,7 |
| 750°C | 13,9 | 8,3 | 1,7 |
| 800°C | 16,8 | 8,0 | 2,1 |

Fonte: Do autor.

Para a liga sinterizada a 700 °C, Figura 29, é possível observar que o refinamento foi satisfatório já que o perfil de difração calculado se aproximou do experimental, apresentando baixa magnitude de resíduo e baixo valor de R_{wp} e χ², respectivamente 13,7% e 1,7.

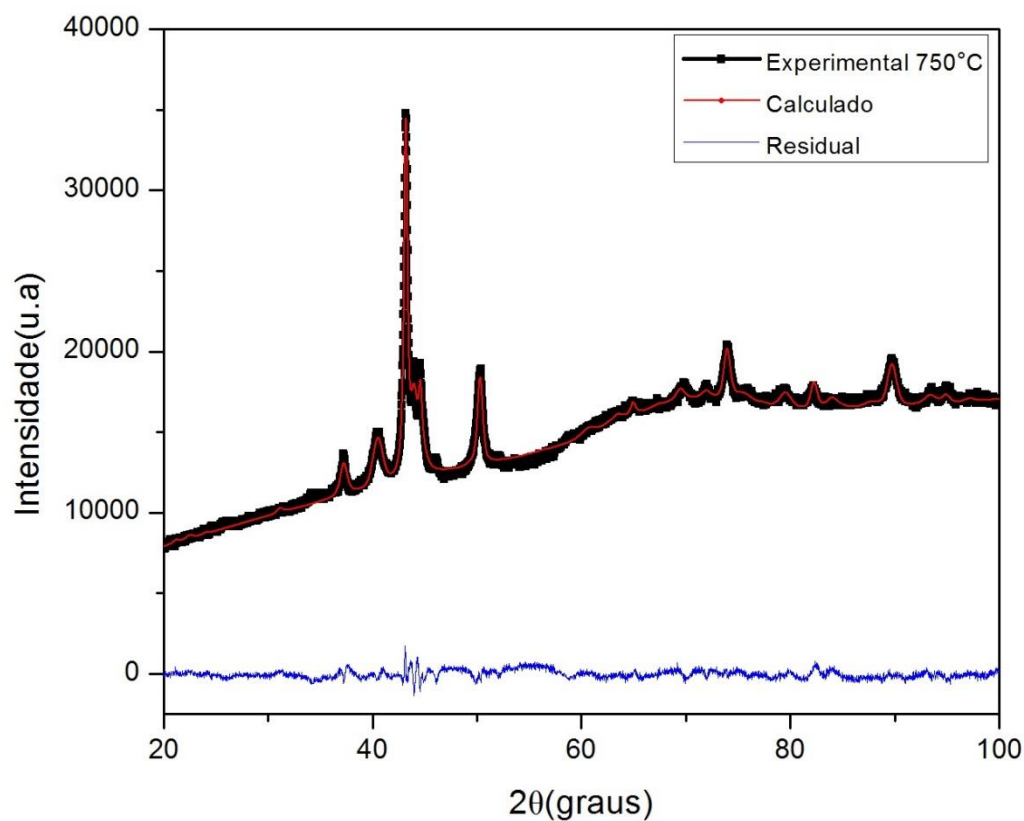
Figura 29 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 700 °C.



Fonte - Do autor.

O refinamento foi satisfatório para a liga sinterizada a 750°C, Figura 30, apresentando baixo residual e fatores de qualidade R_{wp} de 13,9% e χ^2 de 1,7.

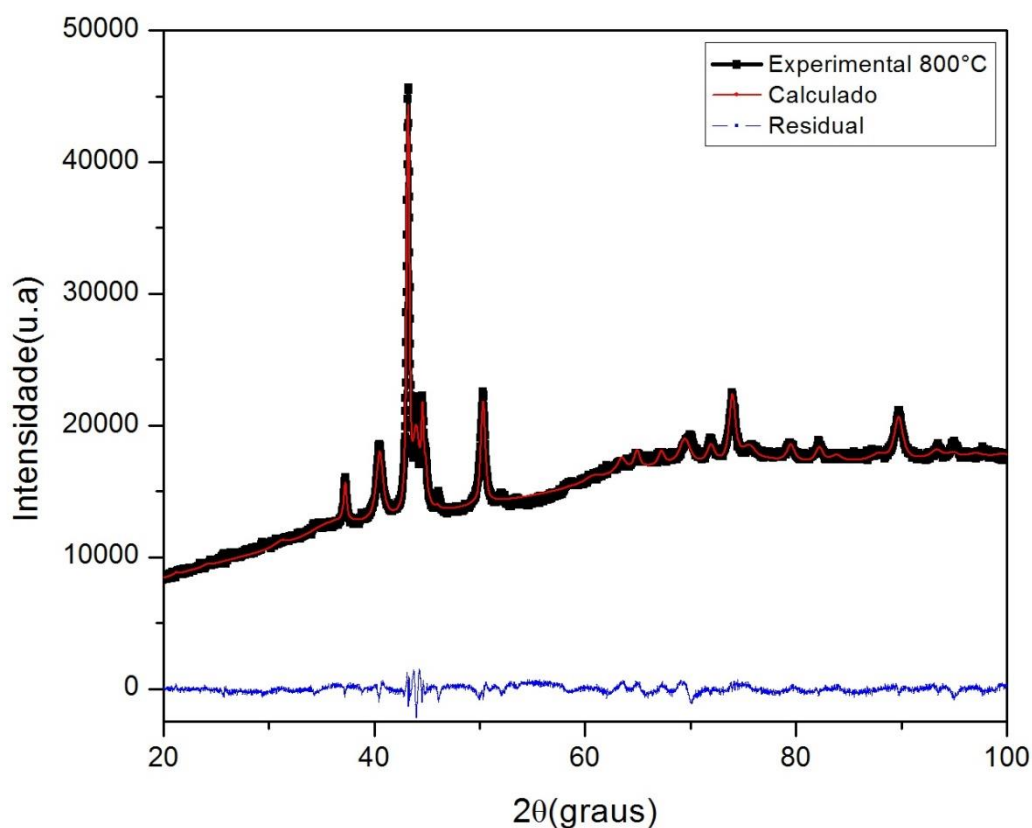
Figura 30 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 750 °C.



Fonte – Do autor.

A amostra sinterizada a 800 °C, Figura 31, apresentou fatores de qualidade de refinamento satisfatórios com R_{wp} e χ^2 de 16,8% 2,1 respectivamente, e boa aproximação do perfil experimental ao calculado. A quantificação das fases em porcentagem em peso para as três amostras pode ser observada na Tabela 18.

Figura 31 - Refinamento do perfil de difração experimental para liga sinterizada a 800 °C.



Fonte – Do autor.

Tabela 18 - Quantificação das fases cristalinas em peso formadas de acordo com a temperatura de sinterização.

| | Cu (%) | Fe (%) | Nb (%) | Fe₂Nb (%) | R_{wp} (%) | Re | χ² |
|--------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------------------|-----------|----------------------|
| 700 °C | 33,58 | 21,09 | 12,17 | 33,16 | 13,69 | 8,15 | 1,68 |
| 750 °C | 36,97 | 38,09 | 1,43 | 23,50 | 16,38 | 8,26 | 1,98 |
| 800 °C | 39,02 | 20,10 | 3,36 | 37,51 | 16,77 | 8,02 | 2,09 |

Fonte – Do autor.

O método de refinamento Rietveld também é utilizado para analisar parâmetros estruturais dos materiais tais como microdeformação e tamanho de

cristalito. Tamanho de cristalito é uma medida da dimensão da região/domínio de difração coerente do material. Este parâmetro será igual ao tamanho de grão da amostra se o grão possuir apenas um cristalito, no entanto se houver defeitos e discordâncias o grão será composto de diversos cristalitos. A microdeformação é a raiz do valor quadrático médio das variações dos parâmetros de rede da amostra e pode indicar a presença de defeitos e tensões residuais. Uma das características do perfil de difração de raio-x é o alargamento de linhas. Este fenômeno pode ser observado devido a mudanças na estrutura da rede cristalina. Sabe-se que o aumento da largura da linha é resultado da diminuição do tamanho do cristalito e aumento da microdeformação.

A Tabela 19 e a Tabela 20 apresentam os resultados para tamanho de cristalito e microdeformação da rede. Segundo Suryanarayana (2013), um dos processos derivados da MAE é a redução do tamanho de cristalito e a microdeformação da rede devido ao aumento do nível de tensão durante a moagem. O refinamento forneceu valores para estes parâmetros demonstrando um aumento no tamanho de cristalito enquanto a microdeformação da rede diminuiu com o aumento na temperatura de sinterização. Este fenômeno confirma a eficiência da sinterização por plasma pulsado.

Tabela 19 - Tamanho de cristalito de acordo com temperatura de sinterização.

| | Cu (Å) | Fe (Å) | Nb (Å) | Fe₂Nb (Å) |
|--------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| 700 °C | 314,03 | 746,98 | 984,39 | 198,55 |
| 750 °C | 337,55 | 1032,87 | 724,44 | 173,88 |
| 800 °C | 717,07 | 1062,50 | 362,74 | 220,73 |

Fonte – Do autor.

É possível observar que para o Nb houve o caminho inverso com a diminuição do tamanho de cristalito. Os efeitos da MAE são menos pronunciados para o nióbio, que sendo superplástico, acumula muita energia durante a moagem,

e com a sinterização os átomos de Nb são expulsos das soluções sólidas refinando o tamanho de cristalito.

Tabela 20 - Microdeformação da rede de acordo com temperatura de sinterização.

| | Cu (%) | Fe (%) | Nb (%) | Fe₂Nb (%) |
|--------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| 700 °C | 0,0027 | 0,0012 | 0,1242 | 0,0025 |
| 750 °C | 0,0024 | 0,0016 | 0,1301 | 5,0999e ⁻⁴ |
| 800 °C | 0,0023 | 0,0014 | 0,0021 | 4,4739e ⁻⁴ |

Fonte – Do autor.

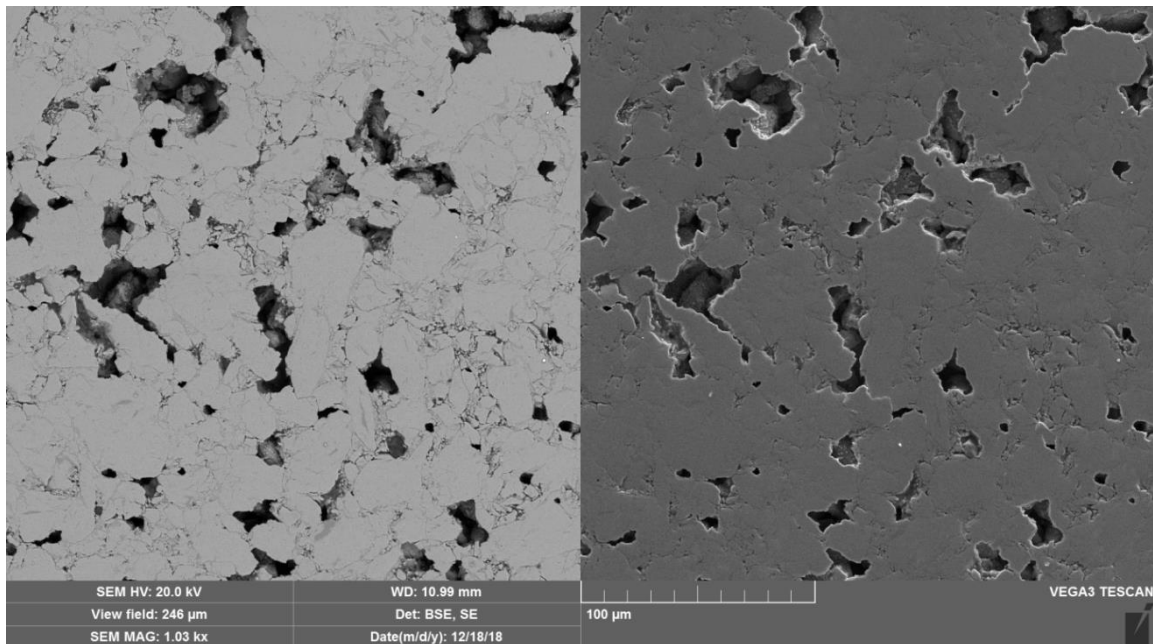
5.2.3 Análise Microestrutural e Análise Química Semi-quantitativa

A Figura 32, Figura 33 e Figura 34, apresentam a morfologia da matriz ligante através de MEV e EDS das amostras sinterizadas por plasma pulsado, utilizando-se de três diferentes temperaturas (700 °C, 750 °C e 800 °C), pressão de 35 MPa e tempo de 3 min.

É possível observar regiões com tonalidade diferentes de cinza. As regiões mais claras são compostas dos elementos Fe, Cu e Nb que compõe a liga. Essa boa dispersão dos elementos é resultado da MAE que promove um refinamento da estrutura. Houve uma concentração do Cu nos contornos de grãos devido ao seu baixo ponto de fusão e possível sinterização por fase líquida deste elemento. É possível notar pequenas manchas mais escuras no interior dos grãos, que correspondem à fase Laves Fe₂Nb.

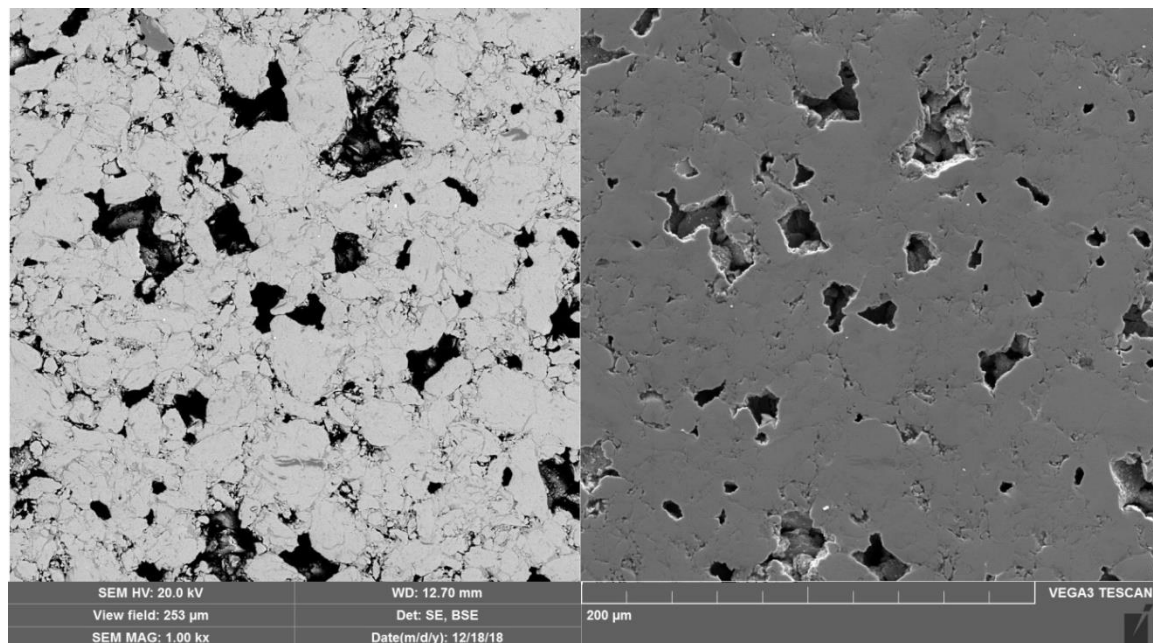
A porosidade da liga diminui visualmente com o aumento na temperatura de sinterização, isso se deve a maior efetividade da sinterização a 800 °C, onde a difusividade dos elementos de liga é mais eficiente diminuindo o tamanho e quantidade de poros.

Figura 32 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C.
Aumento de 1000x.



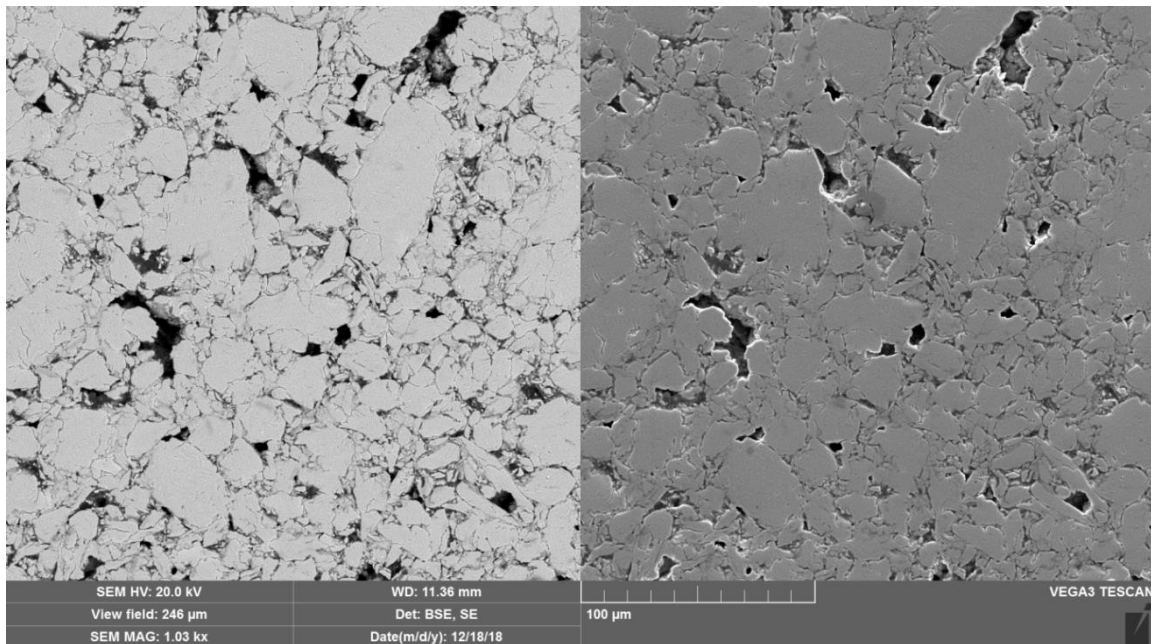
Fonte – Do autor.

Figura 33 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 750 °C.
Aumento de 1000x.



Fonte – Do autor.

Figura 34 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 800 °C.
Aumento de 1000x.

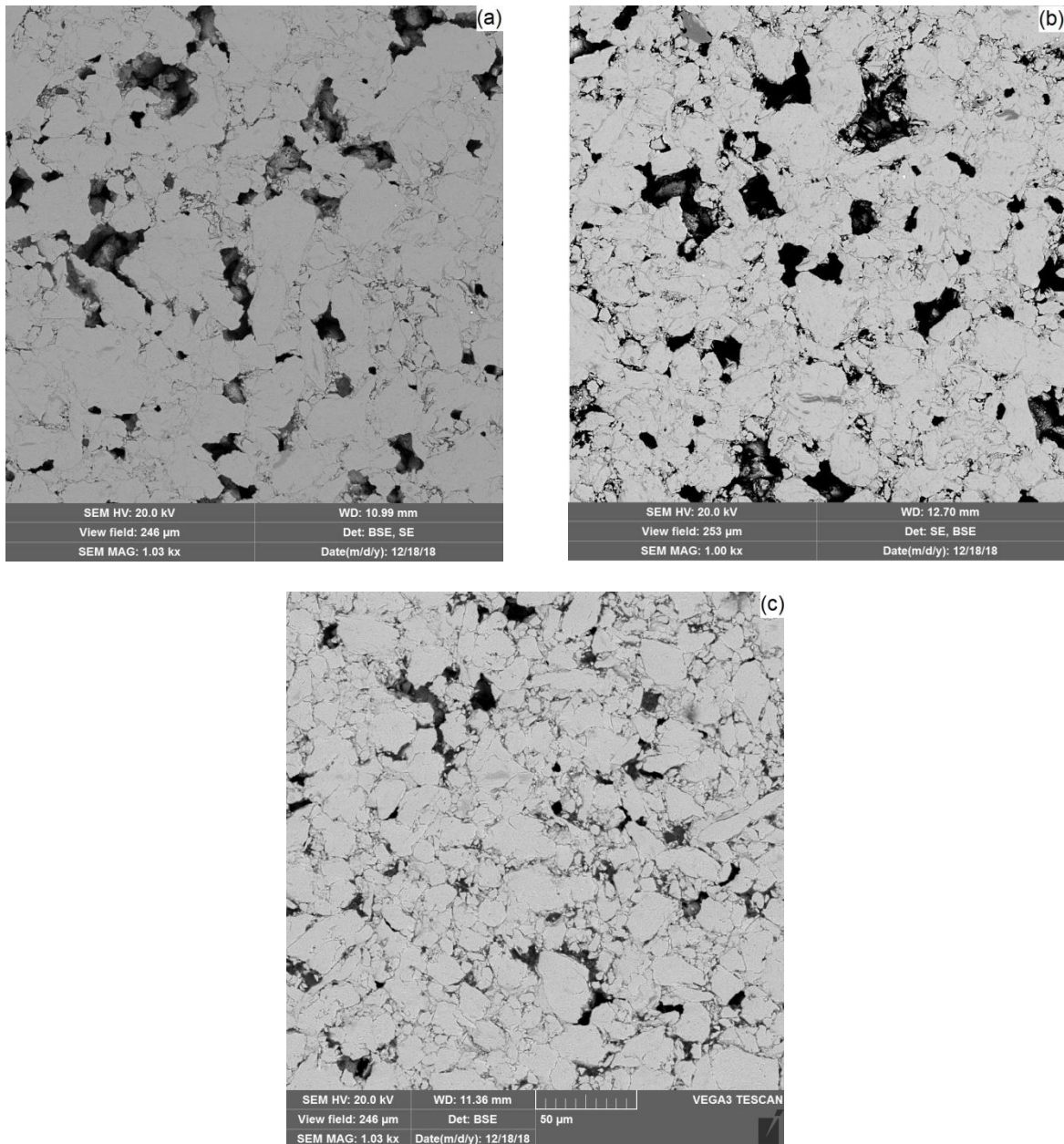


Fonte – Do autor.

Na Figura 35 é possível observar o refinamento dos grãos, com tamanhos menores e mais homogêneos com o aumento da temperatura de sinterização. Esta estrutura decorre do processo de rearranjo do material durante o processo de sinterização por plasma pulsado, possibilitando a formação de solução sólida, a qual tem dureza superior à dos elementos de partida. Essa homogeneidade da estrutura torna-se satisfatória, para que se possa ter um material com propriedades bem definidas em todas as regiões. Para temperatura de 700, Figura 35 (a), podem-se observar grãos maiores e mais alongados resultantes de um processo difusivo pouco eficiente.

Para a temperatura de 750 °C, no entanto, esses grãos maiores não aparecem com predominância com estrutura de grão mais refinada, sendo ainda mais evidente para a temperatura de 800 °C, onde os grãos são menores e estrutura mais uniforme. Essas características proporcionam melhores propriedades mecânicas para este material como será discutido mais a frente.

Figura 35 - Microestrutura da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada a 700 °C (a), 750 °C (b) e 800 °C (c). Aumento de 1000x.

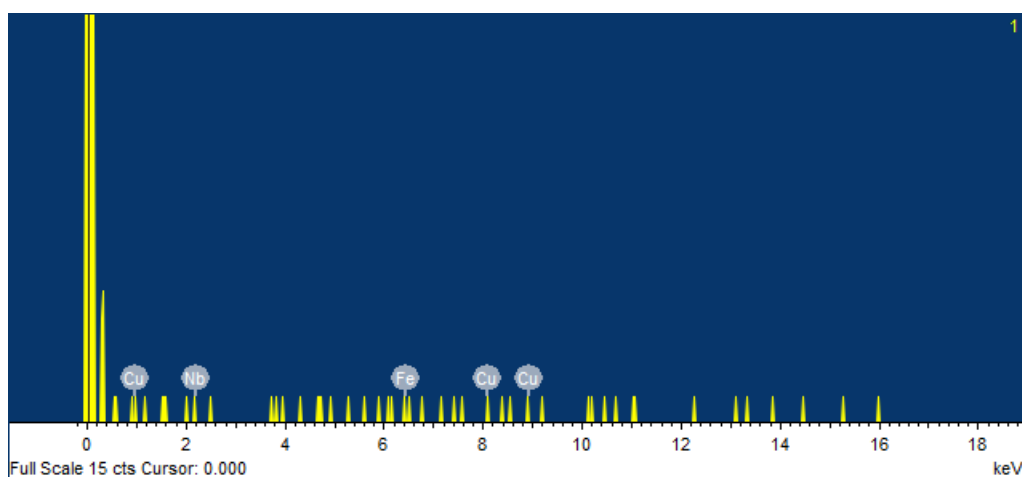
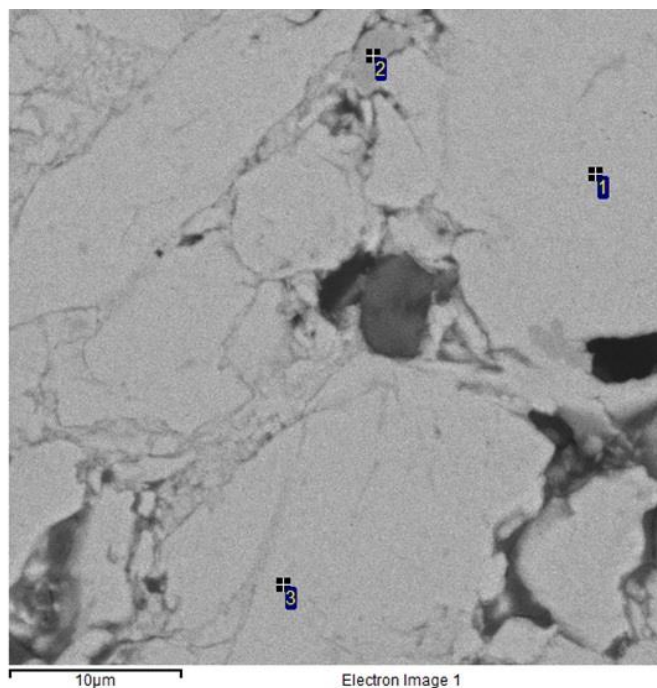


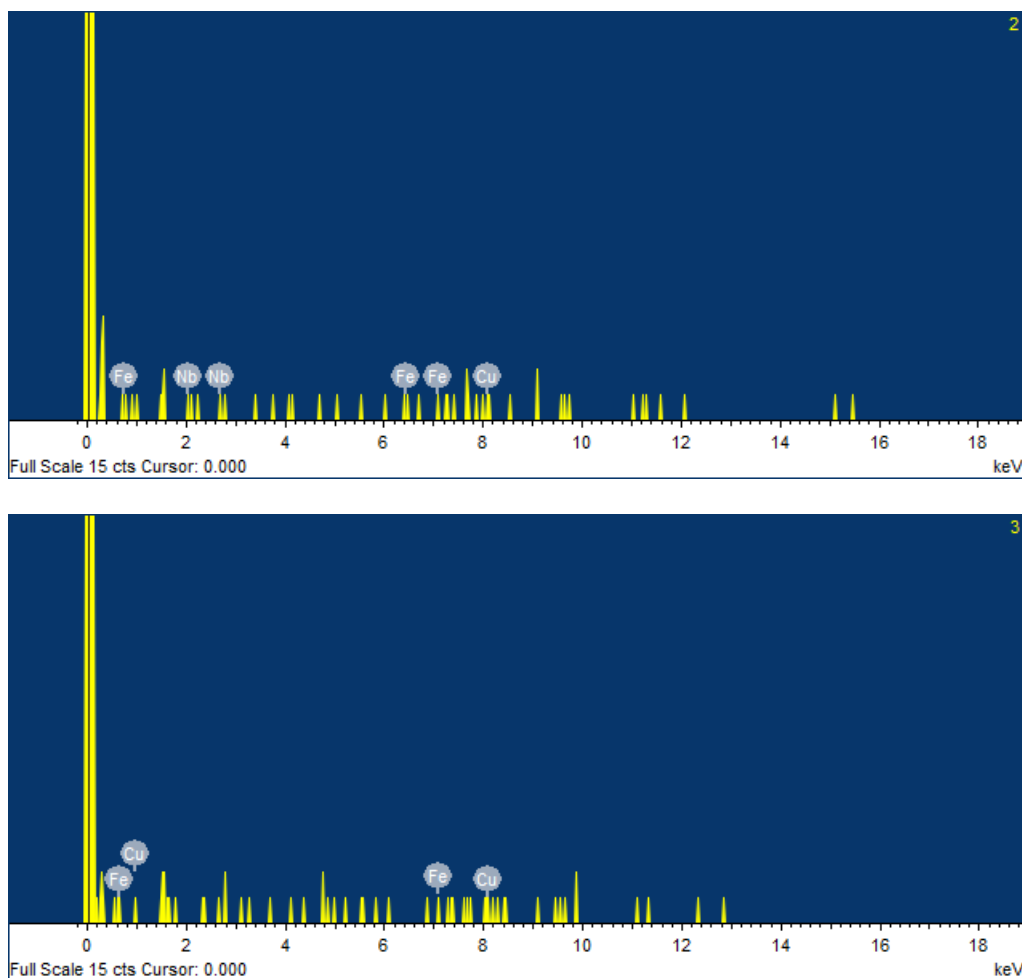
Fonte – Do autor.

A microestrutura da região analisada por EDS pontual da amostra sinterizada a 700 °C é apresentada na Figura 36 com aumento de 5000x, assim como o espectro de emissão de cada ponto indicado na micrografia. A análise pontual comprova a boa dispersão dos elementos nos grãos com a presença de Fe, Cu e Nb no ponto 1 e no ponto 2. No ponto 3 observa-se a presença de Cu e Fe em baixa

quantidade segundo a análise semi-quantitativa na Tabela 21, sendo possível a formação de alguma solução sólida entre esse elementos. Os picos referentes ao tungstênio são na verdade pequenas contaminações inerentes ao processo ataque eletrolítico, realizado para revelar a estrutura.

Figura 36 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 700 °C.





Fonte – Do autor.

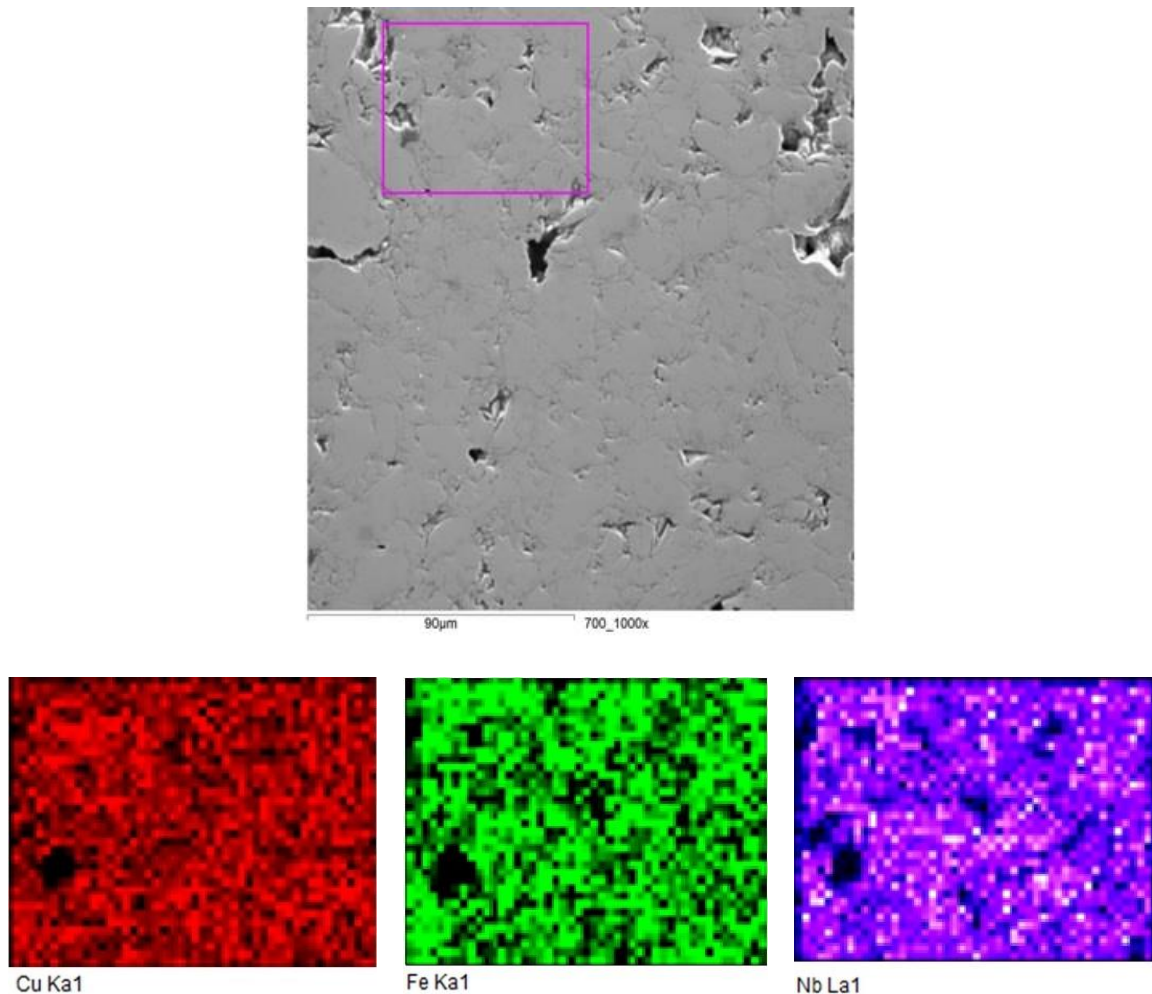
Tabela 21 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 700 °C, via EDS pontual.

| | Ponto 1 | | Ponto 2 | | Ponto 3 | |
|--------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) |
| Fe | 41,21 | 46,71 | 34,82 | 38,97 | 2,26 | 2,57 |
| Cu | 42,07 | 41,90 | 55,21 | 54,32 | 97,74 | 97,43 |
| Nb | 16,72 | 11,39 | 9,97 | 6,71 | 0,0 | 0,0 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Na Figura 37 é mostrado o mapeamento característico da amostra sinterizada a 700 °C, comprovando os resultados obtidos pelo ensaio de Difração de Raios X.

Observa-se a dispersão dos elementos, constatando que o processo de difusão foi realizado com eficiência. É possível notar a presença de todos os elementos em quase todas as regiões do mapeamento, com algum destaque para o Nb, que se apresenta bem disperso.

Figura 37 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 700 °C.

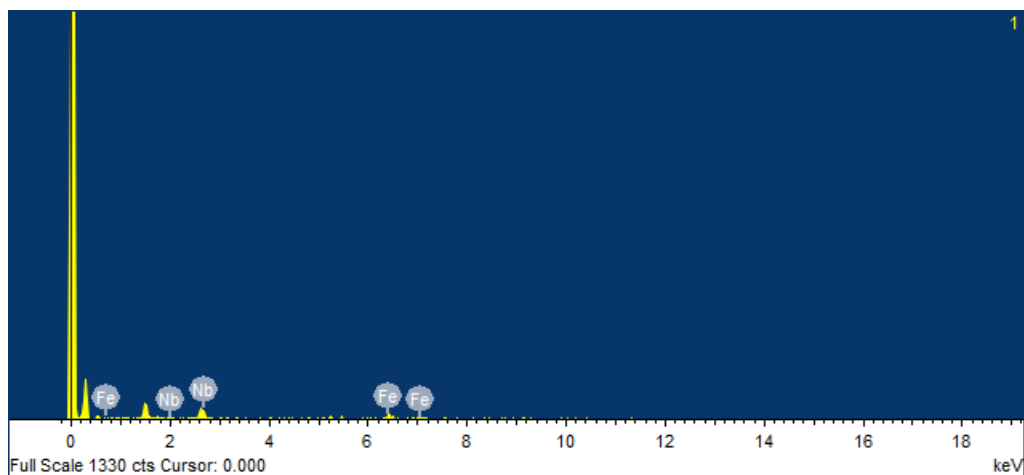
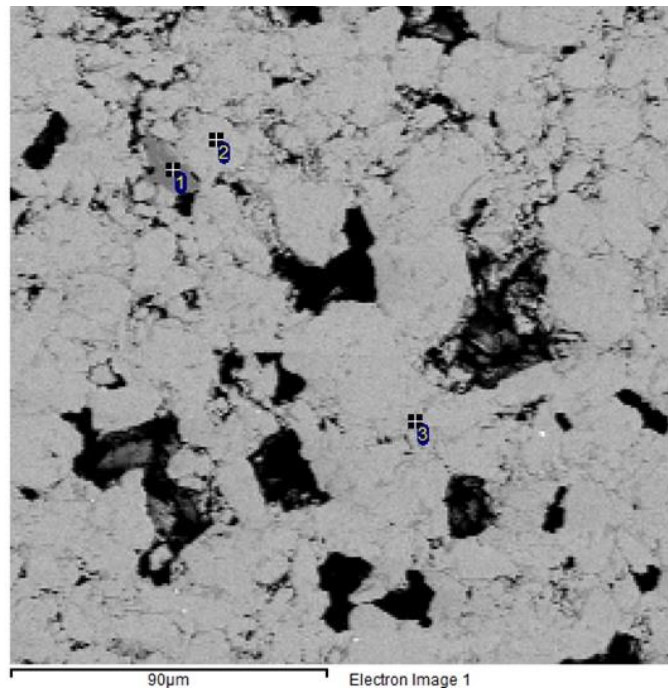


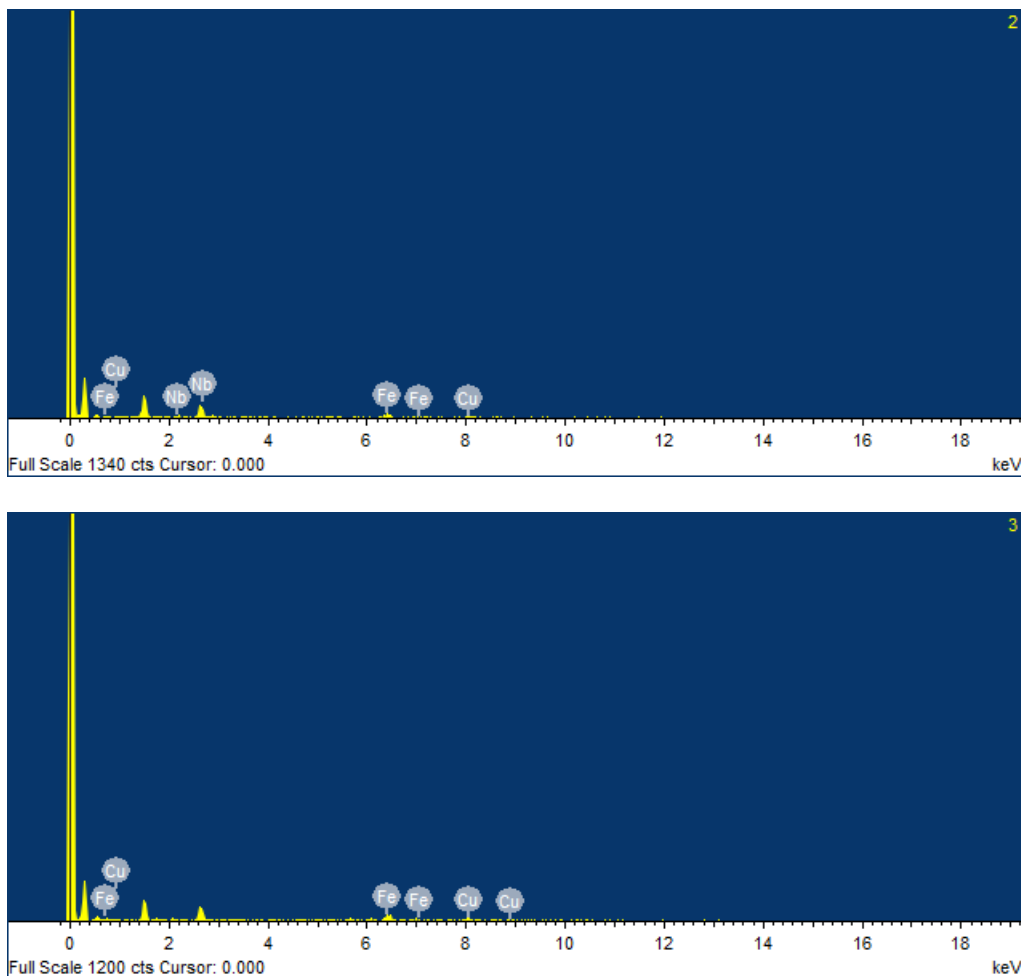
Fonte – Do autor.

Na Figura 38 é apresentada a microestrutura da região analisada por EDS pontual da amostra sinterizada a 750°C com aumento de 1000x, assim como o espectro de emissão de cada ponto indicado na micrografia. Pela microanálise realizada é possível notar que o ponto 1 está situado em uma região de formação da fase Laves Fe_2Nb , o ponto 2 num grão onde houve boa dispersão do Fe, do Cu e

do Nb. O ponto 3 numa região onde pode ter sido formada alguma solução sólida entre o Fe e o Cu. Os resultados da análise química semi-quantitativa da amostra sinterizada a 750 °C, referente à microanálise pontual da Figura 38, estão apresentados na Tabela 22.

Figura 38 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 750 °C.





Fonte – Do autor.

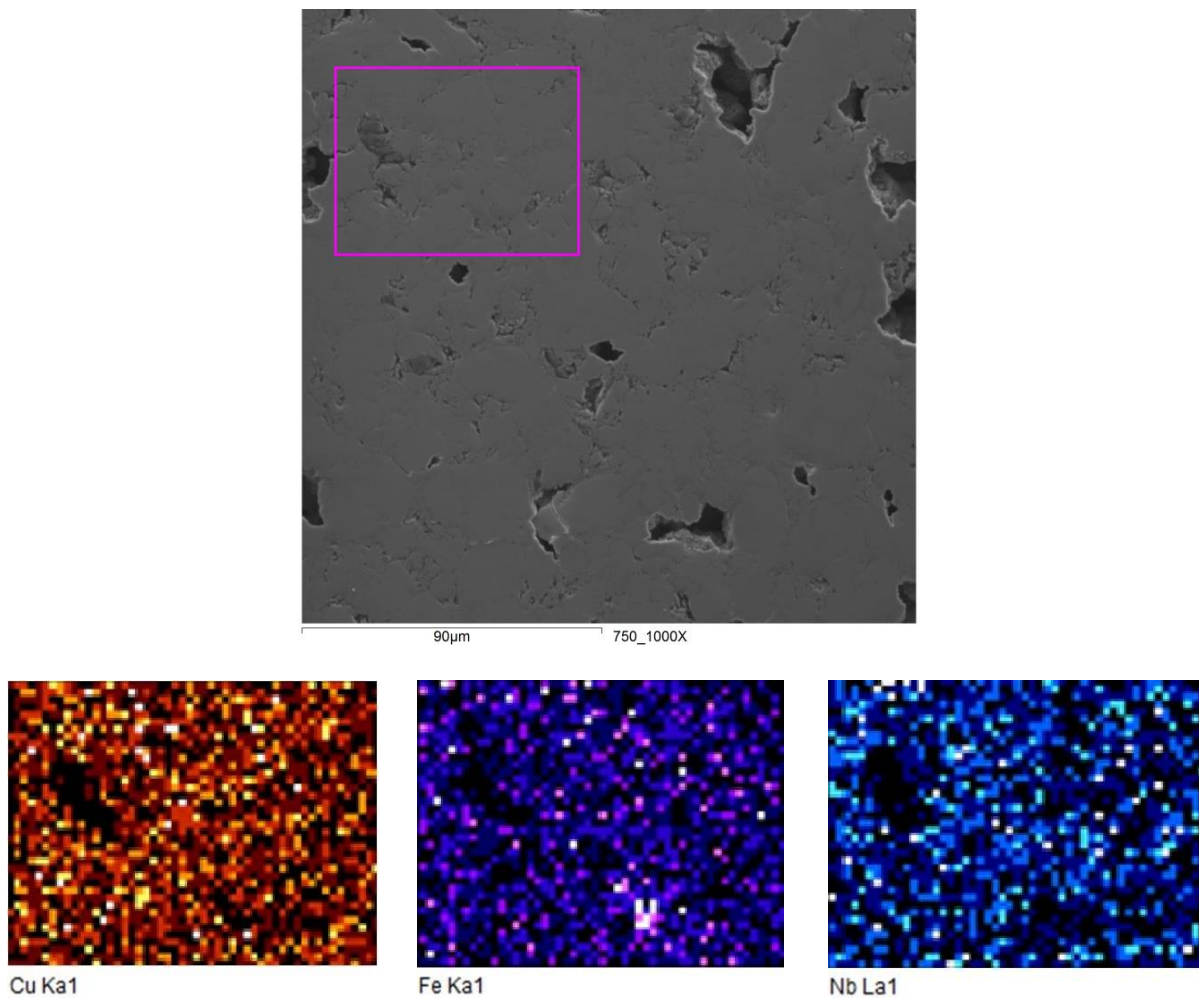
Tabela 22 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 750 °C, via EDS pontual.

| | Ponto 1 | | Ponto 2 | | Ponto 3 | |
|--------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) |
| Fe | 64,77 | 90,20 | 36,70 | 56,27 | 52,92 | 70,25 |
| Cu | 0,0 | 0,0 | 18,07 | 24,19 | 25,50 | 29,75 |
| Nb | 11,65 | 9,80 | 21,09 | 19,48 | 0,0 | 0,0 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Fonte – Do autor.

Na Figura 39 é mostrado o mapeamento característico da amostra sinterizada a 750 °C, comprovando os resultados obtidos pelo ensaio de Difração de Raios X. Observa-se a dispersão dos elementos, constatando que o processo de difusão foi realizado com eficiência como para a temperatura de 700 °C. É possível notar a presença de todos os elementos em quase todas as regiões do mapeamento. Pela sobreposição dos elementos mapeados em roxo e azul, Fe e Nb respectivamente, que se situam nas mesmas áreas, se comprova a formação das soluções sólidas FeNb.

Figura 39 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 750 °C.

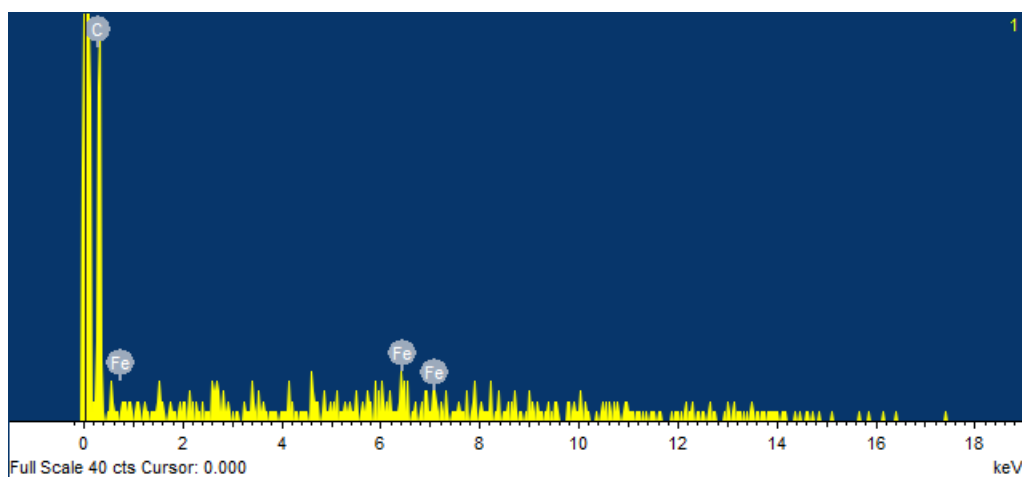
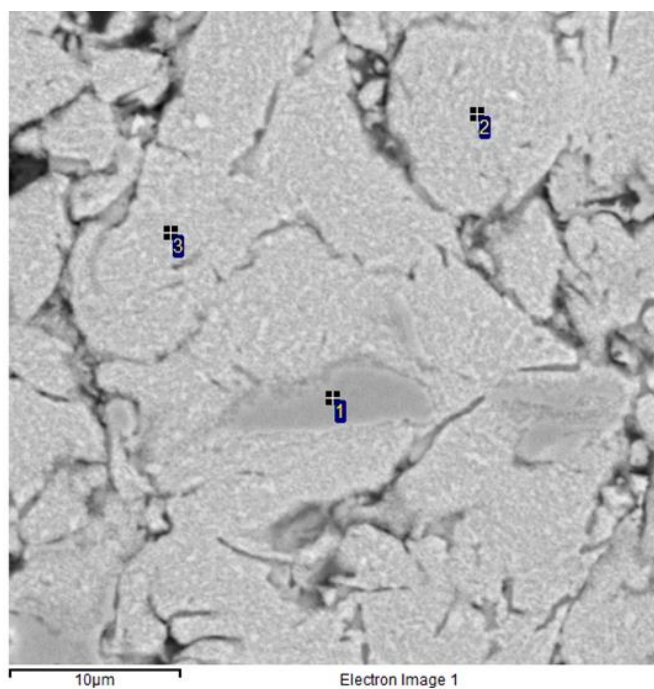


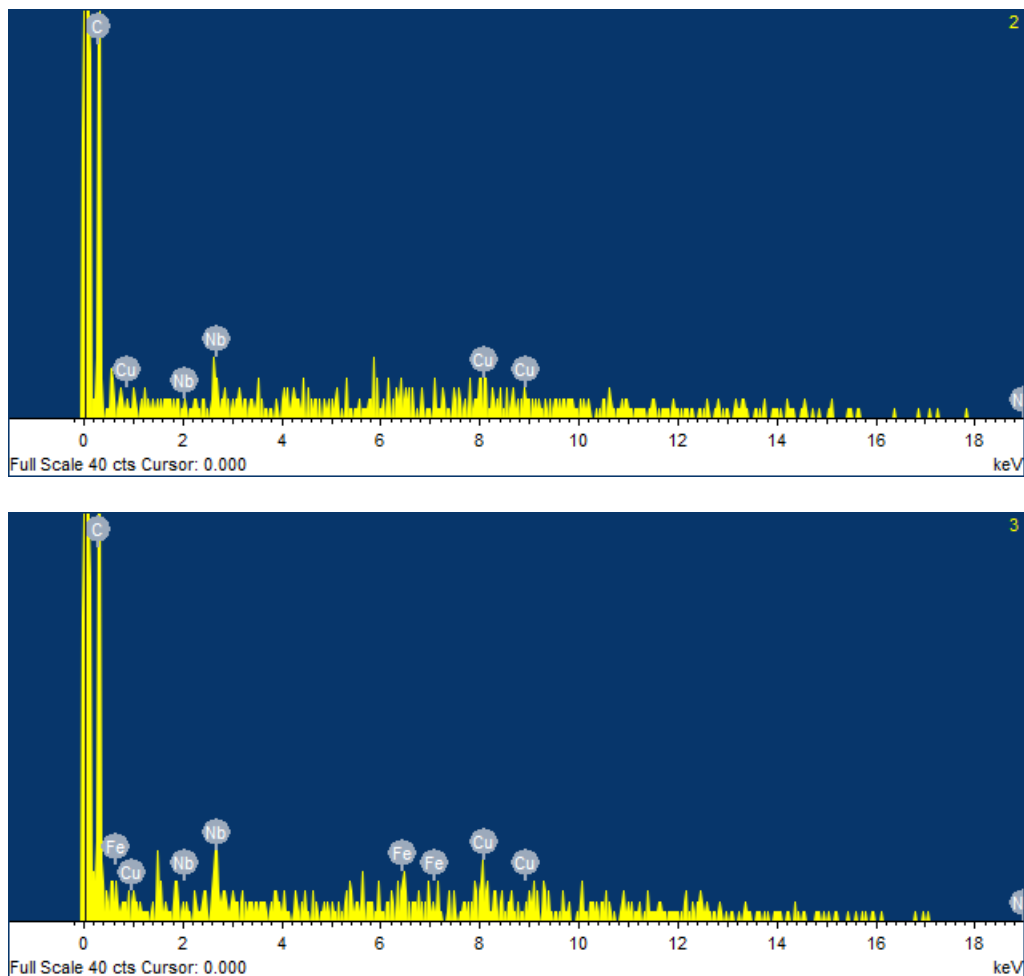
Fonte – Do autor.

A Figura 40 apresenta a microestrutura da liga sinterização a 800 °C obtida por MEV com o aumento de 5000x. É possível observar que o ponto 1 está situado

em um grão de ferro segundo a microanálise realizada. Para o ponto 2 a região apresentou a presença de Cu e Nb indicando que ocorre alguma solubilidade entre esse elementos. O ponto 3 trata-se de um local onde houve solubilidade mútua dos três componentes da liga, Fe, Cu e Nb, apesar do último se apresentar em baixa concentração como mostra a Tabela 23.

Figura 40 – Microestrutura para microanálise pontual da liga sinterizada a 800 °C.





Fonte – Do autor.

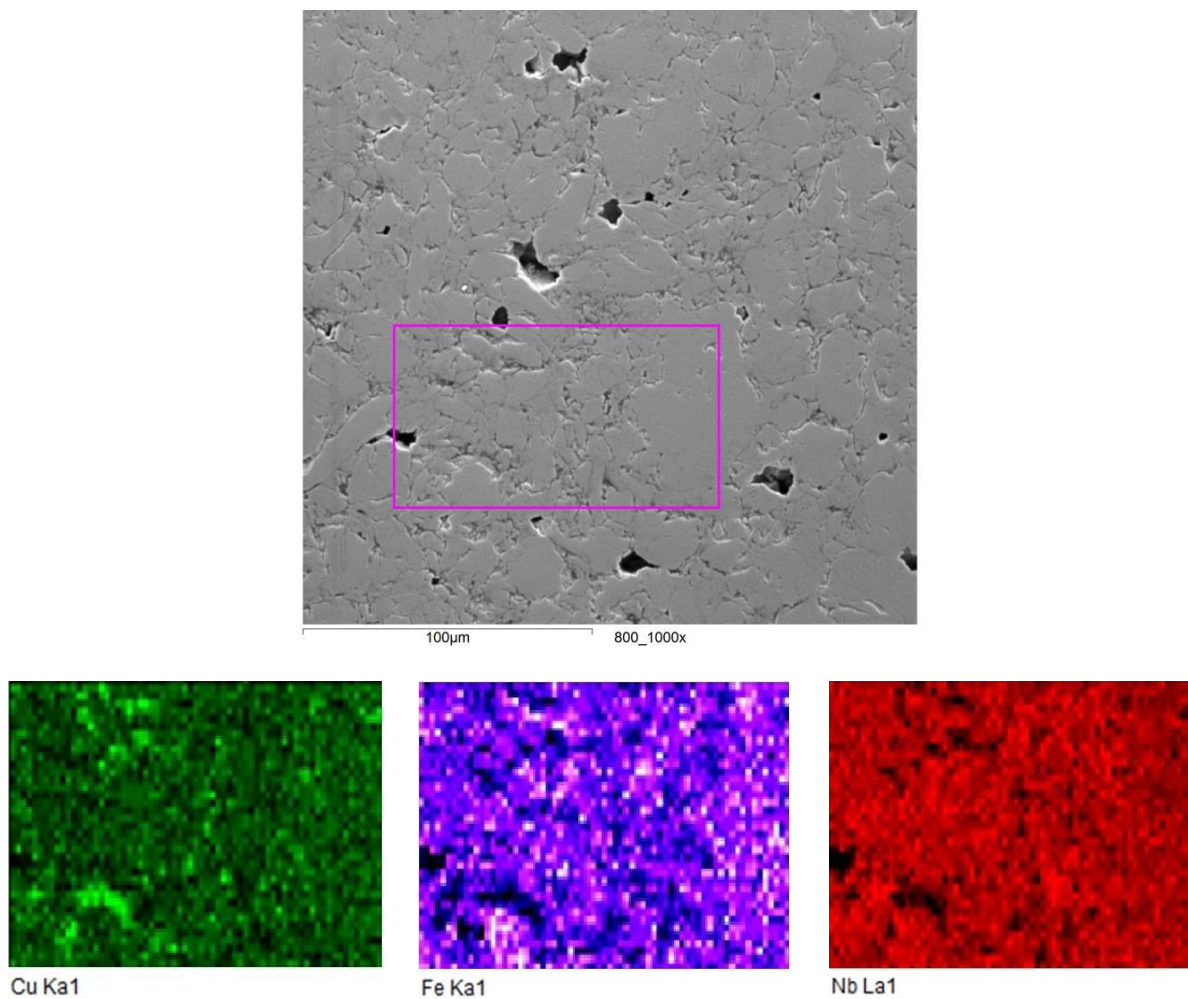
Tabela 23 - Análise semi-quantitativa da liga sinterizada a 800 °C, via EDS pontual.

| | Ponto 1 | | Ponto 2 | | Ponto 3 | |
|--------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) | Peso (%) | AT (%) |
| Fe | 100 | 100 | 0,0 | 0,0 | 49,84 | 53,17 |
| Cu | 0,0 | 0,0 | 78,91 | 84,54 | 49,52 | 46,43 |
| Nb | 0,0 | 0,0 | 21,09 | 15,46 | 0,3 | 0,4 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Fonte – Do autor.

Na Figura 41 é mostrado o mapeamento característico da amostra sinterizada a 800 °C, comprovando os resultados obtidos pelo ensaio de Difração de Raios X. Observa-se a dispersão dos elementos, constatando que o processo de difusão foi realizado com eficiência comparado a temperatura de 700 °C. Essa maior difusão está diretamente ligada à temperatura, o que já é esperado visto que a temperatura influencia diretamente a difusão dos elementos.

Figura 41 - Mapeamento por EDS da liga sinterizada a 800 °C.



Fonte – Do autor.

5.2.4 Densidade

A Tabela 24 representa os valores de densidade obtidos nas amostras sinterizadas nesse estudo.

Tabela 24 - Densidade teórica e densidade relativa calculada.

| Temperatura | ρ (g/cm ³) | ρ_r (g/cm ³) |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 700°C | 8,548 | 7,14 |
| 750°C | 8,548 | 7,42 |
| 800°C | 8,548 | 7,83 |

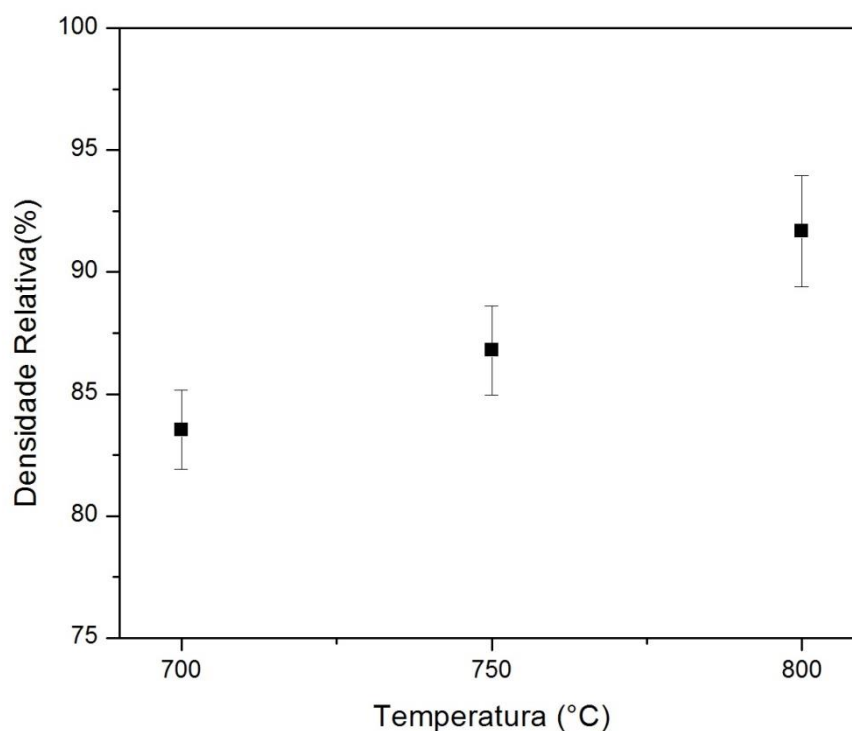
Fonte – Do autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 24, se nota um incremento da densidade relativa das amostras sinterizadas por plasma pulsado e processadas por moagem de alta energia. Ao se elevar a temperatura de sinterização, os processos de difusão atômica são favorecidos e, conseqüentemente, se obtêm amostras mais densificadas. Os mecanismos de difusão são termicamente ativados durante o processo de sinterização por plasma pulsado favorecendo os mecanismos de densificação, como difusão de contorno de grão, em detrimento dos mecanismos não densificadores, como difusão de superfície. Além disso, a compressão mecânica do material particulado é outro fator que acelera a densificação do material (Rahaman, 2008). A densificação também pode ser explicada pela diminuição no tamanho de partícula introduzido pela moagem de alta energia com conseqüente diminuição dos espaços vazios no aglomerado.

A Figura 42 mostra que para a temperatura de 800 °C houve maior densificação da amostra sinterizada. De acordo com Soffner (2018), como o cobre tem menor temperatura de fusão sua fase líquida envolve as partículas sólidas, assim o uso de altas temperaturas inibe a formação de poros obtendo um material mais denso. Além disso, durante a moagem de alta energia são introduzidos defeitos na estrutura cristalina, tais como discordâncias, maclas, vazios, falha de empilhamento

e aumento no número de contornos de grãos. Isto proporciona um refinamento na estrutura, resultando na diminuição das distâncias de difusão dos elementos solutos na matriz e aumentando a sinterabilidade dos pós, o que possibilita uma melhor densificação com o aumento da temperatura.

Figura 42 - Gráfico da densidade relativa da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C.



Fonte – Do autor.

5.2.5 Ensaio de Dureza Brinell

Na Tabela 25 pode se observada uma tendência de aumento da dureza das amostras com o aumento da temperatura de sinterização. Isso pode ser explicado pelo aumento da difusão do Fe e do Nb com o aumento da temperatura. Na Figura 43, para a temperatura de 800 °C o aumento da dureza foi maior, provavelmente ocasionado pela sinterização mais eficiente com a redução dos poros e uma melhor homogeneização dos componentes na liga.

A presença da fase Laves Fe_2Nb contribui muito para o aumento da dureza, sendo este um intermetálico duro, como mostrou Takata (2016). O refinamento Rietveld mostrou que para todas as temperaturas foi encontrada a fase Fe_2Nb . Nas amostras sinterizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ a fase Laves, provavelmente, se apresenta de forma mais homogênea nos grãos endurecendo a liga, que apresentou dureza Brinell na ordem de 115 HB. Segundo Soffner (2018), para a liga sem a moagem de alta energia a dureza obteve valores de cerca de 81 HB quando sinterizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por plasma pulsado. Em tal estudo, houve uma formação discreta da fase Laves. Neste trabalho, como esperado, a moagem de alta energia possibilitou a nucleação extensiva de Fe_2Nb devido à criação de sítios ativos pela introdução de deformação na estrutura cristalina.

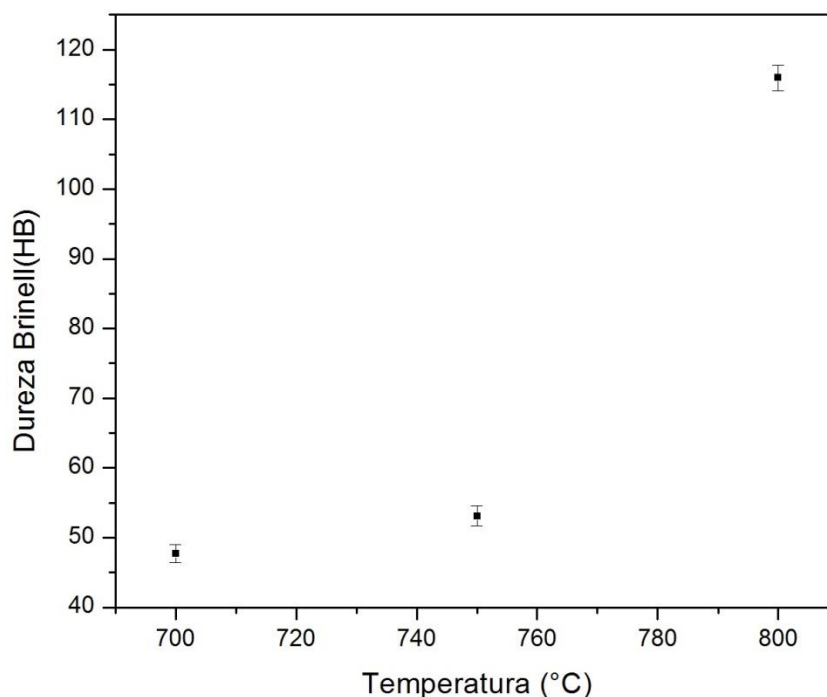
Outro mecanismo que pode explicar o endurecimento da liga com o aumento da temperatura é a formação de solução sólida de Fe-Cu. Por MEV/EDS foi observado alguma interação entre o Fe e o Cu, o que sugere a formação de solução sólida que promove aumento de algumas propriedades mecânicas como resistência a tração e dureza. Também foi observada interação entre o Cu e Nb, que origina os valores mais altos de dureza Brinell.

Tabela 25 - Dureza HB das amostras sinterizadas.

| Temperatura | Dureza Brinell (HB) | Desvio Padrão |
|--------------------|----------------------------|----------------------|
| 700°C | 47,73 | 1,31 |
| 750°C | 53,12 | 1,47 |
| 800°C | 115,99 | 1,84 |

Fonte – Do autor.

Figura 43 - Gráfico de Dureza HB da liga após 10 h de MAE, processada SPS a 700, 750 e 800 °C.



Fonte – Do autor.

5.2.6 Nanodureza Vickers

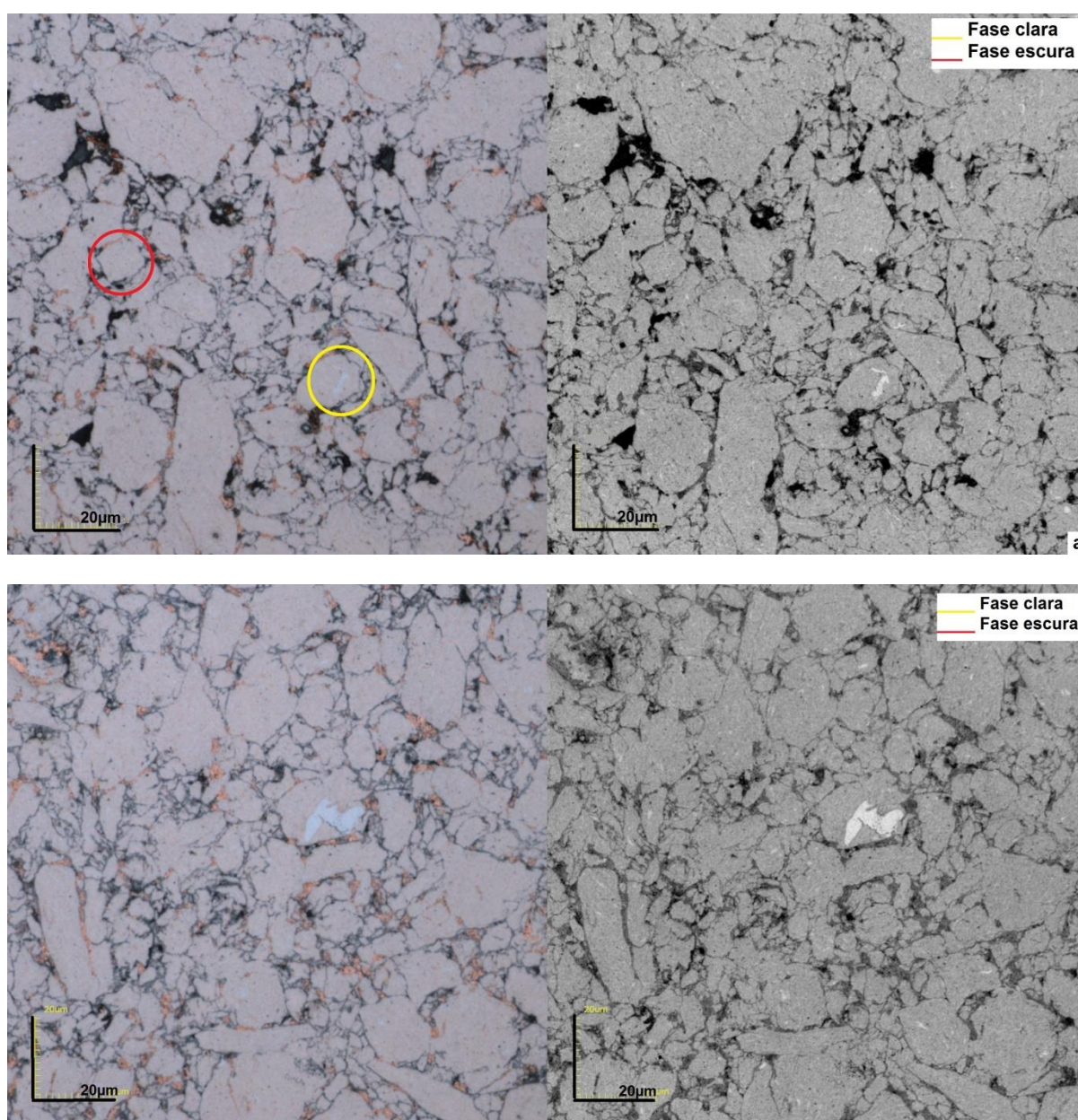
No ensaio de nanodureza se utiliza uma carga dinâmica (P) que aumenta linearmente com o tempo, permitindo acompanhar a penetração do indentedor (h) durante as etapas de carregamento e descarregamento. Assim, é possível avaliar regiões ou microconstituintes específicos da microestrutura.

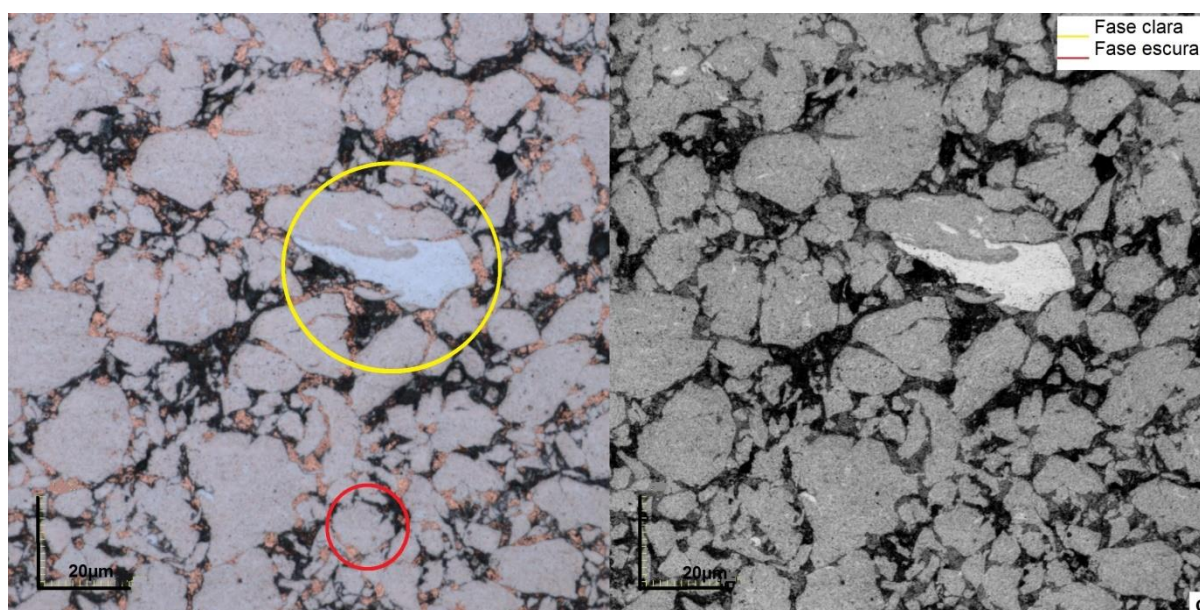
Na Figura 44 é apresentada com destaque a microestrutura onde foi realizada a indentação. A tabela 26 mostra os resultados de Nanodureza Vickers (HV) e o Módulo E (GPa) das amostras sinterizadas por plasma pulsado a 700, 750 e 800 °C. A Figura 45 apresenta a evolução da carga com a profundidade de indentação durante o ensaio de nanodureza das ligas.

O ensaio de nanodureza confirma os resultados encontrados anteriormente para DRX e MEV/EDS. Foram analisadas pela nanoindentação duas regiões da microestrutura, uma fase clara que se apresenta no interior de uma fase mais

escura. A fase de tonalidade mais clara corresponde à fase Laves Fe_2Nb , com dureza média de 489 HV, um intermetálico duro e responsável por conferir maior resistência à penetração à liga estudada. Por consequência essa fase apresenta módulo de elasticidade superior, com média de 120 GPa, sendo mais rígido e mais frágil. A fase escura apresenta dureza média de 58 HV e módulo E na ordem de 52 GPa, sendo uma fase mais dúctil.

Figura 44 - Imagens da microestrutura obtidas por microscopia confocal a laser com aumento de 2136X das amostras sinterizadas a 700 (a), 750 (b) e 800 °C (c).





Fonte – Do autor.

Analisando a Tabela 26, se observa que as amostras apresentam ganho na dureza e no módulo de elasticidade simultaneamente com a temperatura de sinterização. Isso se deve a redução dos poros nas amostras e a eficiência da sinterização por fase líquida do Cu a temperatura de 800 °C.

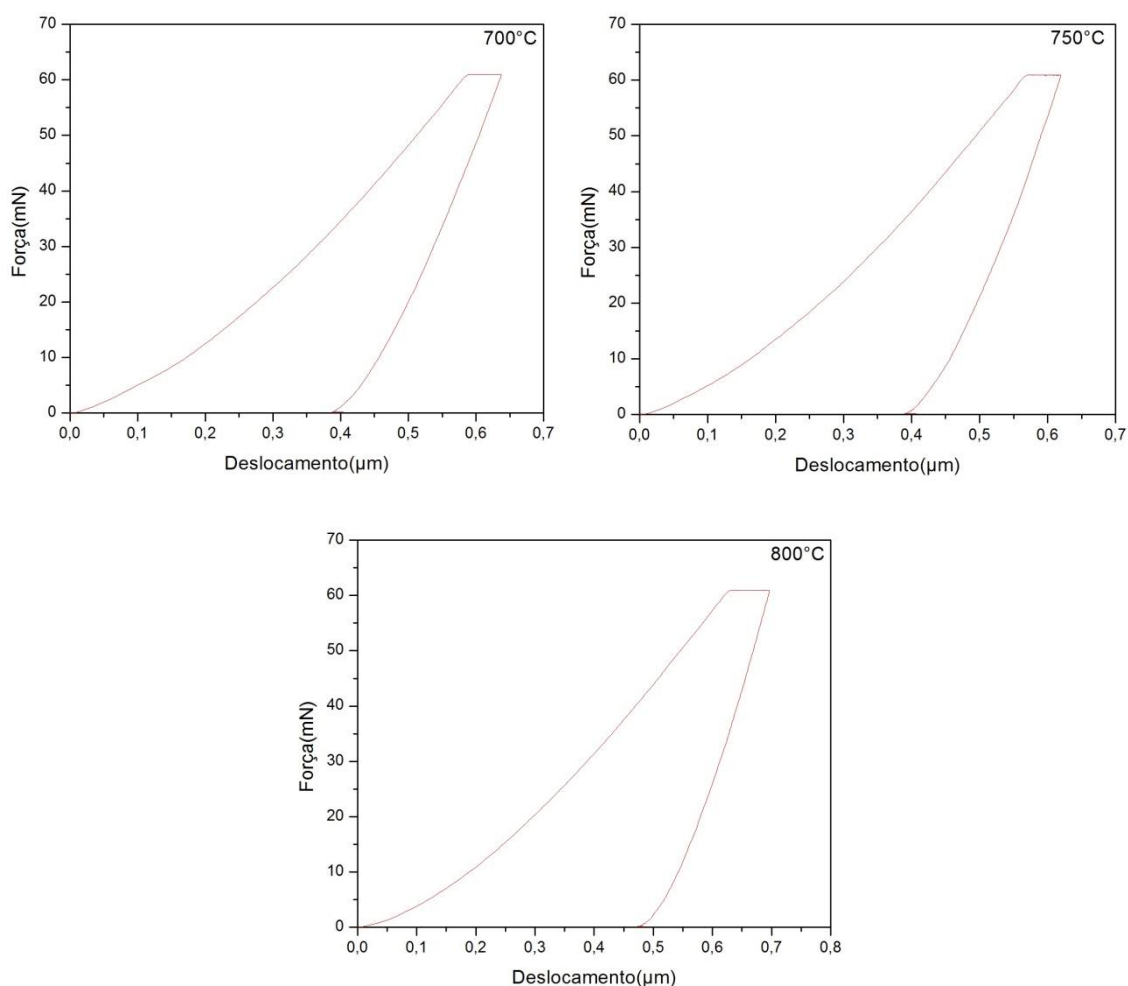
Tabela 26 - Nanodureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade das matrizes metálicas processadas.

| Temperatura | | Nanodureza Vickers (HV) | Módulo E (GPa) |
|-------------|---------------|-------------------------|----------------|
| 700 °C | Região clara | 469,2 | 90,2 |
| | Região escura | 56,3 | 33,7 |
| 750 °C | Região clara | 488,4 | 129,3 |
| | Região escura | 58,6 | 52,7 |
| 800 °C | Região clara | 506,4 | 142,4 |
| | Região escura | 59,3 | 71,5 |

Fonte – Do autor.

Outro destaque está nas rampas de carregamento para suas respectivas temperaturas de sinterização. É possível observar na Figura 45 uma tendência com perfil mais reto que acompanha o aumento da temperatura, isto indica um aumento no módulo E do material elevando sua dureza e, conseqüentemente, sua resistência ao desgaste.

Figura 45 - Gráfico de evolução da carga com a profundidade de indentação da liga sinterizada a 700, 750 e 800 °C.



Fonte – Do autor.

5.2.7 Ensaio de Compressão Axial

As ligas sinterizadas foram submetidas a ensaio de compressão axial a fim de verificar as seguintes propriedades mecânicas: resistência à compressão (MPa) e módulo de elasticidade (GPa). As propriedades mecânicas analisadas são apresentadas na Tabela 1, onde é possível observar um aumento nos módulos de elasticidade com o aumento da temperatura de sinterização, ou seja, se observa claramente um ganho na rigidez na liga.

Tabela 27 - Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas.

| | Resistência a Compressão (MPa) | Módulo de Elasticidade (GPa) |
|--------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 700 °C | 125,6 | 42,8 |
| 750 °C | 133,1 | 45,1 |
| 800 °C | 181,4 | 58,3 |

Fonte – Do autor.

Segundo Oliveira (2010), a liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb prensada a quente a 800 °C, apresentou módulo de elasticidade de 33,26 GPa. Para a liga processada por moagem de alta energia e sinterizada por plasma pulsado na mesma temperatura, o módulo de elasticidade foi da ordem de 58 GPa. Essa melhora nas propriedades se explica pela extensiva formação de solução sólida introduzida pela MAE, que impõe deformações na rede cristalina atuando como barreira para o movimento de discordâncias. A formação de intermetálico no interior do grão também gera campos de deformação na rede restringindo o movimento dos átomos, resultando em um aumento na resistência mecânica da liga.

Outro fator de importância para melhora das propriedades mecânicas é a diminuição no tamanho de partículas introduzido pela MAE. Segundo Callister (2008), os contornos de grãos atuam como barreiras ao movimento de

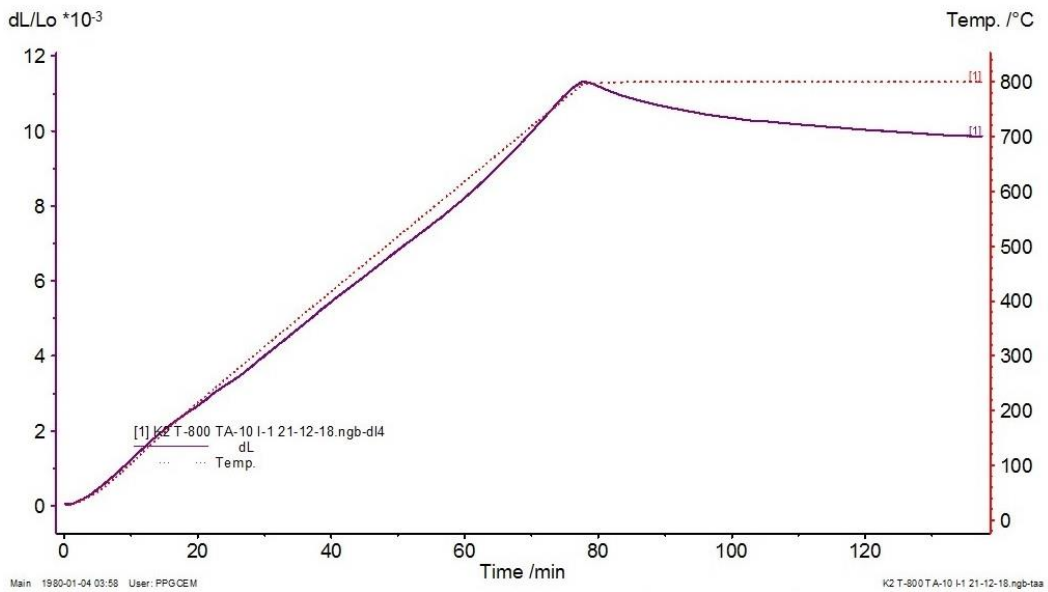
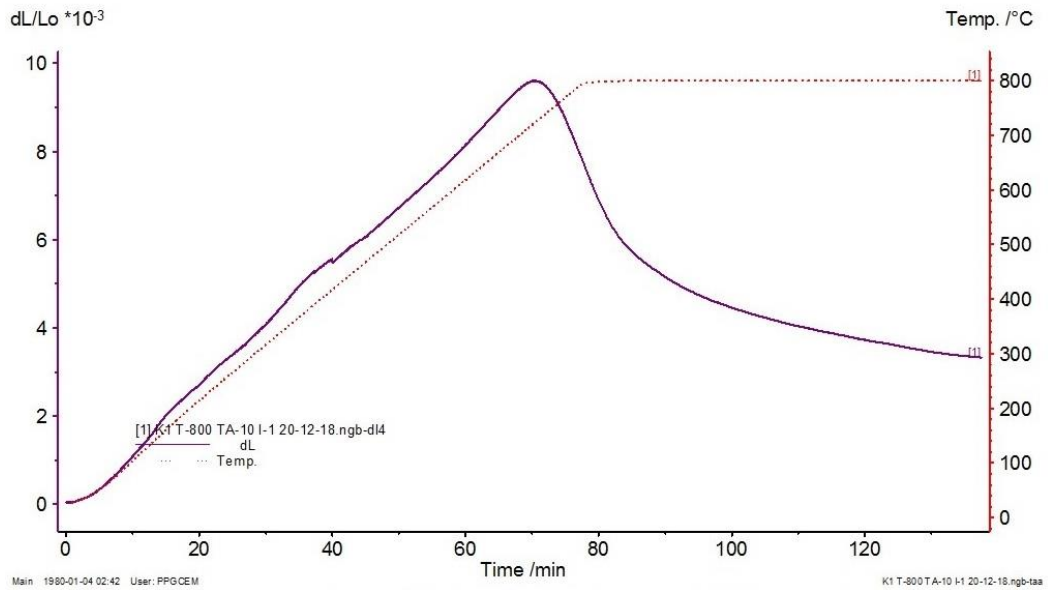
discordâncias devido as diferentes orientações dos grãos. O processamento por MAE é conhecido pelo refinamento da microestrutura o que aumenta o número de contornos de grãos no material, elevando suas propriedades mecânicas.

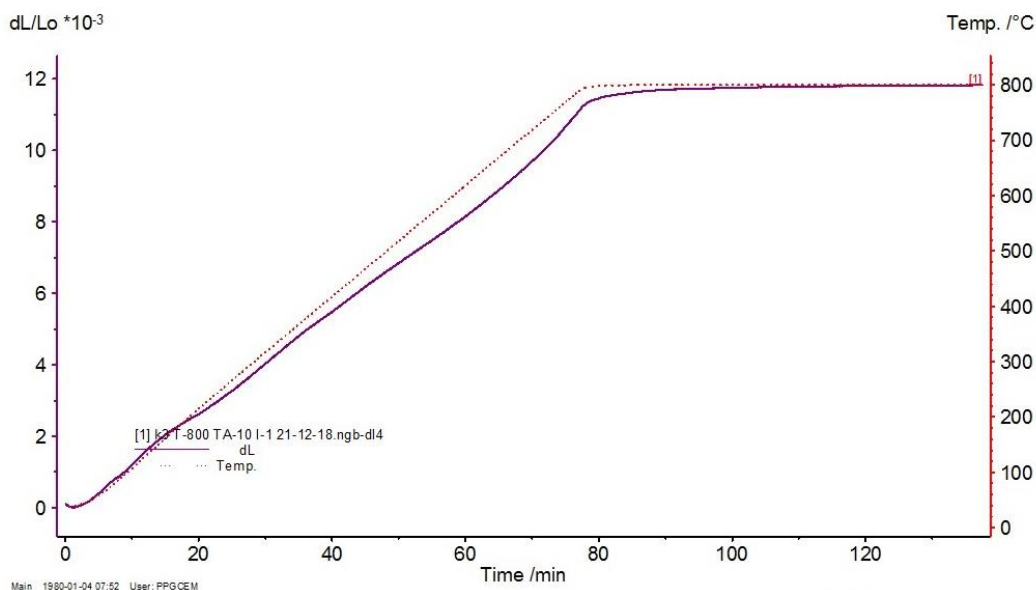
5.2.8 Análise Dilatométrica

A Dilatometria é a técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Para muitos materiais as mudanças dimensionais que ocorrem durante o aquecimento e arrefecimento podem ser usadas para determinar qual a melhor utilização para o material, o tamanho e forma com que pode ser conformado, a compatibilidade com outros materiais, assim como fornecer dados que podem ser usados para estabelecer as condições ótimas de processamento.

A Figura 46 apresenta os gráficos obtidos na análise dilatométrica para as temperaturas de sinterização estudadas. Observou-se que com relação a temperatura de sinterização por plasma pulsado de 700°C, obteve-se uma contração maior para a amostra sinterizada no dilatômetro após atingir 800 °C. Essa contração diminui na amostra de 750 °C e não existe na amostra de 800 °C, que apresenta leve expansão, como mostra a Tabela 28 e Tabela 29. É percebido que com o aumento da temperatura de sinterização por plasma pulsado ocorre uma redução na contração das amostras submetidas à análise dilatométrica. Segundo German (1985), o tempo necessário para que uma completa densificação seja atingida depende de diversos parâmetros de processamento, sendo denominado pela fração volumétrica de fase ligante presente e pela temperatura de sinterização. Quando ocorre densificação incompleta, como ocorreu com as amostras a 700 e 750 °C, a manutenção da temperatura de sinterização por mais tempo melhora as propriedades do sinterizado pela eliminação continuada de poros.

Figura 46 - Curvas Dilatométricas das amostras a 700, 750 e 800°C, respectivamente.





Fonte – Do autor.

Tabela 28 - Contração linear dos sinterizados.

| Temperatura | Contração Linear (dL/L ₀ * 10 ⁻³) |
|-------------|--|
| 700 °C | 5,73 |
| 750 °C | 1,45 |
| 800 °C | -3,25x10 ⁻³ |

Fonte – Do autor.

Tabela 29 - Coeficiente de Expansão Térmica.

| Temperatura | Coeficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) | Faixa de Temperatura |
|-------------|--|----------------------|
| 700 °C | 14,4 | 100-400 °C |
| 750 °C | 14,5 | 100-400 °C |
| 800 °C | 14,3 | 100-400 °C |

Fonte – Do autor.

6 CONCLUSÕES

Esta dissertação atingiu seu objetivo principal, a investigação da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtida MAE por 10 horas e sinterizada por plasma pulsado para futuro uso como matriz ligante empregada em ferramentas de corte diamantadas.

Conclui-se que a liga sinterizada a 800°C apresenta melhores propriedades mecânicas para a aplicação proposta no trabalho.

Como conclusões mais específicas se apontam:

1. Em todas as temperaturas de sinterização foi possível observar formação de solução sólida extensiva devido à ativação mecanoquímica introduzida pela moagem de alta energia.
2. Nas amostras processadas a 800°C a sinterização por fase líquida do Cu foi mais efetiva, com melhor densificação da estrutura e redução no número de poros.
3. As análises de Difração de Raios-X mostrou a presença da fase Laves Fe_2Nb para todas as temperaturas de sinterização, sendo confirmada sua presença no interior dos grãos pela Microscopia Eletrônica de Varredura.
4. O refinamento Rietveld mostrou um aumento de tamanho médio de cristalito com a temperatura de sinterização, assim como a redução da microdeformação de rede introduzida pela MAE.
5. Os valores de dureza e nanodureza confirmaram que a moagem de alta energia, como meio de processamento, é eficiente na melhora das propriedades mecânicas da liga.
6. O ensaio de compressão mostrou um aumento na resistência da matriz metálica obtida por moagem de alta energia e sinterização por plasma pulsado.

7. A análise dilatométrica mostrou a efetividade da sinterização a 800°C que não apresentou contração expressiva pela redução de poros.

7 REFERÊNCIAS

ABIROCHAS. Balanço das exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2018. Brasília, 2019. Disponível em: <http://abirochas.com.br> [acessado em 02 de janeiro de 2018].

ALIZERA J, NIKZAD L, MANSOUR Razavi. TiC-based Cermet Prepared by High-Energy Ball-Milling and Reactive Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 2016.

ARTINI C. et al. Diamond–metal interfaces in cutting tools: a review. *J. Mater. Sci.*, 2012.

BRASIL. *Balanço Mineral Brasileiro*. [on line]. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, Brasília, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> [acessado em 02 de janeiro de 2018].

BENJAMIN, J. S. “Mechanical Alloying”. *Sci. Am.*, Vol. 234, n. 5, pp. 40-48, 1976.

CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. LTC, 5ed. Rio de Janeiro – RJ. 578p, 2008.

CRIVELLO, J.; Nobuki, T.; Kuji, T. Thermal and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed fcc Cu-Fe Supersaturated Solid Solutions. *The Japan Institute of Metals, Materials Transactions*, Vol. 49, n. 3, p. 527-531, 2008.

CULLITY, B.D. and Stock, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral. Brasília, 2014.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Anuário Mineral Brasileiro – Principais substâncias metálicas, 2017. Brasília, 2017.

EL-ESKANDARANY, M. S. Mechanical Alloying. Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. Second edition, p. 5 – 6, 2015.

Environmental Chemistry. *Uses and End Users of Niobium* [on line], 2005. Disponível em: <http://environmentalchemistry.com> [acessado em 02 de janeiro de 2018].

GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, 1985.

GOLDSTEIN, L. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3ª edição, ed. Springer, Nova York, 2007.

GOUPIL, G, et al. Consolidation of mechanically alloyed Cu–Ni–Fe material by spark plasma sintering and evaluation as inert anode for aluminum electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 256–261, 2013.

GUPTA, C.K.; SURI, A.K. Extractive Metallurgy of Niobium. Boca Raton: CRC Press, 1994.

GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, C. F. et al. Longer-lasting Al₂O₃-SiCw-TiC cutting tools obtained by spark plasma sintering. *The American Ceramic Society. Int J Appl Ceram Technol*, n. 14, p. 367–373, 2017.

INOUE, K. Apparatus for electrically sintering discrete bodies. US IP 3,250,892, 10 May 1962.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Comércio Externo da Mineração Brasileira – Janeiro de 2019. Brasília, 2019. Disponível em: <http://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2018/09/comex-jan2019.pdf> . Acesso em: 20 fev. 2019.

JANOT, R., GUÉRARD, D., (2005). “Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries”. Progress in Materials Science. Vol. 50, pp. 1-92, 2005.

KAISER, F. et al. Spark Plasma Sintering of Tungsten Oxides WO_x ($2.50 \leq x \leq 3$): Phase Analysis and Thermoelectric Properties. MDPI Crystals, Basel, Switzerland, v. 7, n. 271, 2017.

KHVAN, A.V.; HALLSTEDT, B. Thermodynamic description of the Fe-Mn-Nb-C system, CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., v. 39, p 62-69, 2012.

KOCH, C. C. “Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology – a comprehensive treatment”. Germany. p. 193-245, 1991.

KONSTANTY, J. S. Applications of powder metallurgy to cutting tools. In: CHANG, I. ZHAO, Y. Advances in powder metallurgy. WP, p. 555-585, 2013.

LAI, M. O., LU, L. “Mechanical Alloying”. Kluwer Acad. Publishers, USA, 1998.

LI, D. et al. *Liquidus Temperatures and Solidification Behavior in the Copper-Niobium System*. *Acta Materialia*. n.11, v.46, p. 3849-3855, 1998.

LI R, et al. Microstructural evolution and sintering kinetics during spark plasma sintering of Fe and Al blended powder, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, p. 1594–1601, 2017.

MIETTINEN J., Thermodynamic description of the Cu-Fe-Sn system at the Cu-Fe side, *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, v. 32, p 500-505, 2008.

OLIVEIRA, H. C. P. Influencia de adições de nióbio no sistema Ferro-Cobre para atuar como matriz ligante em ferramentas diamantadas. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense. UENF, 2010.

OKAMOTO H., Cu-Nb (Copper-Niobium), *J. Phase Equilib.*, v. 12, p 614-615, 1991.

OMORI, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering*. V 287, p. 183 – 188, 2000.

ORRÙ, R. et al. Mechanochemically activated powder as precursors for spark plasma sintering (SPS). *Woodhead Publishing Limited*, 2010.

PARIS S, et al. Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scripta Materialia* 50, 691–696, 2004.

PIECZONKA, T.; KAYSSER, W. A.; PETZOE, G. *Transient liquid phase sintering of Fe-Cu-Ti compacts*. Journal of Materials Processing Technology. 92-93. p.21-24, 1999.

RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. Boca Raton, United States.:ED. CRC Press, p. 388, 2008.

RIETVELD, H.M. – The Rietveld Method. Disponível em: <http://home.planet.nl/~rietv025/>. Acesso em: 20/01/2018(a).

RIETVELD, H.M. – The Rietveld Method. The Early Days: a Retrospective View. Disponível em: . Acesso em: 20/01/2018 (b).

Serviço Geológico do Brasil. Nióbio Brasileiro, (2016). Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html?from_info_index=6

SURYANARAYANA, C. Non-equilibrium processing of materials, Pergamon Press, Oxford. P. 125, 1999.

SURYANARAYANA, C., Al-Aqeeli, N. Mechanically Alloyed nanocomposites. Progress in Materials Science, v.58, p. 383–502, 2013.

SOFFNER, L. T. et al. Consolidation of a Fe-Cu-Nb binder by SPS. Diamante Applicazioni & Tecnologia, 2018.

TAKATA, N. et al. Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe₂Nb Laves phase by Ni in Fe₂NbNi ternary alloys. Intermetallics v. 70, p. 7-16, 2013

TOKITA M. Mechanism of Plasma Sintering. In: 2000 Powder Metallurgy World Congress. Japan, Kyoto. Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, p.729 – 732, 2000.

TURCHANIN, M.A.; Agraval, P.G.; Nikolaenko, I.V. Thermodynamics of Alloys and Phase Equilibria in the Copper-Iron System. Journal of Phase Equilibria, v. 24, n. 4, 2003.

WANG, T.L.; LI, J.H.; TAI, K.P.; LIU, B.X. Formation of amorphous phases in an immiscible Cu–Nb system studied by molecular dynamics simulation and ion beam mixing. ScriptaMaterialia, v.57, p. 157–160, 2007.

ZHANG, Z.; SANDSTRÖN, R.; WANG, L. *Modelling of swelling of Fe-Cu compacts sintered at temperatures above the copper melting point.* Journal of Materials Processing Technology, 152. P. 131-135, 2004.

ZUHAIR A, MUNIR, DAT V. QUACH. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 94, No. 1, 2011.