SÍNTESE DA LIGA 49%Fe-36%Ni-15%Nb POR MECANOSÍNTESE E POSTERIOR SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO PARA USO EM FERRAMENTAS DIAMANTADAS

GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO – 2019

SÍNTESE DA LIGA 49%Fe-36%Ni-15%Nb POR MECANOSÍNTESE E POSTERIOR SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO PARA USO EM FERRAMENTAS DIAMANTADAS

GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO

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

Orientador: Professor, Marcello Filgueira

Campos dos Goytacazes – RJ
Julho – 2019

FICHA CATALOGRÁFICA
UENF - Bibliotecas
Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

A657 Aquino, Gabriel Matos Malafaia de.

Síntese da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb por mecanosintese e posterior sinterização por plasma pulsado para uso em ferramentas diamantadas / Gabriel Matos Malafaia de Aquino. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

114 f. : il.
Bibliografia: 100 - 114.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.
Orientador: Marcello Filgueira.

1. Invar. 2. Sinterização. 3. SPS. 4. Nb. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

SÍNTESE DA LIGA 49%Fe-36%Ni-15%Nb POR MECANOSÍNTESE E POSTERIOR SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO PARA USO EM FERRAMENTAS DIAMANTADAS

GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO

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

Aprovada em 03/07/2019.

Comissão Examinadora:

_____

Prof, João José de Assis Rangel (D.Sc., Eng. Materiais) – IFF/SAEG

_____

Profa, Alessandra Agna Araújo dos Santos (D.Sc., Eng. Materiais) – UENF/LAMAV

_____

Prof, Angelus Giuseppe Pereira da Silva (D.Sc., Eng. Materiais) – UENF/LAMAV

_____

Professor, Marcello Filgueira (D.Sc., Eng. Materiais) – UENF

Orientador

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS iv

LISTA DE TABELAS viii

RESUMO x

ABSTRACT xi

1 – INTRODUÇÃO 1

1.2 – OBJETIVOS 2

1.3 – JUSTIFICATIVAS 3

1.4 – INEDITISMO 4

2 – REVISÃO DA LITERATURA 5

2.1 – FERRAMENTAS DIAMANTADAS 5

2.1.2 – COMPOSIÇÃO e CLASSIFICAÇÃO 6

2.1.3 – MÉTODOS DE FABRICAÇÃO 7

2.1.4 – APLICAÇÕES 9

2.2 – LIGANTES ALTERNATIVOS PARA FERRAMENTAS DIAMANTADAS 11

2.2.1 – LIGAS COMERCIAIS x LIGAS GEMa 14

2.3 – INVAR 17

2.3.1 – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICO (CET) 18

2.3.2 – APLICAÇÕES 21

2.3.3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS 21

2.4 – NIÓBIO 22

2.5 – INTERAÇÕES ENTRE NIÓBIO, FERRO E NÍQUEL 26

2.5.1 – SISTEMA Fe-Ni 26

2.5.2 – SISTEMA Fe-Nb 28

2.5.3 – SISTEMA Ni-Nb 29

2.5.4 – SISTEMA TERNÁRIO Fe-Ni-Nb 32

2.6 – ESTÁGIOS PARA A PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS DIAMANTADAS.....33
2.6.1 –MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....33
2.6.2 – SINTERIZAÇÃO.....34
2.6.2.1 – SINTERIZAÇÃO FASE SÓLIDA.....36
2.6.2.2 – SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA.....38
2.6.2.3 – SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS).....40
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....46
3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS.....46
3.2 – PREPARAÇÃO DAS MISTURAS.....47
3.3 – MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE).....48
3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PROCESSADOS.....49
3.4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....49
3.4.2 – MICROANÁLISE.....49
3.4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....49
3.5 – SEDIGRAFIA (ANÁLISE GRANULOMÉTRICA).....50
3.6 – DETERMINAÇÃO DA MASSA DAS MATRIZES METÁLICAS.....51
3.7 – SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE PULSADA (*Spark Plasma Sintering* - SPS).....52
3.8 – CÁLCULO DA DENSIDADE.....53
3.9 – PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....53
3.10 – ENSAIO DE DUREZA VICKERS (HV).....54
3.11 – ENSAIO DE NANODUREZA VICKERS (HV).....54
3.12 – ENSAIOS DE COMPRESSÃO.....55
3.13 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA A ABRASÃO.....55
3.14 – MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER.....56
3.15 – DILATOMETRIA.....57
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....58
4.1 – MORFOLOGIA.....58

4.2 – MAPAS DE COMPOSIÇÃO E EDS DE LINHA 59
4.3 – ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA 60
4.4 – ANÁLISE DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE RITVELD 61
4.5 – TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO 63
4.6 – ASPECTOS ESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS 64
4.7 – ASPECTOS MICROESTRUTURAIS 66
4.8 – DENSIFICAÇÃO E DUREZA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS 83
4.9 – NANODUREZA VICKERS (HV) 86
4.10 – ENSAIO DE COMPRESSÃO 87
4.11 – ENSAIO DE DILATOMETRIA 89
4.12 – ENSAIO DE ABRASÃO 92
5 – CONCLUSÕES 98
6 – REFERÊNCIAS 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grades de ferramentas soldadas para várias ferramentas diamantadas. ..7
Figura 2 – Alguns exemplos de ferramentas eletrodepositadas. 8
Figura 3 – Ferramentas de metal e componentes de ferramentas impregnadas de diamante.....9
Figura 4 – Algumas aplicações para ferramentas diamantadas. a) serra de fio diamantada estacionária para o dimensionamento de blocos de pedra, b) serra de múltiplas lâminas cortando um bloco de granito, c) serra de quadro, equipada com várias lâminas de diamante, d) talhadeira de diamante de duas lâminas usada para produzir canais mais largos no concreto, e) broca portátil montada para perfurar uma parede de concreto, f) trituração limpa de face de concreto e retificação angular de degraus de concreto, g) seleção de brocas de núcleo para perfuração em pedra, concreto e cerâmica, h) remotamente controlado corte de uma porta em uma estrutura de concreto, i) serra de piso equipada com lâmina de corte a seco.....10
Figura 5 – O CET da liga Ferro-Níquel como função da composição do níquel. Observa-se que o CET é mais baixo, perto de 36% de níquel. 18
Figura 6 – Mudança no comprimento de uma liga Invar típica em diferentes intervalos de temperatura. 19
Figura 7 – Produção mundial de nióbio (a) e recursos e reservas de nióbio no Brasil, Canadá e Estados Unidos, em mil toneladas de Nb (b). 23
Figura 8 – A tendência de certos metais de formar óxidos, sulfetos, carbetos e nitretos, e sua potencial força de precipitação. 24
Figura 9 – Diagrama de fase Fe-Ni: (a) equilíbrio de fase estável; (b) equilíbrios estáveis e metaestáveis a baixa temperatura de acordo com temperatura de Curie (traço-tracejado), continuação metaestável do gap de miscibilidade (linhas tracejadas), limite da região espinodal (linhas pontilhadas). 27
Figura 10 – Diagrama de fases do sistema Fe-Nb. 29
Figura 11 – Diagrama de fases Nb-Ni calculado. 30
Figura 12 – Seção isotérmica do diagrama de fase ternário de Fe-Nb-Ni a 1200 °C. 32

Figura 13 – Mudança na dureza Vickers das fases laves Fe_2Nb com composições estequiométricas e ricas em Fe em função do teor de Ni em solução. A dureza foi medida usando cargas de 0,25 N e 0,49 N. 33
Figura 14 – Esquema que mostra a curva de densificação e os três estágios de sinterização sólida. 36
Figura 15 – Três estágios da sinterização de fase sólida. 37
Figura 16 – Esquema de sinterização de fase líquida. 40
Figura 17 – Representação esquemática da sinterização por plasma. 41
Figura 18 – Corrente pulsada que flui através de partículas de pó. 42
Figura 19 – Comparação entre os métodos SPS e de sinterização convencional. ...42
Figura 20 – Mecanismo básico de formação do pescoço por plasma de faísca. 43
Figura 21 – Mecanismos de transporte de massa que estão envolvidos na sinterização. 44
Figura 22 – Fluxograma experimental utilizado neste trabalho. 47
Figura 23 – Micrografias com 500x de aumento para composição 49%Fe-36%Ni-15%Nb: (a) 20 minutos (mistura convencional), (b) 1 hora, (c) 2 horas e 30 minutos, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas. Onde os círculos representam achatamento, retângulos quebra e losangos microsoldagem a frio. 59
Figura 24 – Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para composição 49%Fe-36%Ni-15%Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos; (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a); (c) mapa de composição do Fe; (d) mapa de composição do Ni; (e) mapa de composição do Nb. 60
Figura 25 – Tamanho médio de partícula com os tempos de moagem para a composição 49%Fe36%Ni15%Nb. 61
Figura 26 – Difratogramas em diferentes tempos de moagem para a composição de 49%Fe36%Ni15%Nb. 62
Figura 27 – Difratograma com refinamento obtido pelo método de Rietveld para a composição de 49%Fe36%Ni15%Nb com 10h de MAE. 63
Figura 28 – Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento do tempo de moagem para 49%Fe36%Ni15%Nb. 64
Figura 29 – Difratogramas de raios-X da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE e sinterizada via SPS. 65

Figura 30 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 700 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x. 67
Figura 31 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 750 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x. 68
Figura 32 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 800 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x. 69
Figura 33 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 71
Figura 34 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 72
Figura 35 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha. 73
Figura 36 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 74
Figura 37 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 75
Figura 38 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha. 76
Figura 39 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 77
Figura 40 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa. 78
Figura 41 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha. 79
Figura 42 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al. 80
Figura 43 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de

composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al. 81
Figura 44 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al. 82
Figura 45 – Gráfico das densidades obtidas para a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem e sinterizada via SPS para as temperaturas de 700, 750 e 800 ºC. 84
Figura 46 – Gráfico da Dureza (HV) da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem versus as temperaturas de sinterização via SPS. 85
Figura 47 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 700 ºC via SPS. 90
Figura 48 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 750 ºC via SPS. 91
Figura 49 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 800 ºC via SPS. 91
Figura 50 – Gráfico da Resistência a Abrasão (RA) x Tempo para as amostras estudadas. 94
Figura 51 – Gráfico do Índice de desgaste linear (IDL) x Tempo para as amostras estudadas. 95
Figura 52 – Gráfico da Rugosidade média (Ra) x Tempo para as amostras estudadas. 96
Figura 53 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 700 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos. 96
Figura 54 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 750 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos. 97
Figura 55 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 800 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligas comerciais com Cobalto. 15
Tabela 2 – Ligas comerciais a base de Níquel. 15
Tabela 3 – Ligas desenvolvidas pelo grupo GEMa. 16
Tabela 4 – Exemplos de coeficientes de expansão térmicos de metais, cerâmicas e polímeros (Callister & Rethwisch, 2012) e variação do coeficiente de expansão térmico da Invar com o aumento da temperatura. 20
Tabela 5 – Propriedades selecionadas do nióbio. 23
Tabela 6 – Ligas baseadas em Nb. 26
Tabela 7 – Especificações do fabricante para os pós de Fe, Ni e Nb. 46
Tabela 8 – Quantidade de material utilizado e a densidade teórica para a matriz estudada. 48
Tabela 9 – Quantidade de massa necessária para a fabricação de cada matriz. 52
Tabela 10 – Tamanho médio de Cristalito (Å), calculado pela equação de Scherrer, em função do tempo de moagem e composição 49%Fe36%Ni15%Nb e microdeformação (%) calculada através da Equação 2. 64
Tabela 11 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 33. 71
Tabela 12 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 34. 72
Tabela 13 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 36. 74
Tabela 14 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 37. 75
Tabela 15 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 39. 77
Tabela 16 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 40. 78
Tabela 17 – Densidade das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este trabalho via SPS. 83
Tabela 18 – Nanodureza Vickers e módulo de elasticidade das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este trabalho via SPS. 86
Tabela 19 – Propriedades mecânicas das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este estudo via SPS. 87
Tabela 20 – Comparativo do CET da liga Invar (Fe-36%Ni) e da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb. 90

Tabela 21 – Índice de desgaste linear (IDL), Resistênia a Abrasão (RA) e Rugosidade média (Ra) das amostras estudadas. 92
Tabela 22 - Resistência a Abrasão (RA) das pérolas diamantadas. 93
Tabela 23 - Intensidade do Desgaste Linear (IDL) das pérolas diamantadas. 94

RESUMO

Ferramentas diamantadas para corte são compósitos feitos por partículas de diamante embebidas em uma matriz metálica, sendo normalmente manufaturados pela metalurgia do pó (MP). A moagem de alta energia (MAE) é uma importante etapa da MP e vem sendo aplicada nas últimas décadas para síntese de várias ligas e compósitos. O presente trabalho teve como objetivo estudar a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb através da MAE avaliando as propriedades dessa matriz após a sinterização via SPS (*Spark Plasma Sintering)*. Para isso, após a moagem dos pós, foram produzidos corpos de prova para as temperaturas de 700º, 750º e 800ºC, com uma pressão de 35 MPa por 3 minutos. As caracterizações dos pós e dos compósitos sinterizados foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a morfologia; difração de Raios-X para avaliação da difusão e formação de solução sólida, medição dos tamanhos de cristalito e micro-deformação; espectrometria por dispersão de energia (EDS) para verificação da difusão; e Sedigrafia para determinamos tamanhos médios e distribuição de tamanho de partículas dos pós especificamente. Os compósitos sinterizados além das caracterizações já descritas, também foram submetidos a ensaios de compressão para obtenção da tensão de escoamento e módulo de elasticidade, este último também obtido através da nanodureza; resistência a abrasão para a avaliação do desgaste; dureza e nanodureza Vickers; coeficiente de expansão térmico (CET) para avaliar a dilatação do material à medida que a temperatura de trabalho aumenta; e densificação. O processo de sinterização à temperatura de 700 ºC, proporcionou melhores resultados globais de dureza e nanodureza (207 e 273 HV, respectivamente), módulo de elasticidade (188 GPa) e tensão de escoamento (1025 MPa), coeficiente de expansão térmico (CET) (1,89 – 14,01 $x10^{-6} K^{-1}$ pra 300 – 800 ºC) e ensaio de abrasão (1,673% de resistência a abrasão e 0,014 mg/m de índice de desgaste linear).

Palavras chave: Invar, Sinterização, SPS, Nb.

ABSTRACT

Diamond cutting tools are composites made of diamond particles embedded in a metal matrix. These composites are usually manufactured by powder metallurgy (PM). The high energy ball milling has been widely used for the synthesis of various alloys and composites, it is a very versatile, economical and capable of producing large quantities of material. The aim of this work was to study the synthesis of the alloy 49%Fe-36%Ni-15%Nb by high-energy grinding for a time of 10 hours and the properties of this matrix after sintering via SPS. For this purpose, samples were subjected to sintering in different temperatures (700, 750 and 800 ºC), for 3 minutes at 35 MPa pressure. The characterization of the powders has been undertaken by scanning electron microscopy (SEM) to obtain the sintered morphology; by X-ray diffraction study (XRD) to diffusion evaluation, solid solution formation, measurement of crystallite size and micro-strain; and by energy dispersive spectroscopy (EDS) to verification of the diffusive process. Moreover, compression tests were performed to obtain the elastic modulus and yield stress. Wear resistance tests and Vickers hardness measurements were also carried out. The sintered composites besides the characterization already described, were also submitted to compression tests to obtain the yield stress and modulus of elasticity, and also tests as abrasion resistance for wear evaluation; Vickers hardness and nanohardness; coefficient of thermal expansion (CET) to evaluate the expansion of the material as the working temperature increases; and densification. The sintering process at 700 ºC provided better overall hardness and nanohardness results (207 and 273 HV, respectively), modulus of elasticity (188 GPa) and yield stress (1025 MPa), coefficient of thermal expansion (CET) (1.89 – 14.01 for 300 – 800 ºC) and abrasion test (1.673% abrasion resistance and 0.014 mg/m linear wear index).

Keywords: Invar, Sintering, SPS, Nb

1 – INTRODUÇÃO

Ferramentas diamantadas para corte de rochas ornamentais são compósitos feitos por partículas de diamante embebidas em uma matriz metálica. Esses compósitos são normalmente manufaturados pela metalurgia do pó (MP) e têm sido amplamente usados na indústria (Zhao and Duan, 2018). O tamanho de partícula é um fator importante nas propriedades que afetam a MP, como a compressibilidade, aumentando assim a densificação e as propriedades dos produtos sinterizados. Nesse sentido, a moagem de alta energia (MAE) vem sendo muito aplicada nas últimas décadas para síntese de várias ligas e compósitos, trata-se de uma técnica muito versátil, econômica e capaz de produzir grandes quantidades de material (*Karasoglu et al.,* 2018).

Uma das técnicas de sinterização que pode ser utilizada para a produção destes compósitos de diamante é a sinterização por plasma (SPS), que consiste em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio dos íons do plasma sobre a superfície (Bordia *et al.,* 2017). Essa técnica proporciona altas taxas de aquecimento, ampla gama de temperatura de sinterização e tempo de sinterização reduzido em comparação a técnicas convencionais, sendo aplicada na produção de ligas para ferramentas diamantadas (Gutiérrez-González *et al.,* 2017; Chang *et al.,* 2017; Bączek *et al.,* 2018).

A escolha da matriz metálica adequada, no processo de fabricação de ferramenta diamantada, é um aspecto desafiador, pois depende da abrasividade do material a ser cortado. Para atender o bom rendimento das ferramentas impregnadas, o metal ligante deve ter uma boa compatibilidade química e mecânica com o diamante, sendo capaz de retê-lo durante o corte (Artini *et al.,* 2011; Konstanty e Tyrala, 2013).

Por muitos anos vem-se utilizando o cobalto como matriz ligante para ferramenta diamantada, uma vez que o mesmo apresenta excelentes propriedades para a aplicação como ligante para reter os cristais de diamantes. Porém, o cobalto se mostra um metal que possui um preço relativamente elevado na sua forma de pó se comparado a outros pós metálicos presentes no mercado nacional, além de ser altamente tóxico em seu beneficiamento (Del Villar *et al.,* 2001; Konstanty, 2005; Oliveira *et al.,* 2007).

A seleção do tipo, forma, tamanho e distribuição dos diamantes são importantes para se alcançar elevada capacidade de corte. Os diamantes utilizados no

processamento de ferramentas diamantadas devem ser de alta qualidade, pois durante a operação de corte, as mesmas estão submetidas a constantes impactos, os quais conduzem ao processo de fadiga. Entretanto, o processo de desgaste da matriz ligante também é fato marcante, já que é responsável pela aderência dos diamantes. (Oliveira *et al.,* 2008).

As Ligas de ferro-níquel (Fe-Ni) com 30 a 40% em massa de Ni possuem coeficientes de expansão térmico (CTE) baixos à temperatura ambiente, sendo assim denominadas "ligas de Invar" (Nagayama *et al.,* 2016). As ligas da Invar são usadas em inúmeras aplicações onde é necessária uma expansão térmica mínima e alta estabilidade dimensional (Zhang *et al.,* 2018). No entanto, as propriedades mecânicas das ligas invar não são suficientes e precisam ser melhoradas, dessa forma torna-se necessária a adição de elementos que confiram tais propriedades.

O Nióbio é considerado um bom refinador de grãos e endurecedor em ligas, melhorando as propriedades mecânicas e a tenacidade das mesmas, além disso, também é resistente à corrosão e a altas temperaturas, sem perder outras propriedades importantes como soldabilidade e conformabilidade. (Schulz *et al.,* 2017). Cerca de 75% da produção mundial de nióbio é usada pela indústria siderúrgica para a produção de uma variedade de ligas metálicas. As maiores reservas mundiais de Nb estão localizadas no Brasil (98,43%) o qual também é o maior produtor mundial de nióbio (90%) (Simandl *et al.,* 2018). Dessa forma optou-se por utilizar este metal como ligante, analisando sua contribuição na adesão metal-diamante e a viabilidade da matriz aglomerante em termos de suas propriedades e custo-efetividade (Schulz *et al.,* 2017).

Este estudo propõe o desenvolvimento da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb como matriz ligante para posterior uso como ferramentas diamantadas.

1.2 – OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa é estudar a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb, como matriz metálica para posterior uso em ferramentas diamantadas. Além disso, avaliar a melhoria das propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga produzida.

São apresentados a seguir alguns objetivos específicos desta proposta:

- Realizar a moagem dos pós de Fe, Ni e Nb em moinho de alta energia (MAE) visando à homogeneização dos elementos por difusão no estado sólido, variando os tempos de moagem;
- Realizar a caracterização microestrutural na composição da liga homogeneizada, pelas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com o espectrômetro por dispersão de energia (EDS) através dos mapas de composição;
- Estudar a influência dos tempos de moagem no tamanho de partícula dos pós homogeneizados;
- Avaliar a formação de soluções sólidas dos pós via difração de raios-X (DRX) e o refinamento de Ritveld, além do tamanho médio de cristalito e a microdeformação;
- Avaliar a influência das temperaturas de sinterização via SPS da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após a moagem de alta energia (MAE), nas propriedades como a variação da densidade, dureza e nanodureza Vickers (HV);
- Estudar a morfologia da matriz ligante obtida das sinterizações, utilizando o MEV com a ajuda do EDS de linha, mapas de composição e análise semi-quantitativa;
- Estudar se houve formação de fases na matriz através da difração de raios-X;
- Através do ensaio de abrasão avaliar se a matriz tem boa resistência ao desgaste;
- Analisar os resultados obtidos de tensão e módulo de elasticidade através do ensaio de compressão;
- Avaliar se o coeficiente de expansão térmico (CET) da liga é próximo ao do diamante, como forma de tentar evitar o seu desprendimento precoce.

1.3 – JUSTIFICATIVAS

O Brasil é um país importador de ferramentas diamantadas, por muitos anos a maioria das ferramentas diamantadas destinadas aos setores de rochas ornamentais e construção civil utiliza o cobalto como matriz metálica para assegurar os cristais de diamantes. Apesar de promover elevada aderência com o diamante, o mesmo é altamente tóxico e pouco disponível no mercado nacional.

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

O estudo da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb, parte da ideia de unir a liga Invar (Fe-36%Ni), pois, apresenta-se promissora para a utilização como matriz para ferramentas diamantadas, devido a sua principal característica de baixo coeficiente de expansão térmico, que se assemelha ao do diamante e o Nb que visa melhorar as características de adesão da interface matriz-diamante, atuando como metal ligante, substituindo o mais utilizado no mercado que é o Co e, deste modo, barateando o custo da ferramenta, além de melhorar as propriedades mecânicas por ser um metal superplástico, refinador de grão e endurecedor de aços especiais, assegurando às ligas alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas extremas.

1.4 – INEDITISMO

A liga proposta para o estudo ainda não foi encontrada na literatura como matriz metálica para ferramentas diamantadas. Algumas considerações que fazem deste trabalho inédito são descritas a seguir:

(1) o sistema Invar apresenta baixo coeficiente de dilatação térmica (que pode influenciar na aderência entre os diamantes com a matriz metálica);

(2) são elementos de baixo custo e amplamente disponíveis no mercado nacional, sendo o Brasil detentor de mais de 98% das reservas de Nb no mundo;

(3) a técnica de moagem de alta energia, por realizar homogeneização dos pós, poderá proporcionar a formação de solução sólida extensiva entre Fe-Ni-Nb.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – FERRAMENTAS DIAMANTADAS

O diamante possui excelentes propriedades, como alta dureza, elevada capacidade de corte e condutividade térmica, baixo atrito e boa resistência ao desgaste (Tang *et al.,* 2018). Devido a todas essas características torna-se um material ideal na fabricação de ferramentas diamantadas, que são definidas como estruturas compostas por grãos de diamante embutidos em uma matriz de ligação para operações de corte, trituração e polimento (Zhang *et al.,* 2017).

Os diamantes podem ser utilizados na forma natural ou sintética, sendo a principal diferença entre estes o grau de impurezas e o formato das partículas. Os grãos naturais possuem menor tenacidade e alto custo, mas excelentes características de ligação. Isso os tornam adequados para certas aplicações (ex: corte de rochas sedimentares e metamórficas). Além disso, são mais resistentes à grafitização do que os sintéticos, podendo suportar temperaturas de sinterização até 1000ºC, enquanto os sintéticos só mantêm temperaturas até 800ºC. Por outro lado, os diamantes sintéticos podem ser projetados e fabricados para satisfazer praticamente todos os requisitos da aplicação, sendo mais utilizados (Konstanty, 2007, Henriques *et al.,* 2017).

Historicamente as ferramentas diamantadas surgiram em 1862, quando um engenheiro suíço J.R Leschot concebeu a ideia de fazer brocas de diamante que logo se destacaram como uma ferramenta prática. Anos depois, em 1885 Felix Fromholt na França desenvolveu as primeiras lâminas de serra circular de diamante para corte de rochas. Após isso, progressos significativos foram realizados nas rotas de fabricação de ferramentas, usando técnicas de metalurgia do pó, resultando no desenvolvimento de lâminas de serra impregnadas de grãos de diamante, que foram colocadas em operação em torno de 1940. Outros desenvolvimentos na tecnologia de fabricação de ferramentas de diamante são atribuídos à invenção de diamantes sintéticos na ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget), uma das principais empresas elétricas da Suécia, em 1953, mas este trabalho foi relatado apenas na década de 80. Em 1955 a General Electric (GE) começou a fabricar diamantes sintéticos em escala industrial (Oliveira *et al.,* 2016). Desde então, ferramentas

diamantadas têm sido cada vez mais utilizadas com um mercado em progressão (Oliveira *et al.,* 2016).

2.1.2 – COMPOSIÇÃO e CLASSIFICAÇÃO

Para cada aplicação específica, a composição química, o tamanho de partícula, a forma e as características de encapsulamento do pó da matriz, bem como tamanho, forma, resistência e estabilidade térmica do diamante utilizado para a fabricação da ferramenta precisam de uma cuidadosa seleção para que a vida útil da ferramenta e o desempenho de corte seja alcançado (Konstanty, 2011; Loginov *et al.,* 2015). A matriz metálica é considerada um agente aglutinante generalizado para a ferramenta de diamante devido a propriedades satisfatórias como boa condutividade térmica, resistência ao desgaste e alta dureza (Oliveira *et al.,* 2007; Guo *et al.,* 2018).

Propriedades de diamante e tamanhos de grão são importantes, mas as propriedades de desgaste da matriz são cruciais para o desempenho da ferramenta (Oliveira *et al.,* 2013). A aderência entre a matriz e o diamante é o que determina as características microestruturais. A impregnação do diamante no metal geralmente mostra uma reação química e mecânica entre a superfície do diamante e a matriz. Assim, a escolha dos metais adequados como ligantes para a alta adesão aos cristais de diamantes é fundamental (Oliveira *et al.,* 2010).

As ferramentas de diamante podem ser usadas na forma de diamante monocristalino (SCD), diamante policristalino (PSD), grão e pós de diamante ligados, abrasivos diamantados, deposição de Vapor de Diamante Químico (CVD) (Gururaja *et al.,* 2013, Konstanty, 2011):

a) diamantes monocristalinos: Podem ser naturais ou sintéticos, no entanto, a utilização de diamante sintético está em ascensão devido à sua melhor qualidade, uniformidade de forma e orientação cristalográfica e melhor desempenho;
b) diamante policristalino (PCD): consiste em pequenas partículas de diamante unidas com a ajuda da fase de ligação metálica ou não metálica;
c) grãos e pós de diamante ligados: a maioria das ferramentas diamantadas é colocada nesta categoria. Os pós e grãos de diamante, sintéticos ou naturais, são colados ao substrato por ligações metálicas ou não metálicas usando diferentes métodos de fabricação;

d) abrasivos diamantados: pós de diamante de tamanho mícron em pasta ou suspensão líquida;
e) diamante CVD: é um diamante sintético produzido pelo uso da Deposição Química de Vapor. O revestimento de ferramentas por CVD pode ser um caminho alternativo para a produção de ferramentas diamantadas, no entanto, algumas melhorias devem ser feitas a fim de tornar esse método eficaz em termos de custo.

2.1.3 – MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

A implementação de diamante em ferramentas é cara e desafiadora. O desafio mais importante é o risco da transformação de diamantes em grafite a altas temperaturas, resultando em muitas restrições durante a fabricação. Assim, encontrar o melhor processo, com baixo custo, e bom desempenho da ferramenta é fundamental. As ferramentas de diamante podem ser fabricadas por processos de soldagem, eletrodeposição e sinterização.

a) Ferramentas Diamantadas Brasadas

Nesse tipo de ferramenta os diamantes formam uma única camada soldada a matriz metálica usando uma fase de enchimento que geralmente consiste de uma liga à base de Cu, Ni ou Ag. Através dessa técnica os grãos de diamantes podem ficar bem distribuídos pela matriz, evitando o desperdício e a segregação dos mesmos. Por outro lado, a liga deve molhar adequadamente o diamante e o ponto de fusão da fase de enchimento deve ser o mais baixo possível para minimizar os danos (Sung & Sung, 2009).

Figura 1 – Grades de ferramentas soldadas para várias ferramentas diamantadas.

Fonte: Sung & Sung (2009).

b) Ferramentas Diamantadas Eletrodepositadas

Na segunda categoria, a formação da camada de diamante começa com a colocação de grãos em contato com um corpo de metal rígido ou flexível, todo o conjunto é então submerso em um eletrólito onde um revestimento de uma matriz de metal adequada é eletrodepositado até que sua espessura seja suficiente para manter uma camada satisfatória. A matriz é principalmente de níquel puro, mas ligas de níquel também podem ser usadas (Konstanty, 2011). A ligação fraca entre o substrato da ferramenta e os diamantes leva a baixas velocidades de corte, acopladas a uma vida útil mais curta, se comparadas a outras ferramentas, além disso o diamante pode ser retirado mais facilmente (Sung & Sung, 2009, Artini *et al.,* 2012).

Figura 2 – Alguns exemplos de ferramentas eletrodepositadas.

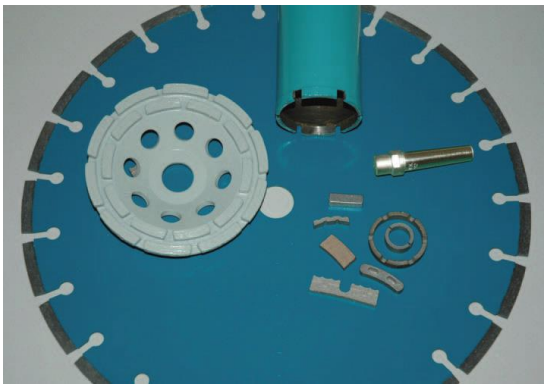
Fonte: Konstanty *et al* (2005).

c) Ferramentas Diamantadas Impregnadas

O maior grupo de ferramentas compreende as sinterizadas, que se referem a compósitos impregnados de diamante em matriz metálica fabricados por técnicas de metalurgia do pó (Artini *et al.,* 2012). O processo de produção de ferramentas de diamante ligadas por metal envolve a mistura de pós metálicos com partículas de diamante, em seguida, sinterização ou prensagem a quente ou a frio das misturas (Wang *et al.,* 2017). O diamante compacto sinterizado é geralmente composto de duas partes: diamante e matriz. O diamante é o elemento cortante e o componente mais básico, e a matriz tem um efeito determinante sobre a efetividade do diamante. A matriz metálica precisa fornecer duas funções básicas, a primeira é apresentar uma taxa de desgaste compatível e comparável àquela do diamante - devido à sua capacidade de auto-afiação, os diamantes usados caem para permitir que novos

diamantes sejam continuamente expostos; e a segunda é apresentar uma boa capacidade de retenção de diamante, a qual determina em grande parte a vida útil e o desempenho de trabalho da ferramenta diamantada (Zhao & Duan, 2018; Konstanty, 2007).

Figura 3 – Ferramentas de metal e componentes de ferramentas impregnadas de diamante.



Fonte: Konstanty *et al* (2005).

2.1.4 – APLICAÇÕES

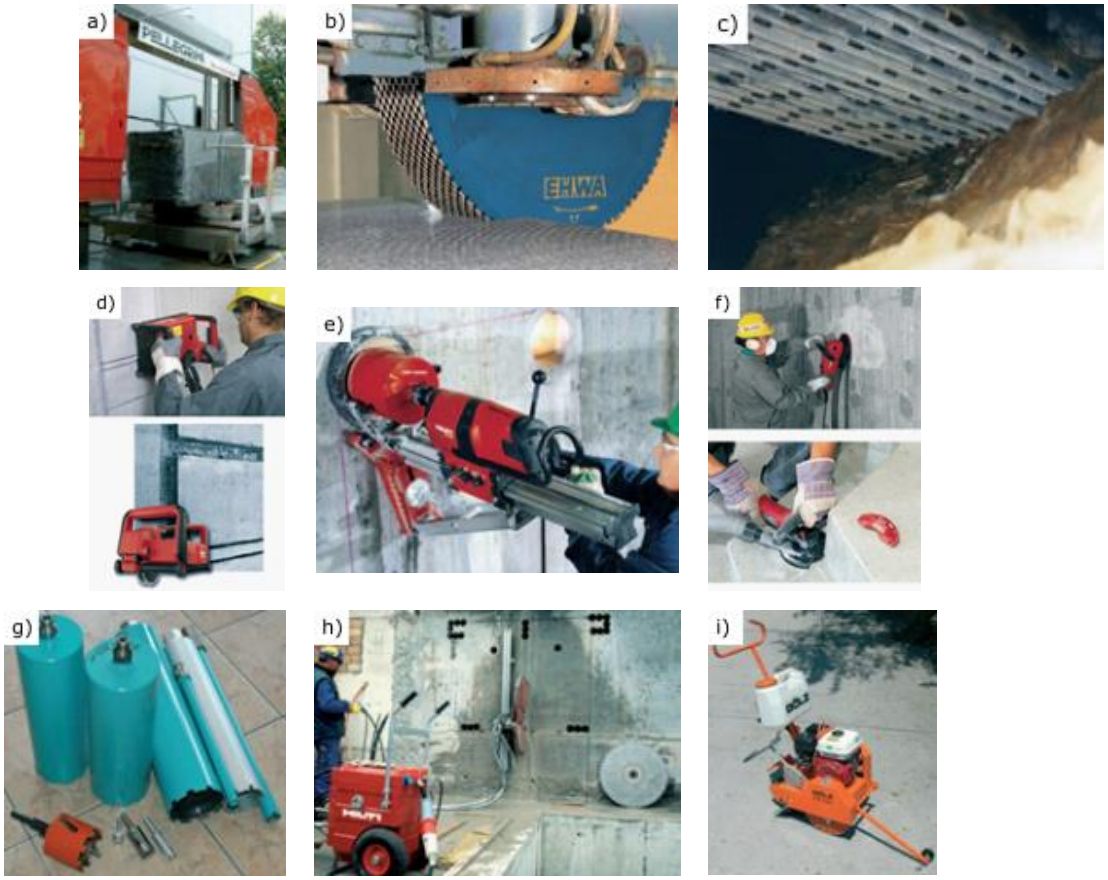
As ferramentas de diamante são amplamente usadas para cortar, esmerilhar, serrar, furar e polir materiais duros, como rochas, concreto, metal duro, vidros, cerâmicas e outros materiais difíceis de processar (Zhao, & Duan, 2018; Artini, 2012; Oliveira *et al.,* 2007). Essas ferramentas são utilizadas em diversas áreas da indústria, como construção civil, exploração geológica (petróleo e gás), aeroespacial, medicina, entre outras (Zhang *et al.,* 2017).

Os pós de diamantes têm sido usados como grãos abrasivos para fabricação de vários tipos de ferramentas (Borowiecka-Jamrożek *et al.,* 2018). Por exemplo, grandes cristais individuais em compactos metálicos sinterizados são amplamente usados para corte, como ferramentas de ponta única, brocas e fresas de topo, e em ferramentas resistentes ao desgaste, como: estiletes, bicos e discos. Além disso, podem ser utilizados em ferramentas de corte de alta precisão empregadas no processamento de peças eletrônicas e lentes ópticas, ou no processamento de resinas e plásticos. Por outro lado, o diamante policristalino, feito pela sinterização de pó de diamante com materiais aglutinantes, é amplamente utilizado como ferramentas de corte para uso no torneamento ou fresamento de metais não-ferrosos, sendo usado

em uma ampla gama de indústrias, incluindo as indústrias automotiva e aeronáutica (Sumiya *et al.,* 2012).

Antigamente, as ferramentas de diamante eram limitadas apenas a usinagem macia e dúctil de materiais não ferrosos fáceis de cortar, como alumínio e cobre. Hoje em dia, essas ferramentas têm sido extensivamente aplicadas, inclusive na usinagem de alta precisão, sendo capaz de cortar materiais difíceis como sílica e aço (Zhang *et al.,* 2017).

Figura 4 – Algumas aplicações para ferramentas diamantadas. a) serra de fio diamantada estacionária para o dimensionamento de blocos de pedra, b) serra de múltiplas lâminas cortando um bloco de granito, c) serra de quadro, equipada com várias lâminas de diamante, d) talhadeira de diamante de duas lâminas usada para produzir canais mais largos no concreto, e) broca portátil montada para perfurar uma parede de concreto, f) trituração limpa de face de concreto e retificação angular de degraus de concreto, g) seleção de brocas de núcleo para perfuração em pedra, concreto e cerâmica, h) remotamente controlado corte de uma porta em uma estrutura de concreto, i) serra de piso equipada com lâmina de corte a seco.



Fonte: Konstanty *et al* (2005).

2.2 – LIGANTES ALTERNATIVOS PARA FERRAMENTAS DIAMANTADAS

A escolha da matriz de metal adequada para cada aplicação depende de vários fatores, como a escolha dos ligantes, a técnica de sinterização e propriedades mecânicas e físicas adequadas. Devido às condições operacionais complexas em que as ferramentas diamantadas são expostas, matrizes de metal de diferentes composições são comumente usadas (Oliveira *et al.,* 2018)

Os metais e as ligas são geralmente produzidos e moldados em massa, mas também podem ser intimamente combinados com outro material que serve para melhorar o desempenho dos mesmos, o material resultante é um composto de matriz metálica. Esta classe de compósitos engloba muitos materiais diferentes que podem ser distinguidos de acordo com o seu metal base (ex: Al, Cu, Ti); de acordo com a fase de reforço (ex: fibras, partículas, capilares); ou de acordo com o seu processo de fabricação (ex: metalurgia do pó) (Mortensen & Llorca, 2010)

Para a fabricação de ferramentas diamantadas sinterizadas as matrizes são geralmente baseadas em elementos como Fe, Cu, W, Co ou Ni, ou suas ligas. Os aditivos de liga típicos são o C (como grafite), P, Ti, Mo, Sn, Cr ou Nb, com abrasivos secundários como WC ou WC-Co. Uma ampla gama de resistência ao desgaste e, portanto, aplicações de ferramentas, podem ser obtidas através de combinações desses constituintes da matriz, juntamente com a modificação do processo de fabricação (Hakami *et al.,* 2017).

a) Matrizes baseadas em Ferro (Fe)

As ligas a base de Fe são consideradas as melhores candidatas a ferramentas diamantadas, devido ao seu baixo custo, não toxicidade e boa disponibilidade no mercado (Chang *et al.,* 2018; Oliveira *et al.,* 2012). Entretanto, o Fe puro sinterizado apresenta um valor de baixa dureza e uma baixa resistência ao desgaste que resulta em uma vida útil curta das ferramentas, por consequência do descompasso entre a retirada de partículas de diamante e a abrasão da matriz metálica. Portanto, a adição de outros metais nas ligas de Fe fornece melhores propriedades mecânicas, necessárias para a usinagem de materiais mais difíceis (Hsieh & Lin, 2001; Artini *et al.,* 2012). Alguns estudos relatam que a adição de partículas cerâmicas (Al_2O_3, SiO_2, TiC, TiB_2, WC, SiC, entre outros) na matriz metálica é um método eficiente para

melhorar suas propriedades mecânicas, especialmente a resistência ao desgaste (Chang *et al.,* 2017).

Diamantes revestidos para essas ligas são recomendados devido à alta agressividade do ferro em relação ao diamante à alta temperatura de sinterização (Cabral & Filgueira, 2010). As ligas de Fe-Cu podem ser escolhidas para aplicações menos severas, como o corte de mármore (Oliveira *et al.,* 2007).

b) Matrizes baseadas em Cobalto (Co)

As ligas à base de cobalto foram usadas por muitos anos por causa de sua boa ductilidade, compatibilidade química com diamante e taxa de desgaste correspondente. Atualmente, no entanto, a pesquisa é direcionada à redução ou mesmo à eliminação do cobalto por causa de sua toxicidade e instabilidade econômica (Oliveira *et al.,* 2018; Borowiecka-Jamrożek *et al.,* 2018; Konstanty & Romanski, 2012). Ao longo dos anos, algumas ligas com conteúdo de Co reduzido foram desenvolvidas e comercializadas por fornecedores conhecidos de metal em pó (exemplos de algumas marcas registradas são: Cobalite® HDR, Cobalite® CNF, Keen® e NEXT®) (Oliveira *et al.,* 2010; Oliveira *et al.,* 2013). Vários trabalhos têm desenvolvidos ligas com baixos teores de Co (Borowiecka-Jamrożek *et al.,* 2018, Barbosa *et al.,* 2010; Anjinho *et al.,* 2010).

A interação Co/diamante tem sido estudada para detectar o mecanismo de grafitização e formação de carboneto. Para algumas aplicações, como lâminas, os carbonetos cimentados podem substituir os compactos de diamante por sua boa capacidade de trabalho e dureza. Eles podem ser usados como matrizes de diamante (Berger *et al.,* 2010, Tao *et al.,* 2017) e, se preparados por sinterização em fase líquida, eles exigem um revestimento de SiC para diamantes para protegê-los da grafitização causada pelo ataque da ligação fundida. Os diamantes embutidos em carbonetos cimentados apresentam boa aderência com o compósito devido à presença de Co (Artini *et al.,* 2012).

c) Matrizes baseadas em Cobre (Cu)

O Cu é um elemento que não mostra qualquer tendência a reagir com C ou a formar compostos estáveis com esse elemento, dessa forma, os grãos de diamante

embutidos em uma matriz de Cu sinterizada parecem intactos pela liga e pela adesão diamante/matriz (Xiao, 2016). As ligas de Cu apresentam baixo ponto de fusão (quando comparadas com Co e Fe). A baixa dureza é uma desvantagem, dessa forma, a adição de outros metais pode tornar a liga à base de Cu adequada para a produção de ferramentas diamantadas (Henriques *et al.,* 2017). A adição de níquel formando uma liga de Cu-Ni contribui com propriedades mecânicas melhoradas em relação ao Cu puro. Da mesma forma, as ligas Cu-Sn mostram uma dureza muito maior do que Cu, mas novamente uma retenção de grão fraca (Artini *et al.,* 2012).

d) Matrizes baseadas em Titânio (Ti)

As ligas à base de titânio não são matrizes comuns para ferramentas de diamante, por outro lado, como já foi mencionado, o Ti é um formador de carboneto e sua presença garante uma boa aderência diamante/matriz, entretanto devido à suavidade desse elemento, torna-se necessário outro metal que contribua no aprimoramento das propriedades de dureza. Além disso, o titânio tem um baixo coeficiente de expansão térmica, portanto, a sinterização sem pressão pode ser aplicada. Em adição, o baixo módulo de elasticidade e a resistência ao desgaste do Ti também podem ser vantajosos (Spriano *et al.,* 2005).

e) Matrizes baseadas em Tungstênio (W)

O metal de tungstênio pode ser combinado com outros metais para aumentar sua resistência e resistência ao desgaste e à corrosão, por isso é muito utilizado em ligas de aços. Muitas ligas usadas em ferramentas de corte e usinagem como lâminas de serra - contêm cerca de 18% de tungstênio. De acordo com a escala de dureza de Moh (uma medida da habilidade de um material para arranhar outro), o carboneto de tungstênio tem uma dureza de 9.5, apenas ligeiramente inferior ao diamante. Por esta razão, este composto duro é muito utilizado nas indústrias de usinagem e corte. O resultado são materiais que podem operar em condições de alta temperatura e estresse, como em brocas, fresas e outras diversas ferramentas. O Tungsténio é frequentemente usado como um aditivo para o tântalo (max. 10% W) e de nióbio (max. 15% W) para melhorar a resistência a alta temperatura e a resistência à fluência (Lassner, 1999).

f) Matrizes baseadas em Níquel (Ni)

O níquel é um dos metais mais versáteis e importantes na indústria pelo fato de possuir ductilidade acompanhada de estrutura cúbica de face centrada (CFC) sendo capaz de solubilizar uma grande quantidade de elementos de microestrutura austenítica (CFC) por solução sólida. As características físico-químicas do níquel fornecem propriedades muito importantes para ligas em variadas aplicações, como resistência a quente, devido ao seu alto ponto de fusão, resistência a corrosão, devido a sua alta dureza e tenacidade, reduzida variação dimensional, dada por seu modulo de elasticidade de 204GPa e elevada resistência elétrica eletronegatividade baixa, que garante um grande aquecimento durante a condução elétrica (Davis, 2000).

A solubilidade sólida completa existe entre níquel e cobre. Por outro lado, possui uma ampla faixa de solubilidade entre ferro, cromo e níquel, possibilitando muitas combinações de ligas. Sua alta versatilidade, combinada com sua excelente resistência a calor e corrosão, levou à sua utilização em uma ampla variedade de aplicações; tais como turbinas a gás de aeronaves, turbinas a vapor em usinas de energia e seu uso extensivo nos mercados de energia e energia nuclear (Davis,2000).

2.2.1 – LIGAS COMERCIAIS x LIGAS GEMa

Diversas ligas comerciais utilizadas na indústria de fabricação de ferramentas diamantadas contém o cobalto na sua composição (Tabela 1), isso ocorre principalmente pela sua enorme afinidade com o diamante, mas há algumas desvantagens nesse elemento, como por exemplo, seu alto custo e toxidade. Diante disso o estudo de novas ligas se torna imprescindível para o setor de ferramentas de corte.

Tabela 1 – Ligas comerciais com Cobalto.

	Composição química (em peso %)							
Nome	Fe	Cu	Co	Outros	Temperatura Recomendada de sinterização (ºC)	Tamanho (µm)	Aditivos recomendados para melhorar o desempenho	Comentários
Cobalite 601	70	20	10	-	775	~ 4,9		
Cobalite HDR	66	7	27	-	800-850	6-7	20% de Fe, 20% de Bronze, 20 de Cu	Alta retenção do diamante
Cobalite CNF	68	26	-	Sn-3, W-2 – Y_2O_3-0,6	800-900	~ 2		
Next 100	26	50	24	-	850	0,8-1.5		Geralmente recomendado para lâmina superior a 500mm. Grau disponível de proteção contra oxidação
Next 200	15	62	23	-	725	0,8-1.5		Capacidade de corte livre excepcional. Geralmente recomendada para lâmina inferior a 500mm
Next 300	72	3	25	-	825	~ 4	20 % de Fe, 20% WC	Baixo teor de cobre. Projetado para soldagem a laser (suporte). Alta ductibilidade e alta resistência ao torque
Next 900	80	20	-	-	850	~ 3		Excelente combinação com aditivos tradicionais. Bons desempenhos obtidos para polimento de pedra

Fonte: Umicore (2019).

Tabela 2 – Ligas comerciais a base de Níquel.

Liga	Comentários
Niquel 200 e Niquel 201	Resistência a corrosão
Duraniquel 301	Endurecimento por precipitação de Ni3(AlTi) e maior resistência mecânica.
Ni-Cu (Al,Fe,Ti) (Monel)	Endurecimento por envelhecimento, maior resistência e dureza e maior resistência a corrosão.
Ni-Mo (Hastelloy B2)	Resistência a corrosão.
Ni-Cr-Fe (Inconel 600, Incoloy 800)	Resistência a temperaturas elevadas
Ni-Cr-Mo (Hastelloy C-276, Hastelloy C-22, Inconel 625)	Resistentes a corrosão alveolar

Fonte: Azevedo (2018).

Além das ligas citadas na Tabela 1 pode-se citar outros exemplos de ligas comerciais sem cobalto baseadas em Ni como apresentado na Tabela 2.

Com o intuito de descobrir novas possibilidades de matrizes para ferramentas diamantadas, tendo em vista a sua enorme demanda de mercado além de vários problemas detectados durante os anos, como por exemplo, resistência a fadiga e desprendimento precoce do diamante, alguns dos objetivos desta pesquisa.

O grupo de pesquisa GEMa (Group for especial Materials/Grupo de estudos para Materiais Especiais) tem contribuído muito dentro do cenário nacional no desenvolvimento de ligantes alternativos nas últimas duas décadas. Um dos objetivos do grupo é a produção de materiais para aderir cristais de diamante em ferramentas diamantadas de corte, de modo que o desempenho e a vida útil das ferramentas aumentem. Dentro dos materiais desenvolvidos pode-se citar algumas ligas desenvolvidas (Tabela 3).

Tabela 3 – Ligas desenvolvidas pelo grupo GEMa.

Liga	**Referência**
Cu15%Nb	Filgueira *et al.,* 2001
Fe-20Cu-1SiC	Oliveira *et al.,* 2007
Fe-60Cu-20Co	Barbosa *et al.,* 2010
10 wt% Co, WC-10 wt% Ti, WC-9 wt% Ti-1 wt% Co	Lamin *et al.,* 2010
25.2%Fe-49.5%Cu-24.1%Co	Oliveira *et al.,* 2011
Cu-25%wtFe-25%wtCo	Oliveira *et al.,* 2011
25%Fe-50%Cu-25%Nb	Santos, 2014
cBN-WC- Nb com 10, 20 e 30% de Ni,	Oliveira *et al.,* 2016
WC–10 wt% Co	Mashhadikarimi *et al.,* 2017
90% Nb e 10% Ni, com adições C de (0,25 – 0,50 – 1,00) % em peso	Correa, 2018
28,34%Fe-56,66%Cu-15%Nb 25%Fe-50%Cu-25%Nb 21,67%Fe-43,33%Cu-35%Nb 18,34%Fe-36,66%Cu-45%Nb	Oliveira *et al.,* 2018
25%Fe-50%Cu-25%Nb	Soffner *et al.,* 2018
Nb-15%pCu	Lima, 2019

Fonte: Autor.

Nesse contexto, o estudo dessas ligas aponta a importância do uso do Nb como um metal para substituir o uso do Co, levando em consideração as excelentes propriedades mecânicas desse elemento e o custo-benefício devido sua grande disponibilidade no Brasil.

2.3 – INVAR

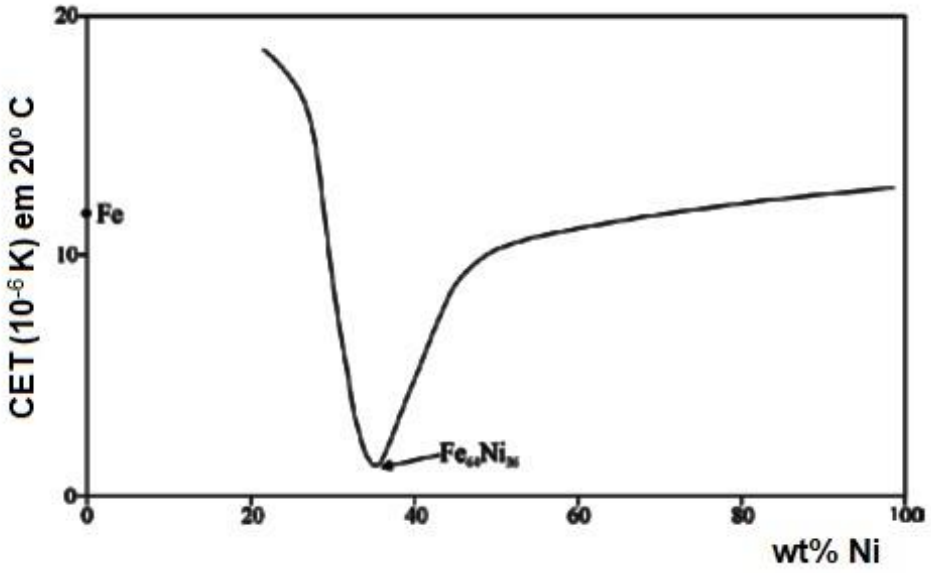
Em 1896 em Paris, o suíço Charles Edouard Guillaume descobriu a liga aleatória *CFC Fe65Ni35*. Em busca de um metal de baixa expansão, Guillaume observou que o coeficiente de expansão térmico (CET) de ferro-níquel era extremamente baixo quando sua composição consistiu em 36% de níquel e 64% de ferro (Schilfgaarde *et al.,* 1999; Guillame, 1933). Durante o processo, Guillaume, empregado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas, buscava um material econômico para barras de referência de comprimento perfeitamente definido que poderiam ser usadas como padrão em todo o mundo assim experimentou conteúdos de níquel de 30% a 60%. Guillaume publicou um gráfico semelhante à Figura 5, visualizando o comportamento exclusivo de expansão térmica de uma liga "efeito Invar”. Por seu trabalho no sistema de ferro-níquel e a descoberta de Invar, Guillaume recebeu um prêmio Nobel de Física no início do século XX, sendo o primeiro e único cientista da história a ser tão honrado por uma conquista metalúrgica (Gibb, 2006; Si & Choi, 2018).

O fato de que o efeito Invar está de alguma forma relacionado com o magnetismo foi primariamente compreendido por Guillaume que iniciou uma descrição das propriedades magnéticas, chamando-as de temperaturas de transição magnética das ligas de Fe-Ni, embora naquele momento, não havia uma teoria sensata do magnetismo em sólidos. Somente em 1963, Weiss tornou essa conexão clara em seu bem conhecido modelo de 2 estados gama (γ) (Weiss, 1963), argumentando que a expansão usual da rede térmica devido à “anarmonicidade da rede” foi compensada nas ligas de Fe-Ni por uma transição "eletrônica" (Ruban, 2017).

O estudo de tal liga atraiu o interesse intensivo para pesquisadores neste campo. Visto que a liga era invariante até certo intervalo de temperatura, foi nomeado como "Ligas Invar” (Ahmad *et al.,* 2016). A palavra Invar é capitalizada porque é um nome comercial de uma empresa francesa chamada ImphyAlloys. Esta empresa é originária de uma pequena cidade perto de Nevers, na França, onde a liga foi

inicialmente industrializada após sua invenção. O nome genérico de Invar® é Fe36%Ni, contudo são denominadas ligas tipo Invar, às ligas de ferro com percentual de níquel entre 30% a 40% em peso (Nagayama *et al.,* 2017).

Figura 5 – O CET da liga Ferro-Níquel como função da composição do níquel. Observa-se que o CET é mais baixo, perto de 36% de níquel.



Fonte: Adaptado de Saito (1978).

Todas as ligas da família Invar são ligas de ferro-níquel ou de ferro-níquel-cobalto (Co) e exibem uma estrutura CFC (cúbica de face centrada) cujos membros mais conhecidos são provavelmente Invar, Superinvar e Kovar (Khanna *et al.,* 2017):

- **Invar**: composto de 64% de Fe (ferro), 36% de Ni (níquel) - também conhecido como Invar 36 ou Fe36%Ni
- **SuperInvar**: composto por 63% de Fe, 32% de Ni, 5% Co.
- **Kovar**: composto de 54% de Fe, 29% de Ni, 17% de Co.

2.3.1 – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICO (CET)

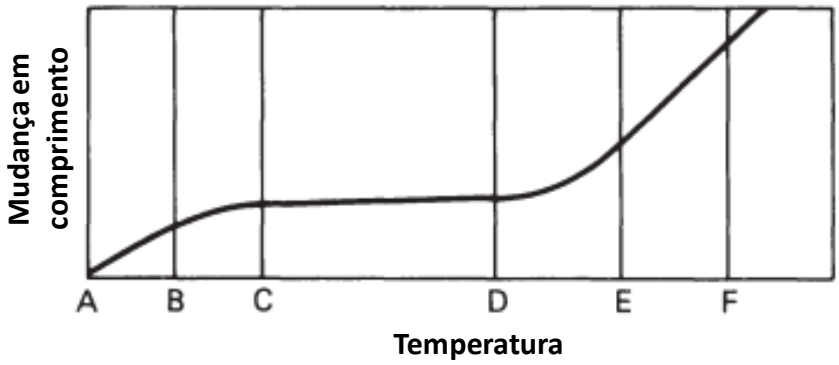
O CET é um importante parâmetro de material físico. Por exemplo, a incompatibilidade de CET entre vários materiais pode causar tensão térmica em dispositivos. Esse parâmetro é geralmente medido utilizando instrumentos de análise dilatométrica. O CET de cerâmica, vidro, metais, compósitos, grafite, minerais ou

polímeros, entre outros, são determinados medindo diretamente as mudanças dimensionais dos materiais com a variação da temperatura (Lin *et al.,* 2014).

O Fe e Ni possuem CETs de 12 e 13 ppm/ºC, respectivamente, em temperaturas próximas a ambiente (Callister & Rethwisch, 2012). A liga Invar Fe-36%Ni exibe o CET mais baixo do sistema de ligas Fe-Ni (aproximadamente 1 ppm/ºC) (Tabela 4) (Nagayama *et al.,* 2017). Assim, é considerada como suporte metálico potencial para juntar componentes de diversos materiais. No entanto, o CET da liga Invar aumenta significativamente durante o processo de aquecimento (Tabela 4) (Wang *et al.,* 2016).

De fato, a Invar e as liga de ferro-níquel binárias relacionadas têm baixos coeficientes de expansão em apenas uma faixa de temperatura bastante estreita (Figura 6). Em baixas temperaturas na região de A a B, o coeficiente de expansão é alto. No intervalo entre B e C, o coeficiente diminui, atingindo um mínimo na região de C para D. Com o aumento da temperatura, o coeficiente começa novamente a aumentar de D para E, e depois (de E para F), a curva de expansão segue uma tendência semelhante à do níquel ou ferro de que a liga é composta. A expansividade mínima prevalece apenas no intervalo de C a D. Na região entre D e E, o coeficiente está mudando rapidamente para um valor maior. Os limites de temperatura para uma liga Fe-36%Ni são de 162 a 271ºC, essas temperaturas correspondem às perdas iniciais e finais do magnetismo no material (isto é, a temperatura Curie). A inclinação da curva entre C e D é, então, uma medida do coeficiente de expansão em uma faixa de temperatura limitada (Davis, 2000).

Figura 6 – Mudança no comprimento de uma liga Invar típica em diferentes intervalos de temperatura.



Fonte: Davis (2000)

Os CETs da Invar e da Super Invar estão bem abaixo dos CETs dos metais e aços mais utilizados (Tabela 4). Do ponto de vista atômico, a expansão térmica é refletida pelo aumento da distância média entre os átomos. A maior energia de ligação atômica no material produzirá um CET mais baixo; portanto, a cerâmica com ligação interatômica relativamente forte possui CETs menores do que os polímeros e metais. O baixo coeficiente de expansão da sílica fundida pode ser explicado por uma baixa densidade de empacotamento atômico, de modo que a expansão interatômica produz mudanças dimensionais macroscópicas relativamente pequenas (Gibb, 2006). A liga Invar pode sofrer processos de expansão com o tempo, mesmo em temperatura constante. Seu crescimento ao longo do tempo depende de muitos fatores, os mais importantes são: tempo desde a usinagem final, conteúdo de carbono, tratamento térmico e temperatura ambiente (Steele *et al.,* 1992).

Tabela 4 – Exemplos de coeficientes de expansão térmicos de metais, cerâmicas e polímeros (Callister & Rethwisch, 2012) e variação do coeficiente de expansão térmico da Invar com o aumento da temperatura.

Material	**CET ($x10^{-6}$ K^{-1})**
Metais	
Alumínio	23,6
Cobre	17,0
Ouro	14,2
Ferro	11,8
Niquel	13,3
Prata	19,7
Tungstênio	4,5
aço 1025	12,0
açoinoxdável 316	16,0
Latão	20,0
Kovar	5,1
Invar	0,5 a 2
Super Invar	0,3 a 1,0
Cerâmicas	
Sílicafundida	0,4
Vidro BK7	7,1
VidroBorosilicato	3,3
Polímeros (plásticos)	~100-200

Invar	**CET ($x10^{-6}$ K^{-1})**
25 °C a 100° C	1,18
25 °C a 200° C	1,72
25 °C a 300° C	4,92
25 °C a 350° C	6,60
25 °C a 400° C	7,82
25 °C a 450° C	8,82
25 °C a 500° C	9,72
25 °C a 600° C	11,35
25 °C a 700° C	12,70
25 °C a 800° C	13,45
25 °C a 900° C	13,85

Fonte: Gibb (2006)

2.3.2 – APLICAÇÕES

As ligas Invar são usadas em aplicações onde a estabilidade dimensional é necessária sob condições variáveis de temperatura e carga (Oh *et al.,* 2015, Lin *et al.,* 2014; Nagayama *et al.,* 2016; Özöğüt & Çakır, 2017; Si & Choi *et al.,* 2018), como por exemplo:

- Tecnologia aeroespacial: a engenharia aeroespacial essas ligas são úteis na confecção de pás de turbina, discos, vedações, anéis e peças de aeromotores;
- Fabricação de recipientes de líquidos criogênicos: estas ligas têm boas propriedades mecânicas tais como baixa expansões térmica, alta resistência e alta tenacidade à fratura a temperaturas criogênicas;
- Sistemas microeletromecânicos e instrumentos mecânicos de alta precisão e monitores coloridos de alta definição em válvulas motoras;
- Estruturas de máscara de sombra para televisão e telas de computador, telescópios eletrônicos com base de posicionamento de dispositivos e fios de núcleo de cabos de alimentação de longa distância;
- Medidores de fluência sísmica;
- Tiras bimetálicas e fitas topográficas, entre outras aplicações.

2.3.3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

A liga Invar é dúctil e facilmente soldável, e a usinabilidade é semelhante ao aço inoxidável austenítico, não sofrendo corrosão por estresse. O comportamento mecânico do Invar é particularmente importante para aplicações apropriadas. A escassez de dados de propriedades mecânicas levou a uma investigação para determinar mecanismos de fortalecimento metalúrgico para as ligas Invar (Min & Ha, 2014). A deformação a alta temperatura é uma etapa essencial na sequência de processamento de muitas ligas industriais. A este respeito, a compreensão mecânica e microestrutural de deformação a quente em diferentes condições de transformação é substancial para a avaliação da ductilidade de ligas, em especial as tipo Invar. Um certo número de investigações têm demonstrado que os metais CFC exibem as regiões de baixa ductilidade quando submetidas a altas temperaturas, podendo apresentar rachaduras (Yanchong *et al.,* 2014).

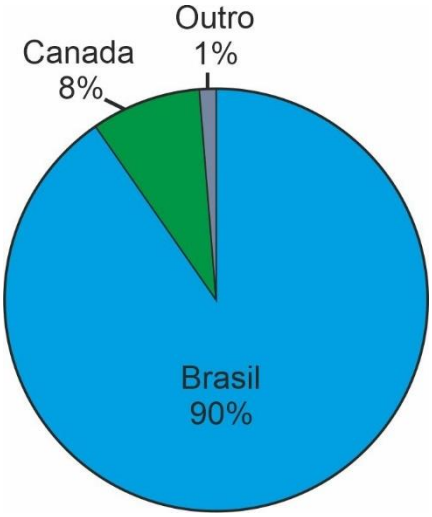
Dessa forma, a adição de elementos que promovam maior ductilidade, resistência e tenacidade para o uso na fabricação de ferramentas diamantadas para ligas é de extrema importância.

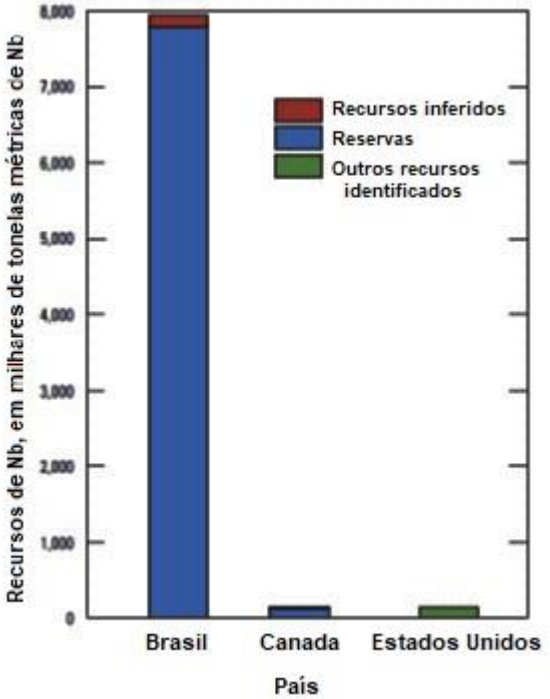
2.4 – NIÓBIO

O nióbio é um metal brilhante, cinza-prateado, macio e dúctil. É considerado um bom refinador de grãos e endurecedor em ligas, melhorando as propriedades mecânicas e a tenacidade das mesmas. Além disso, também é resistente à corrosão e a altas temperaturas, sem perder outras propriedades importantes como soldabilidade e conformabilidade. (Schulz *et al.,* 2017). Devido a todas as características particulares mencionadas torna-se um metal muito útil por diversas aplicações, com destaque nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, automotiva, bélica, nuclear e com as superligas metálicas (Goncharov *et al.,* 2019). A utilização praticamente insubstituível desses materiais em setores estratégicos faz do nióbio um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas, sendo definidos oficialmente como matéria-prima crítica para as indústrias da União Europeia e dos EUA (Lopes *et al.,* 2015).

Cerca de 75% da produção mundial de nióbio é usada pela indústria siderúrgica para a produção de uma variedade de ligas metálicas (Schulz *et al.,* 2017). As maiores reservas mundiais de Nb estão localizadas no Brasil (98,43%) seguido por Canadá (1,11%) e Austrália (0,46%). O Brasil também é o maior produtor mundial de nióbio (90%), como pode ser observado na Figura 7. As reservas de nióbio localizadas no Brasil estão distribuídas entre os estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás. Com destaque para a cidade mineira de Araxá, que detém uma reserva de 188.530.014 t (Simandl *et al.,* 2018; Silveira & Resende, 2013). Dessa forma, o uso desse metal na indústria metalúrgica nacional, mas especificamente para a produção de ligas metálicas para ferramentas diamantadas torna-se estratégico (Oliveira *et al.,* 2018, Oliveira *et al.,* 2010).

Figura 7 – Produção mundial de nióbio (a) e recursos e reservas de nióbio no Brasil, Canadá e Estados Unidos, em mil toneladas de Nb (b).





Fonte: British Geological Survey (2011); adaptado de Schulz *et al.* (2017).

a) Nb em ligas metálicas

O Nb é muito usado como um metal aditivo para a fabricação de ligas auxiliando no aprimoramento das propriedades mecânicas. A Tabela 5 apresenta algumas propriedades do nióbio.

Tabela 5 – Propriedades selecionadas do nióbio.

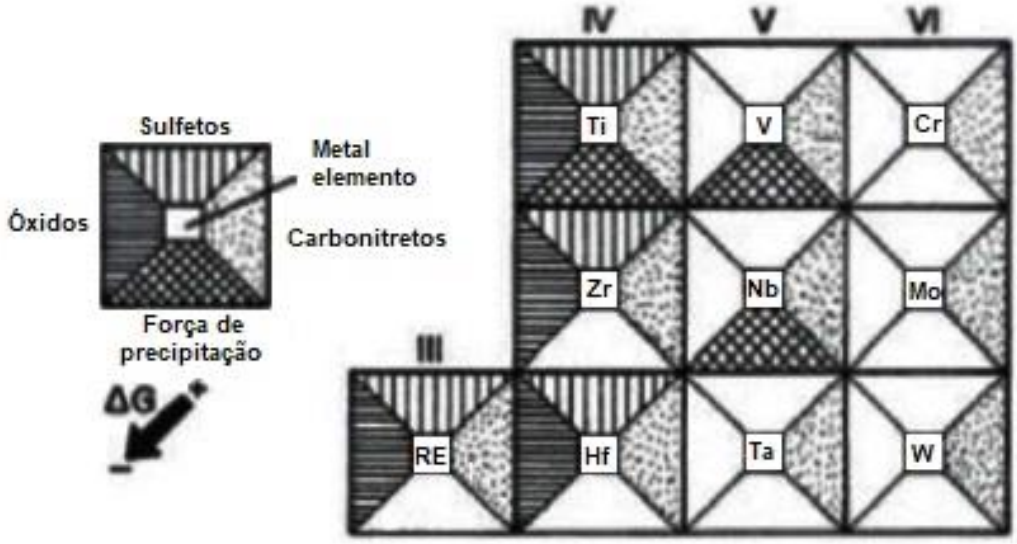
Propriedades do Nb	
Número atômico	41
Massa atômica	92.906 AMU
Raio atômico	1,46 Å
Densidade	8,57 g/cm^3
Ponto de fusão	2.477°C
Ponto de Ebulição	4.777°C
Dureza	6 Mohs
Resistência elétrica	152 nΩ-m em 0 °C
Estrutura cristalina	cúbica de corpo centrado

Fonte: Winter (2018)

Geralmente a adição de metais de transição pertencentes aos grupos III e VI da tabela periódica a ligas metálicas resultam na formação de óxidos, sulfetos, carbetos e nitretos dos respectivos metais e também na combinação com outros compostos de solução solida (Figura 8). Assim, a adição de Nb pode levar a formação de carbetos, que formam precipitados e contribuem para o aumento da dureza. Por exemplo, o Nb sendo um forte formador de carbeto no sistema ternário ferro-nióbio-carbono, é muitas vezes adicionado deliberadamente em quantidades suficientes para combinar com o C e prevenir efeitos prejudiciais desse elemento (Gupta e Suri, 1993).

No estado liquido, o Nb e o Fe são completamente miscíveis, mas no estado sólido eles exibem um limite de solubilidade. No diagrama de fases do sistema Fe-Nb o Nb é o estabilizador da ferrita e se limita a existência austenita (γ fase) para ligas contendo menos que 0,83 %peso (cerca de 0;5% atômico) de Nb. A adição de pequenas quantidades de Nb, acima de 0.2 %peso, diminui a temperatura de transformação A3, dessa forma estende o loop da γ-fase. O Nb em soluções sólidas em fase austenita diminui a transformação de temperatura de gama-alfa, então aumenta a tendência de ferrita na microestrutura com a alta deslocação de densidade. Quando presente na solução o Nb aumenta a dureza da austenita, mas quando está presente na forma de precipitados refina a estrutura do grão (Gupta e Suri, 1993).

Figura 8 – A tendência de certos metais de formar óxidos, sulfetos, carbetos e nitretos, e sua potencial força de precipitação.



Fonte: Gupta e Suri (1993).

b) Ligas baseadas em Nb

Cerca de 95% de todo o nióbio é usado como adições de ligas de aço e níquel para aumentar a resistência. Apenas 1 a 2% de nióbio está na forma de ligas à base de nióbio ou nióbio puro. Ligas supercondutoras de nióbio-titânio são responsáveis por mais da metade disso, e aplicações de alta temperatura e corrosão são responsáveis pelo restante. As ligas comerciais de nióbio são extremamente dúcteis e podendo ser trabalhadas a frio acima de 70% antes que o recozimento se torne necessário (Schwartz, 2002).

A Tabela 6 lista ligas baseadas, as quais são endurecidos principalmente pelo fortalecimento da solução sólida, no entanto, pequenas quantidades de partículas de segunda fase estão presentes. A composição dessas partículas varia, mas geralmente estão associadas a impurezas intersticiais que formam óxidos, nitretos e carbonetos. Estas partículas são importantes porque o tamanho e a distribuição das segundas fases podem frequentemente ter uma forte influência nas propriedades mecânicas e no comportamento de recristalização (Schwartz, 2002).

As ligas de nióbio foram desenvolvidas na década de 1960 para aplicações nucleares e aeroespaciais e hoje servem em satélite de comunicações, equipamentos de imagens e uma variedade de componentes de alta temperatura (Goncharov *et al.,* 2019). A aplicação mais comum para ligas a base de nióbio é em lâmpadas. Para aplicações aeroespaciais entre 1100 e 1500 °C, a liga C-103 tem sido a força motriz da indústria de nióbio devido à sua maior resistência. Excelentes características de conformação a frio e soldagem permitem que os fabricantes construam formas muito complexas, como cones de empuxo e válvulas de alta temperatura. A maioria desses componentes em sistemas de propulsão são expostos por períodos relativamente curtos a temperaturas entre 1200 e 1400 °C. As ligas de nióbio também foram avaliadas para vários componentes de alta temperatura do National Aerospace Plane. Bordas frontais hipersônicas e cones foram fabricados para funcionar como sistemas de gerenciamento térmico de tubos de calor. (Schwartz, 2002).

Tabela 6 – Ligas baseadas em Nb.

Liga	Composição wt%	Cond. térmica 800°C	Cond. térmica 1200°C	Emissividade 800°C	Emissividade 1200°C	Densidade g/cm^3	Ponto de fusão °C (°F)	CET at 20°C x 10^{-6}/°C
Nb puro	Nb	—	—	—	—	8,57	2468	7,1
C-103	Nb-10Hf-1Ti	37,4	42,4	0,28	0,40	8,85 (0,320)	2350±50	8,73
Nb-1Zr	Nb-1Zr	59,0	63,1	0,14	0,18	8,57 (0,310)	2410 ±10	6,8
PWC-11	Nb-1Zr-0.1C	—	—	—	—	8,57 (0,310)	—	6,8
WC-3009	Nb-30Hf-9W	—	—	—	—	10,1 (0,365)	—	7,5
FS-85	Nb-28Ta-10W-1Zr	52,8	56,7	—	—	10,6 (0,383)	—	7,1

Fonte: Schwartz (2002).

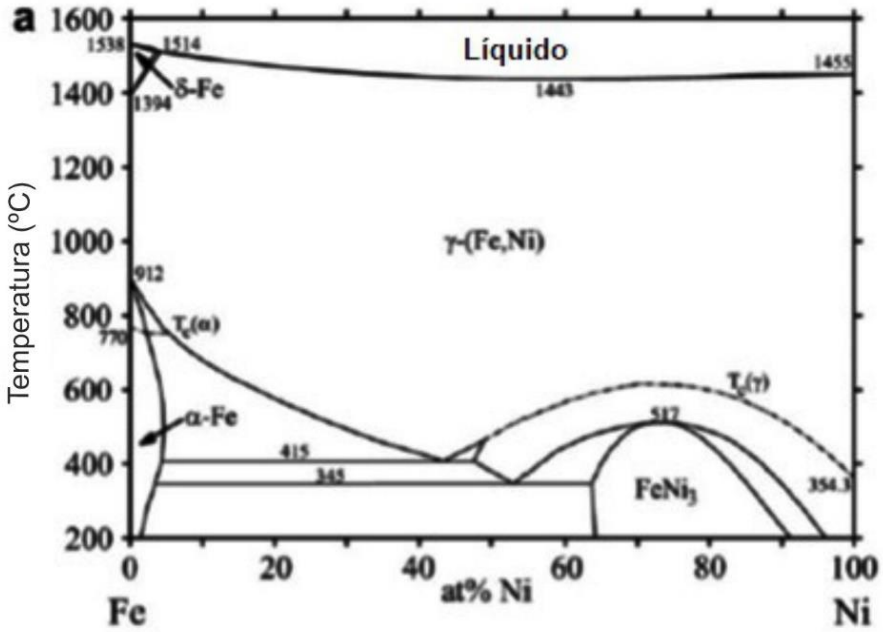
2.5 – INTERAÇÕES ENTRE NIÓBIO, FERRO E NÍQUEL

Levando-se em consideração que o presente estudo se propõe a introduzir o nióbio numa liga tipo Invar ($Fe_{36}Ni$), o estudo das interações entre esses elementos é de fundamental importância para se compreender como esses elementos se comportam quando submetidos a elevadas temperaturas. Dessa forma, nos próximos tópicos iremos abordar os diferentes sistemas binários Fe-Ni, Fe-Nb e Ni-Nb.

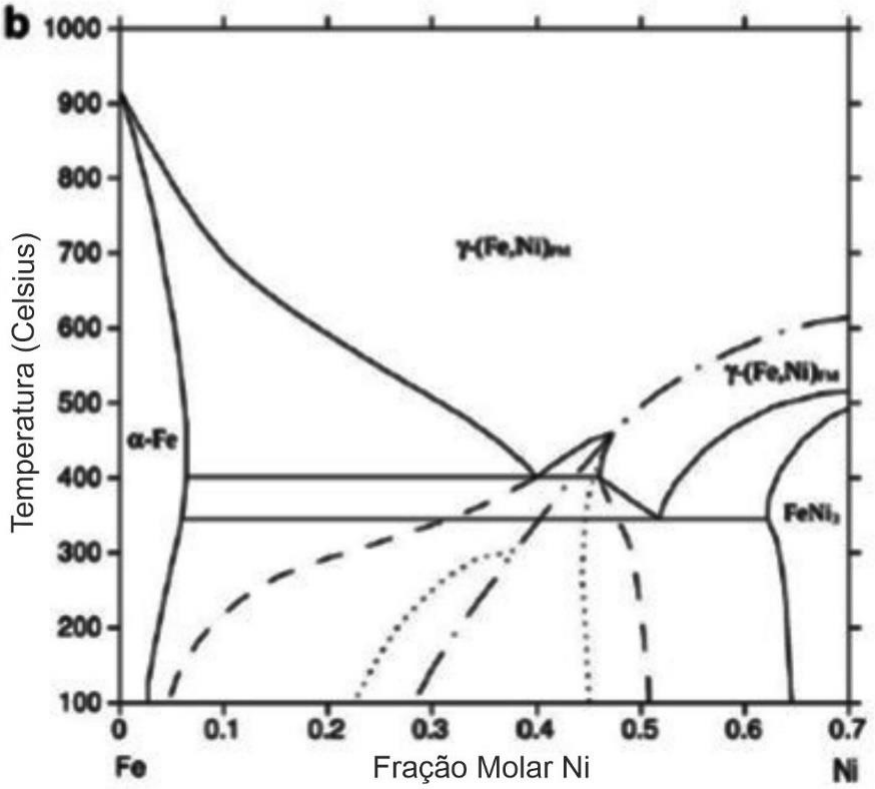
2.5.1 – SISTEMA Fe-Ni

O diagrama de fases do sistema Fe-Ni é complexo e tem sido estudado por décadas. Em temperatura perto de 500 graus pode-se observar uma fase cúbica de corpo centrado (CCC fase α), na região rica em ferro, uma fase cúbica de face centrada (CFC-fase γ) em uma larga faixa de composição; e uma região onde ambas estão presentes. Além disso, deve-se incluir também uma região em tomo de 65% de Fe conhecida como Invar, uma fase CFC de baixo momento (yLs) e mais três fases CFC quimicamente ordenadas; em 25% at. Fe ($FeNi_3$), 50% at. Fe (FeNi) e 75% at. Fe (Fe_3Ni). A Figura 9 mostra o diagrama de fases para Fe-Ni (Cacciamani *et al.,* 2010).

Figura 9 – Diagrama de fase Fe-Ni: (a) equilíbrio de fase estável; (b) equilíbrios estáveis e metaestáveis a baixa temperatura de acordo com temperatura de Curie (traço-tracejado), continuação metaestável do gap de miscibilidade (linhas tracejadas), limite da região espinodal (linhas pontilhadas).



Fonte: Cacciamani *et al.* (2006).



Fonte: Yang (1996).

Devido ao elevado número de investigações, algumas incertezas ainda afetam as relações de fase de baixa temperatura, principalmente devido à dificuldade em alcançar equilíbrios estáveis a temperaturas inferiores a 300 ºC. As principais características do diagrama de fases Fe-Ni são: γ-(Fe, Ni) solução sólida, com estrutura CFC (A1), estendendo-se por toda a faixa de composição em alta temperatura e formando um campo de duas fases muito estreito com líquido; as soluções sólidas α–Fe de alta temperatura δ–Fe e baixa temperatura, com a estrutura CCC (A2), que são restritas a uma faixa de composição relativamente estreita próxima ao Fe puro; a solução sólida $FeNi_3$, com uma superestrutura CFC (L12) ordenada (tipo $AuCu_3$), que se forma congruentemente a partir de A1γ-(Fe, Ni) acima de 500 ºC e apresenta uma apreciável faixa de solubilidade. Tanto o γ-(Fe, Ni) quanto o α-Fe passam por transições ferromagnéticas com temperatura decrescente e o ferro-γ (Fe, Ni) FM forma um equilíbrio eutetóide com α-Fe e $FeNi_3$: γ-(Fe, Ni) FM. $\leftrightarrow$ α-Fe + $FeNi_3$ (Cacciamani,et al., 2010).

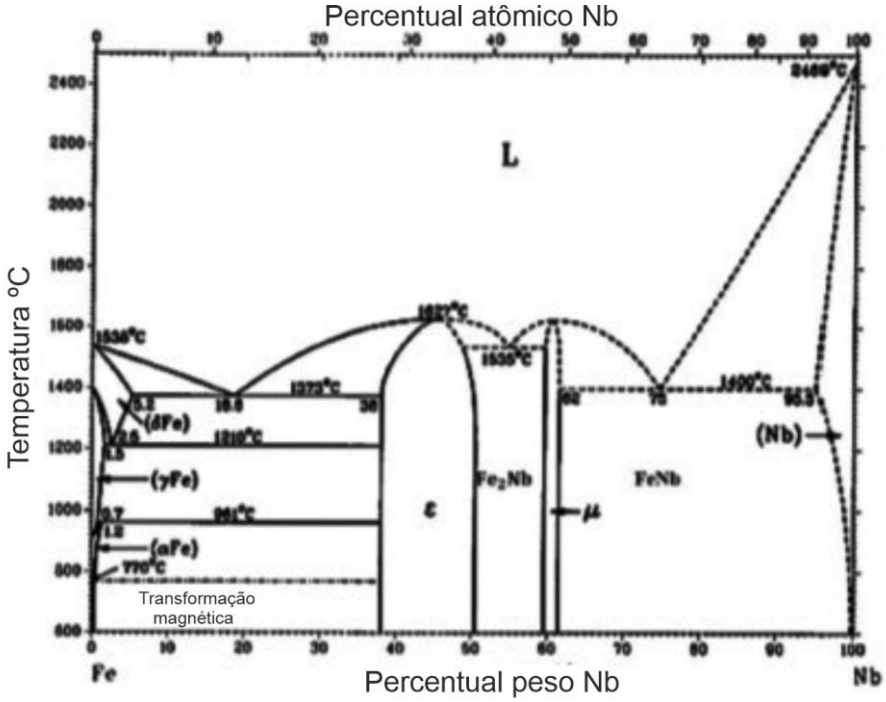
2.5.2 – SISTEMA Fe-Nb

Muitas publicações são dedicadas ao diagrama de fases do sistema Fe-Nb (Bejarano *et al.,* 1991, Bejarano *et al.,* 1993, Korchemkina *et al.,* 2002). Dados desses trabalhos estão em boa concordância apenas no intervalo de concentração 0 - 40 at.% Nb, quando o intervalo passa de 40 a 80% os autores se contradizem em relação a temperatura liquidus (T L) e solidus (t S), bem como sobre os compostos eutéticos e intermetálicos no diagrama de fases de Fe-Nb (Korchemkina *et al.,* 2002). As seguintes fases podem ser formadas, a saber:

a) α-Fe, χ–Fe, δ–Fe, ε-$Fe_{2\pm x}Nb$ (< ~1625–1665 ºC, ponto de fusão congruente, intervalo homogêneo — 26–38%~at Nb a 600–1200 ºC, fase laves)
b) μ-Fe_7Nb_{6+x} (ou μ- $FeNb_{1\pm x}$, ou $Fe_{21}Nb_{19\pm x}$, < ~1600–1700 ºC, ponto de fusão congruente, intervalo de homogêneo - 47–52 at.% Nb em 600–1200 ºC)
c) Nb Eutéctico ε-$Fe_{2\pm x}$ Nb– μ- Fe_7Nb_{6+x} (1535 ºC, ~ 42–43 at.% Nb)
d) ε–$Fe_{2\pm x}$ Nb-δ-Fe (~ 1370–1375ºC, 12 at.% Nb)
e) Eutética μ -Fe_7Nb_{6+x} – Nb (~ 1400ºC, ~ 64at.% Nb)

As solubilidades máximas de Nb em Fe são: em δ–Fe-3.2 at.% a 1370–1375 ºC, em χ-Fe– 0.9–1.0 at.% a 1210 ºC e em α-Fe — 0.7 at % a 960ºC; a baixa temperatura a solubilidade do Nb diminui até 0,33% a 900 ° C, 0,185% a 800 ° C, 0,115% a 700 ° C e 0,095% a 600 ° C. A solubilidade máxima do Fe em Nb é de ~ 7,5 at% em 1400 ° C; a baixa temperatura a solubilidade do Fe diminui até ~4–7 at.% a 1300 ° C (Shabalin, 2014). O diagrama de fases de Fe-Nb é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de fases do sistema Fe-Nb.



Fonte: Baker (1992) *apud* Hajitabar *et al.* (2017).

De acordo com Schön e Tenório (1996), a maioria das pesquisas realizadas utilizando o sistema Fe-Nb concentra-se no lado rico em ferro do diagrama, devido à maior importância tecnológica destas ligas. Nesta condição, ocorre o equilíbrio entre γ-Fe e a fase laves ε-Fe_2Nb.

2.5.3 – SISTEMA Ni-Nb

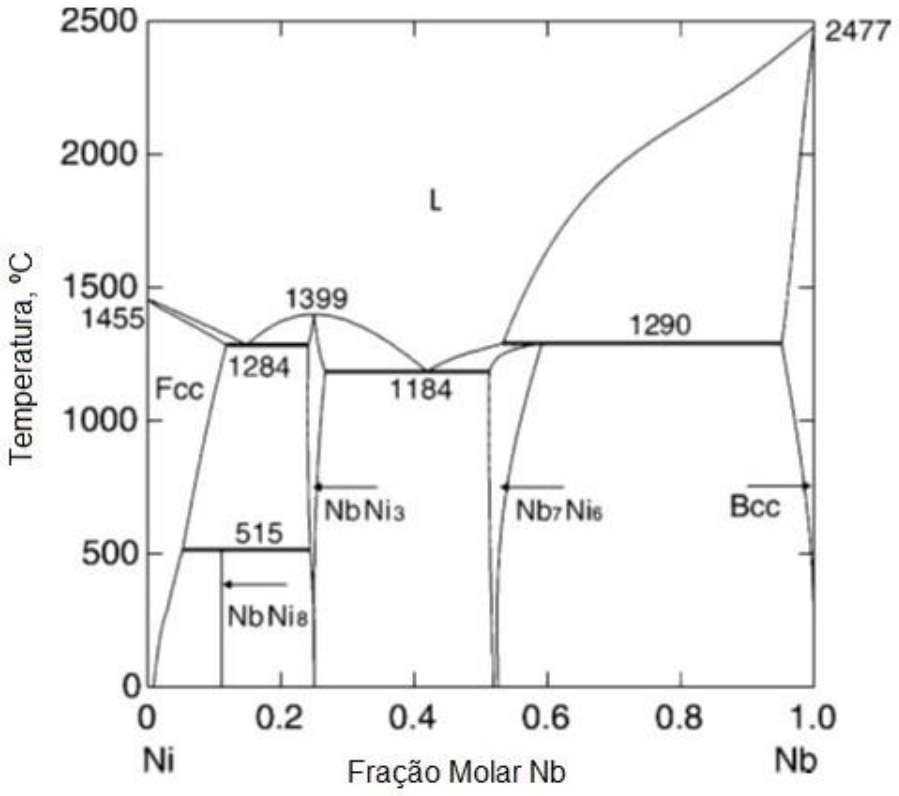
O sistema Nb-Ni, é um importante sistema binário em multi-componentes de superligas à base de Ni, que mostram propriedades superiores a temperaturas elevadas. Este sistema é também um dos pioneiros em que as fases amorfas podem ser sintetizadas por moagem de alta energia (Chen & Du, 2006).

As seguintes fases podem ser formadas, a saber:

a) Ni, Ni_8Nb (<535 ºC, composto invariável),
b) $Ni_{3 \pm x}Nb$ (<~ 1400 ºC, ponto de fusão congruente. Ponto correspondente para ~ Ni_3Nb, intervalo de homog. - ~23,5–26,5 at.% Nb),
c) μ-Ni_6Nb_7– x (ou μ-$NiNb_{1+x}$ > 1290 ºC, ponto de fusão incongruente, intervalo de homog. - ~ 50-54 at.% Nb a 400–1175 ºC),
d) Solução sólida estendida de Nb baseada em Ni (até 12,5 em % Nb a 1280 ºC)
e) Eutéctico μ-Ni_6Nb_{7-x}– $Ni_{3 \pm x}Nb$ (1175–1180º C, 40,5% de Nb)
f) Ni3 ± xNb – Ni eutéctico (1282ºC, ~ 16 at.% Nb)

As solubilidades sólidas dos componentes declinam com a diminuição da temperatura consideravelmente: a solubilidade do Nb em Ni - de ~12,5 at a 1280 ºC para 3,5 at % em 400 a 600 ºC e a de Ni em Nb de ~ 4,5 a 8,0 at.% em 1400–1570 ºC para ~ 1–2 at.% a 400–800 ºC. Dados sobre as solubilidades mútuas disponíveis na literatura são controversos. A interação direta entre Nb e Ni resulta na formação de $Ni_{3\pm x}Nb$ e μ-Ni6Nb_{7-x} (Shabalin, 2014). O diagrama de fases Nb-Ni obtido é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de fases Nb-Ni calculado.



Fonte: Chen e Du (2006).

Estruturas amorfas foram fabricadas em muitos sistemas de liga, mas as ligas amorfas baseadas em Ni foram consideradas como um dos potenciais materiais de engenharia devido às suas propriedades únicas. Estes incluem alta estabilidade térmica, atraentes propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, e várias propriedades magnéticas (Wang *et al.,* 2010; Sharma e Suryanarayana, 2008). Entre as várias ligas de Ni, as ligas amorfas baseadas em Ni-Nb são de interesse tecnológico devido à sua alta capacidade de formação de fase vítrea (amorfa) tanto em processos líquidos quanto em estado sólido (Enayati e Mohamed, 2014; Oreshkin *et al.,* 2013).

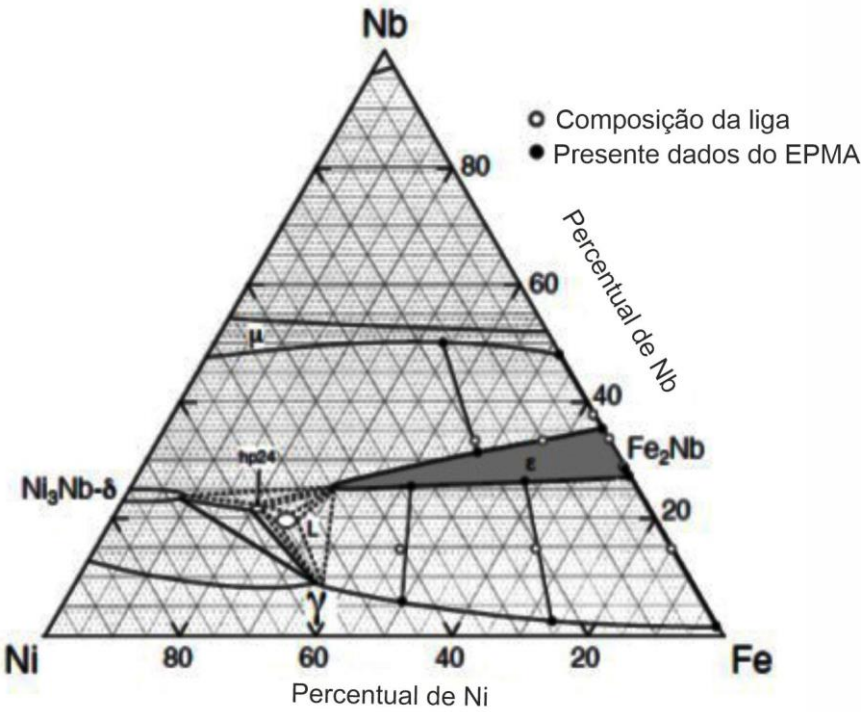
Em 1983, Koch *et al.* (1983) relataram que os pós amorfos Ni60Nb40 podem ser produzidos por mistura mecânica de pós de níquel e nióbio puro. Contudo, um levantamento da literatura disponível mostra que poucos estudos têm sido realizados sobre a melhoria simultânea da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de ligas amorfas baseadas em Ni-Nb através de mistura mecânica. A adição de Si satisfaz as duas regras acima mencionadas no sistema Ni-Nb e pode assim ser capaz de melhorar as propriedades da liga amorfa Ni60Nb40 (Minouei *et al.,* 2017).

As ligas amorfas Ni55Nb35Si10 e Ni57.5Nb37.5Si5 foram produzidas por meio de mistura mecânica. O efeito da adição de Si na amorfização, nanocristalização e propriedades mecânicas do sistema Ni-Nb foram investigados. A cristalização de ligas amorfas ocorreu dentro de uma fase de aquecimento, o que foi atribuído à formação das fases nanocristalinas Nb3Ni2Si, NbNi3 e Ni6Nb7. Tx e Tp aumentaram com o maior teor de Si na ordem Tx (Ni55Nb35Si10) > Tx (Ni57.5Nb37.5Si5) > Tx (Ni60Nb40). A cristalização da liga amorfa Ni55Nb35Si10 levou à formação de nano-cristais finos com tamanhos de menos de 10 nm na matriz amorfa após 60 min a 900 ºC. Os testes de nanoindentação mostraram que a adição de Si aumentou a dureza e o módulo de elasticidade das ligas amorfas e amorfas/nano-cristalinas. A nano-cristalização da fase amorfa aumentou significativamente a dureza e o módulo devido à formação de cristais nano-intermetálicos duros na fase amorfa. As durezas das ligas de Ni-Nb-Si aumentaram juntamente com a maior concentração de Si e foram ainda melhoradas por nanocristalização (Minouei *et al.,* 2017).

2.5.4 – SISTEMA TERNÁRIO Fe-Ni-Nb

Estudos extensivos de diagramas de fases demonstraram que no sistema ternário Fe-Nb-Ni, uma região de homogeneidade da fase laves Fe_2Nb com a estrutura C14 se estende na direção da concentração equi-Nb até 44% Ni (Takeyama *et al.,* 2004). Ou seja, com o aumento do teor de Ni, a concentração de Nb da fase em equilíbrio diminui ligeiramente para 26% e a solubilidade do Nb aumenta de 1,5 para 6,0% (Figura 12). A extensão da região de fase única no sistema ternário sugere que mais da metade dos átomos de Fe em Fe_2Nb pode ser substituída por átomos de Ni (Takeyama *et al.,* 2004).

Figura 12 – Seção isotérmica do diagrama de fase ternário de Fe-Nb-Ni a 1200 °C.

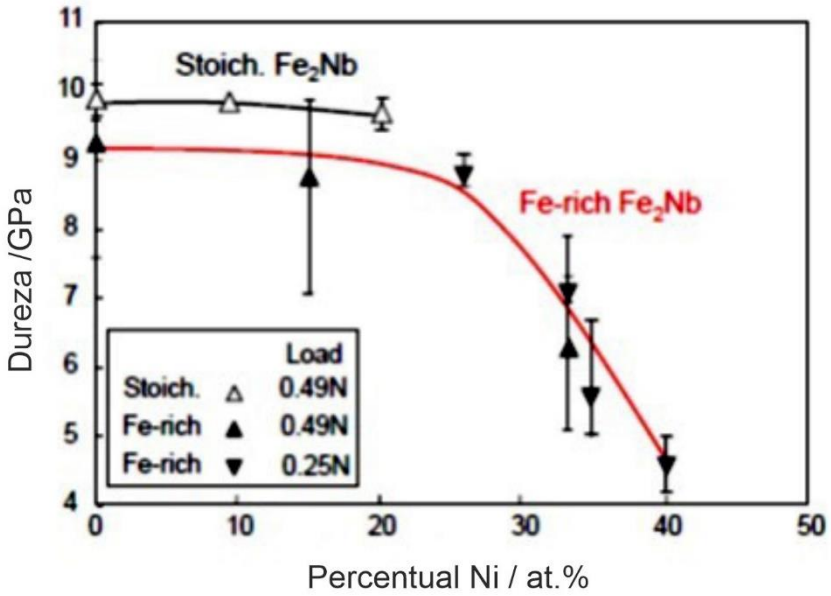


Fonte: Takeyama *et al.* (2004).

Além disso, nota-se um significativo “amolecimento” da solução sólida medido na fase Laves, rica em Fe (em equilíbrio com g-Fe). A dureza Vickers medida na fase laves é plotada como uma função de conteúdo de Ni (soluto) Figura 13. Observa-se que a dureza da fase laves rica em Fe diminui substancialmente com o aumento do teor de Ni, especialmente acima de 25% Ni e até cerca de 40% Ni, de 9,1 GPa a 4,5 GPa (Takata *et al.,* 2006). Associado a estas medições está uma grande dispersão nos valores de dureza Vickers. A origem desta dispersão não é clara, mas poderia ser

associado com a mudança na dureza da fase Laves com orientação (ou seja, deslizamento basal). O Ni em solução sólida pode melhorar a deformabilidade plástica da fase Laves promovendo o deslizamento basal e resultando em amolecimento da solução sólida (Takata *et al.,* 2016).

Figura 13 – Mudança na dureza Vickers das fases laves Fe_2Nb com composições estequiométricas e ricas em Fe em função do teor de Ni em solução. A dureza foi medida usando cargas de 0,25 N e 0,49 N.



Fonte: Takata *et al.* (2016).

2.6 – ESTÁGIOS PARA A PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS DIAMANTADAS

As ferramentas diamantadas impregnadas são produzidas pela rota de metalurgia do pó, um processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas, não metálicas e cerâmicas. Essa técnica envolve três etapas fundamentais: a obtenção dos pós, a compactação e a sinterização propriamente dita.

2.6.1 –MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (MAE), é um processo de síntese de materiais que envolve moagem contínua de pós. A deformação plástica severa, achatamento repetido, soldagem e fraturamento de partículas de pó levam ao refinamento significativo da microestrutura, que é frequentemente acompanhada de transformação

para estruturas metaestáveis (Enayati e Mohamed, 2014). Através dessa técnica misturas de diferentes metais ou ligas podem ser moídas conjuntamente para obtenção de um produto homogêneo. Durante a MAE, a energia é transferida do movimento das bolas para o pó, essa força de alto impacto imposta ao pó induz mudanças no tamanho do cristalito e no parâmetro de rede, com o desenvolvimento de uma micro deformação, densidade de deslocamento, excesso de volume livre e excesso de limite de energia interfacial do grão (Srivastav *et al.,* 2015).

A MAE tem sido amplamente utilizada nas últimas duas décadas para síntese de várias ligas e compósitos, sendo considerado muito versátil e econômica e capaz de produzir grandes quantidades de material (Karasoglu *et al.,* 2018; Liping *et al.,* 2016; Masroor *et al.,* 2016). Por outro lado, a aglomeração e defeitos, que são introduzidos durante a MAE dos compósitos pode afetar a morfologia e as propriedades mecânicas e físicas. Uma alternativa para melhorar a dispersão dos pós é moagem úmida na presença de uma fase líquida (Zhou *et al.,* 2013).

A moagem pode ser contínua ou em etapas. As principais variáveis que afetam o processo são o tamanho da esfera, a velocidade e os materiais de base. Existem vários tipos de moinhos de bolas de alta energia que podem variar de direções de rotação, capacidade, controles de temperatura e eficiência de moagem com base em seu uso. Estes tipos de moinhos incluem o Shaker Spex, esfera planetária, moinhos de atrito, jato, talão e haste (Takacs e Šepelák, 2004; Kuziora *et al.,* 2014).

Um moinho de bolas consiste em bolas, um frasco cilíndrico e tampa. Os componentes podem ser feitos de vários materiais, como bronzes, aços e cerâmicas, isso amplia os tipos de materiais que podem ser moídos. Na jarra fechada de um moinho de bolas, as velocidades da esfera podem variar significativamente em diferentes rotações por minuto, essas velocidades da esfera são fundamentais para estimar a força e o número de impactos bem-sucedidos em um composto ou material (Monov *et al.,* 2012).

2.6.2 – SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo de tratamento térmico utilizado na metalurgia do pó, onde partículas comprimidas aquecidas se ligam, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado (Gupta

et al., 2018). Essa técnica é amplamente utilizada para fabricar ferramentas diamantadas, além disso é utilizada em diversos tipos de materiais como cerâmicas, metais, e ligas de alto desempenho de várias composições, incluindo muitas composições únicas, como metais duros (WC-Co e TiC-Fe), politetrafluoroetileno, diamante policristalino, entre outros. Quase qualquer material de engenharia pode ser sinterizado. (Yang *et al.,* 2017). Estima-se que a atividade comercial global no campo da sinterização gire em torno de 40 bilhões de dólares por ano. Dentre as aplicações para a sinterização pode-se citar capacitores, implantes médicos, suportes odontológicos, poços de perfuração de petróleo, telefones celulares, turbo compressores, componentes aeroespaciais, circuitos eletrônicos e ferramentas diamantadas (German, 2017).

A sinterização envolve várias interações à medida que as partículas se ligam e permitem a evolução da microestrutura em direção a uma condição de energia minimizada, resultando em uma interação complexa (German, 2016). O objetivo geral desse processo é alcançar uma microestrutura controlada em relação a porosidade e o tamanho de grão (Bordia *et al.,* 2017). Existem dois principais processos de sinterização: a sinterização de fase sólida (SFS) e a sinterização fase líquida (SFL). Ambos os processos são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura e possuem vantagens e desvantagens. A SFL permite um fácil controle da microestrutura e redução do custo de processamento, porém podem degradar algumas propriedades importantes, como por exemplo, propriedades mecânicas. Em contrapartida, muitos produtos utilizam propriedades específicas e, portanto, precisam ser sinterizados na presença de uma fase líquida (Kang, 2004). Embora insignificante no início da sinterização, especialmente na SFS, o crescimento do grão se torna substancial com a densificação e tem uma influência considerável sobre a densidade final e a microestrutura resultante (Bordia *et al.,*2017).

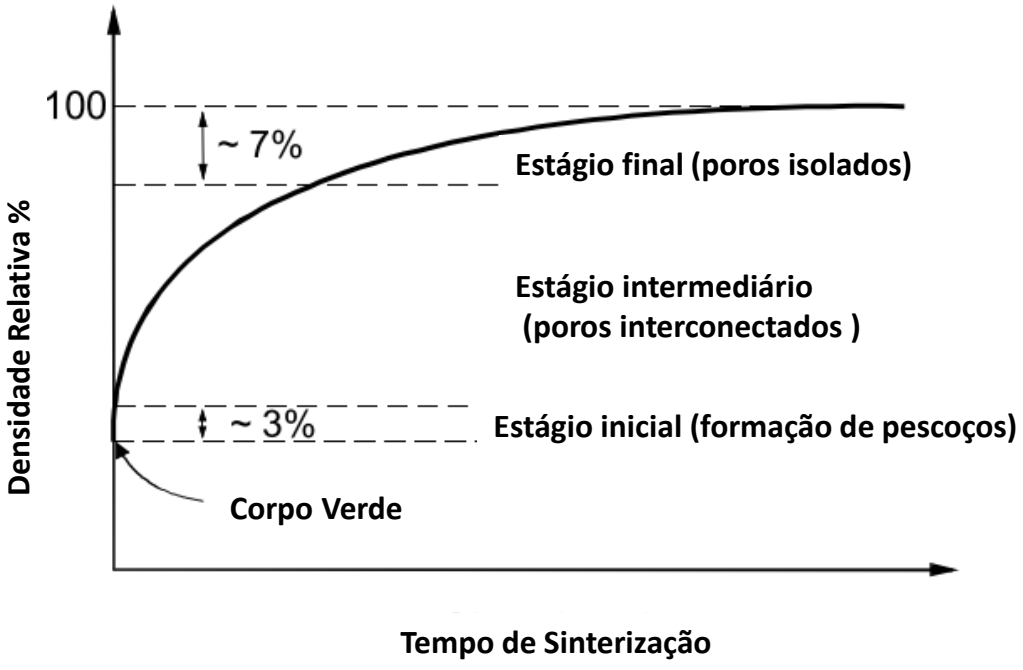
A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece (Bordia *et al.,* 2017). A redução da energia interfacial total ocorre através da densificação e crescimento de grãos, o fenômeno básico da sinterização (Kang, 2004). A sinterização ocorre mais rápido à medida que o tamanho de partícula diminui, uma vez que as distâncias de difusão são mais curtas e as tensões de curvatura são maiores (German, 2017).

2.6.2.1 – SINTERIZAÇÃO FASE SÓLIDA

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. A força motriz para o transporte é a diferença no potencial químico dos átomos, com o objetivo de reduzir a energia livre superficial do material compactado. O transporte de material para o pescoço implica na redistribuição do material na superfície das partículas (ligação) sem densificação. Por outro lado, o transporte de material a partir do contorno de grão, induz a ligação e densificação (Bordia *et al.,* 2017).

A sinterização de fase sólida pode ser dividida em 3 estágios principais: inicial, intermediário e final (Figura 14 e 15).

Figura 14 – Esquema que mostra a curva de densificação e os três estágios de sinterização sólida.

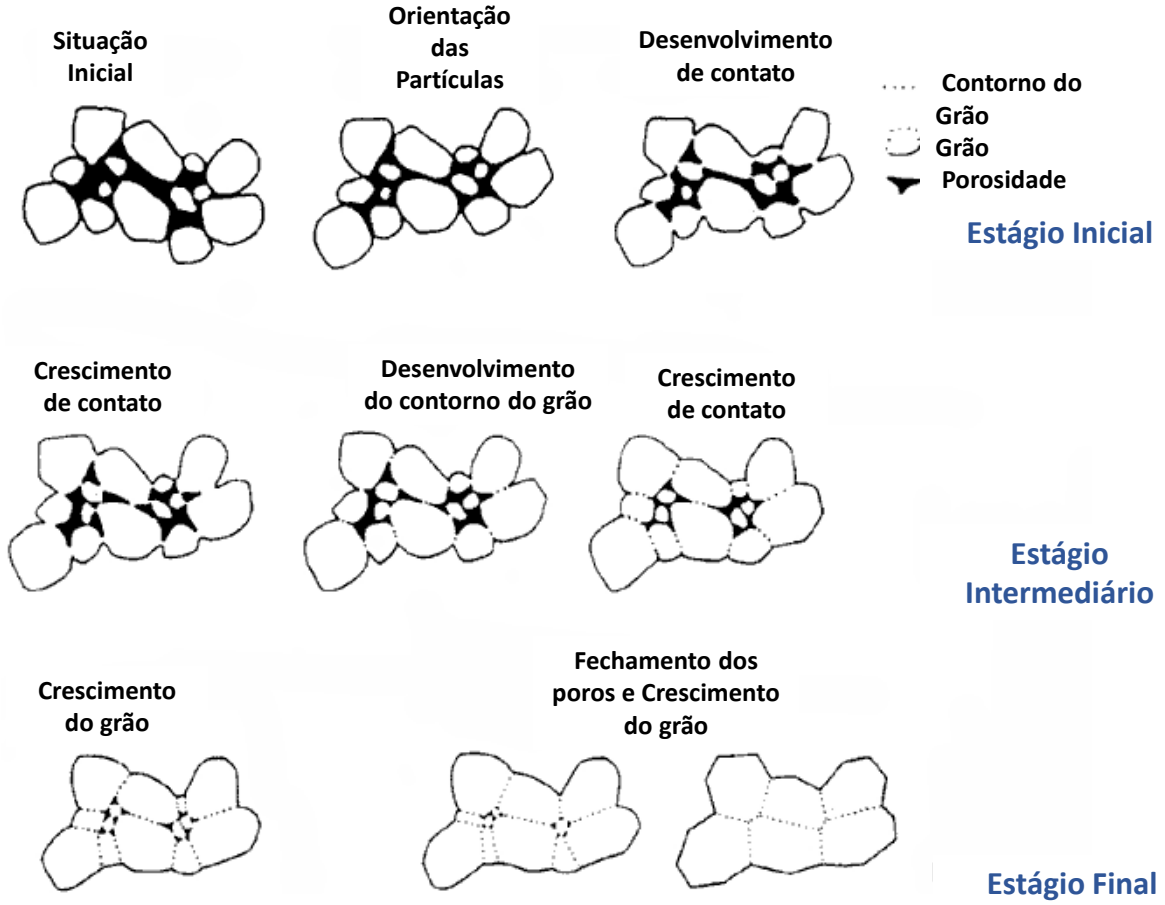


Fonte: Kang (2004).

No estágio inicial da SFS as partículas reduzem a energia da superfície formando ligações, eliminando a área superficial a partir do contato das partículas adjacentes, formando-se assim os chamados pescoços. Este estágio é, portanto, referido como o estágio de "crescimento do pescoço". Não é observada nenhuma mudança nas dimensões nem a diminuição da porosidade. A formação do pescoço é

conduzida pelo gradiente de energia resultante das diferentes curvaturas das partículas e do pescoço. A difusão superficial geralmente é o mecanismo dominante de transporte de massa durante o estágio inicial do crescimento do pescoço, pois o compacto é aquecido até a temperatura de sinterização.

Figura 15 – Três estágios da sinterização de fase sólida.



Fonte: Frischholz (2004).

No estágio intermediário, a curvatura do pescoço diminui e há o arredondamento dos poros, pode-se conseguir de 75 a 95% de densidade relativa (German, 2016). No início do estágio intermediário, os poros formam uma rede interligada, quebrada pelo pescoço. No final, poros semelhantes a canais encolhem com a diminuição da distância entre as partículas, e depois mudam para poros isolados quando as partículas circundantes colapsam o canal dos poros. Durante esse estágio há uma forte interação entre o contorno dos grãos e os poros (Kim *et al.,* 2013).

A força motriz para este encolhimento de poros vem da superfície das partículas, dessa forma, a configuração das superfícies das partículas é

extremamente importante na análise do comportamento de densificação no estágio intermediário. Este estágio praticamente determina as propriedades do sinterizado. Observa-se uma competição entre crescimento do grão e densificação. Quando mecanismos que favorecem o crescimento predominam tende-se a obter materiais com menor densidade, por outro lado evitar o crescimento é fundamental quando o objetivo é a obtenção de uma microestrutura de escala nanométrica (Bordia *et al.,* 2017).

O estágio final é um processo lento onde a porosidade diminui e se fecha por difusão volumétrica. A densificação é maior que 95%, os poros nesse estágio, funcionariam como emissores de lacunas, principalmente para o contorno de grãos. À medida que o tamanho dos grãos aumenta, os poros tendem a se separar dos contornos dos grãos e tornam-se esféricos. O encolhimento de poros é o estágio mais importante na sinterização. Para que esta etapa ocorra, os sólidos devem ser transportados para os poros e deve existir um meio pelo qual o gás nos poros possa escapar para a superfície. O efeito resultante é diminuir o volume da massa de sinterização. Os poros menores são eliminados, enquanto os poros maiores podem crescer, um fenômeno chamado maturação de Ostwald. Em alguns casos, o crescimento dos poros durante a sinterização do estágio final pode levar a uma diminuição da densidade, uma vez que a pressão do gás nos poros maiores tende a inibir um pouco a densificação (Kang, 2004).

2.6.2.2 – SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA

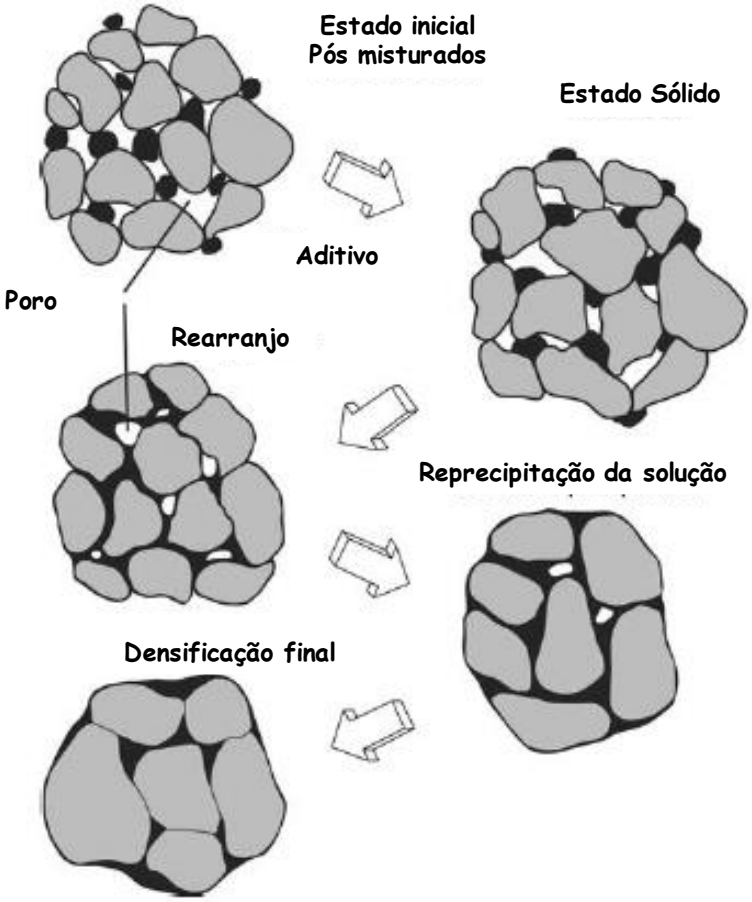
A sinterização por fase líquida é aplicada em ligas e compósitos que derretem sobre uma gama de temperaturas, sendo geralmente os grãos sólidos solúveis no líquido (German *et al.,* 2009). A SFL é o processo de sinterização comercial dominante, principalmente por ser uma técnica mais barata (Gupta *et al.,* 2018). O nível ideal de líquido combinado com a alta solubilidade do sólido na fase líquida, bem como a completa mistura de partículas sólidas e líquidas são os parâmetros mais importantes no processo de sinterização, podendo levar a diferentes caminhos de evolução da microestrutura (Peter & Rosso*,* 2017). A situação comum é que o líquido molhe o sólido. Nesse caso, o líquido recém-formado penetra entre os grãos sólidos, dissolve as ligações de sinterização e induz o rearranjo do grão (Wu *et al.,* 2017). Além disso, o líquido melhora as taxas de transporte responsáveis pelo engrossamento e

densificação do grão, por proporcionar essa solubilidade. A energia superficial associada aos poros leva à sua aniquilação, enquanto a microestrutura progressiva é engrossada e ligada para aumentar a rigidez. Para favorecer a densificação usam-se aditivos/ligantes para formar uma fase líquida entre os grãos promovendo a densificação e reduzindo a temperatura de processamento. A liga fundida penetra nos interstícios entre os cristais do material para uni-los. Para isso o ligante/aditivo utilizado deverá preencher os critérios necessários de expansão térmica e ponto de fusão (German *et al.,* 2009)

A sinterização de fase líquida é comumente usada para o processamento de uma ampla gama de cerâmicas, incluindo porcelanas, isoladores, abrasivos, refratários, ímãs, capacitores ferroelétricos, carbonetos cimentados (por exemplo, WC-Co), entre outros. Em contraste com a SFS convencional de materiais cristalinos, em que a densificação ocorre através do transporte de átomos, a densificação em SFL pode ocorrer através de um maior fluxo (líquido) de material, semelhante a um fluxo viscoso de material amorfo (Bordia *et al.,* 2017). A SFL é indicada para densificar materiais duros que não podem ser fabricados usando outras abordagens de fabricação. Um exemplo é o sistema WC-Co, onde a uma temperatura de 1310ºC é possível ligar grãos de WC de tamanho micrométrico a um componente denso, como uma broca ou inserto de corte (Cheng *et al.,* 2016). Além dos pós misturados, através da SFL é possível usar pós de liga que derretem parcialmente para formar uma estrutura semi-sólida. Esta abordagem é usada para ferramentas de aço sinterizadas. Em outra variante, um líquido transitório se forma e se dissolve no sólido ao longo do tempo, como na fabricação de rolamento de bronze poroso, através de pós de cobre e estanho misturados (German *et al.,* 2009).

A sinterização por fase líquida pode ser explicada basicamente de acordo com uma sequência de três estágios: (a) rearranjo e acomodação entre as partículas, (b) solução-precipitação e (c) coalescência. A Figura 16 é uma representação esquemática dos estágios de sinterização por fase líquida.

Figura 16 – Esquema de sinterização de fase líquida.



Fonte: German *et al.* (2009).

2.6.2.3 – SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS)

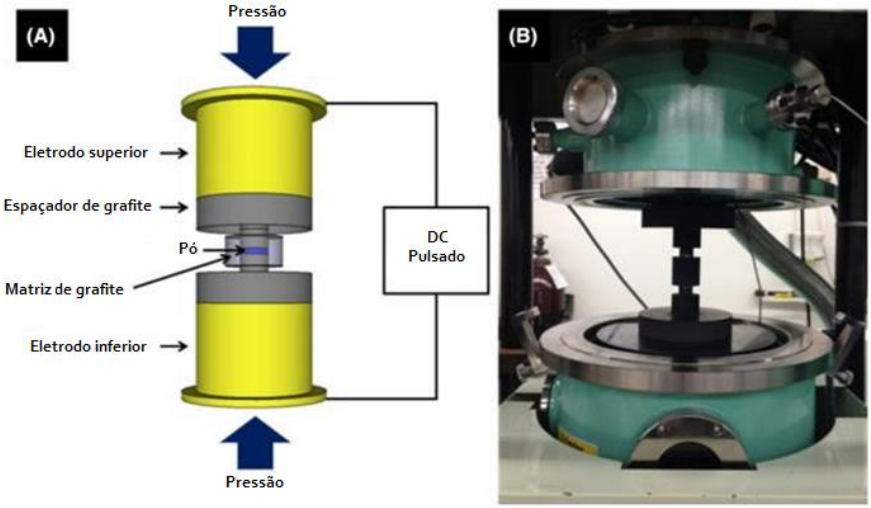
A sinterização por plasma consiste em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio dos íons do plasma sobre a superfície (Bordia *et al.,* 2017). É uma técnica considerada emergente e fornece vantagens significativas no processamento de materiais de alta temperatura com baixa deformabilidade. Além disso, pode ser aplicada na produção de amostras a partir de uma ampla gama de pós (metais puros, ligas, cerâmicas, etc). Essa técnica proporciona altas taxas de aquecimento, ampla gama de temperatura e tempo de sinterização curto em comparação as técnicas convencionais (Mondet *et al.,* 2017).

A técnica de sinterização por plasma foi desenvolvida pela primeira vez em 1930, mas não possuía uma tecnologia boa suficiente para ser comercializada. Em 1980, a técnica foi desenvolvida e vários laboratórios de pesquisa - especialmente no Japão - começaram a usá-la. A sinterização por pulsos de corrente elétrica foi

mencionada pela primeira vez em uma patente dos EUA publicada em 1913. A patente visava proteger o sistema de sinterização assistido por pressão e corrente no vácuo. Cerca de 50 anos depois - e cerca de 20 patentes adicionais - Kiyoshi Inoue inventou a “sinterização de faíscas”, no entanto, sua comercialização não foi um grande sucesso. No final de 1970, antes mesmo de a Lockheed Missile e a Space Co. comprarem partes do trabalho de Inoue, a mesma técnica foi usada para produzir produtos com forma quase líquida, componentes muito grandes, materiais funcionalmente graduados e compósitos de não-equilíbrio. Mas havia pouca documentação da implementação bem-sucedida do processo na indústria. Depois que as patentes de Inoue expiraram no início dos anos 90, as empresas japonesas (em particular a Sumitomo Coal Mining Co., Ltd.) começaram a produzir máquinas SPS. Posteriormente, a FCT Systeme GmbH, na Alemanha, e a Thermal Technology LLC, Inc., nos EUA, começaram a produzir equipamentos similares baseados em corrente contínua pulsada. Atualmente, várias empresas na China, Coréia e Japão oferecem instalações FAST/SPS, e o número de dispositivos FAST/SPS instalados globalmente é estimado em 1750 (representando dois terços da indústria) (Cavaliere *et al.,* 2019).

A SPS é geralmente equipada com uma câmara de vácuo, onde uma matriz de grafite é posicionada, e um sistema de pressão hidráulica para a aplicação de pressão (Figura 17). Primeiro, a mistura de pó de metal-diamante é axialmente compactada dentro da matriz de grafite até que a pressão desejada seja alcançada (Bordia *et al.* 2017).

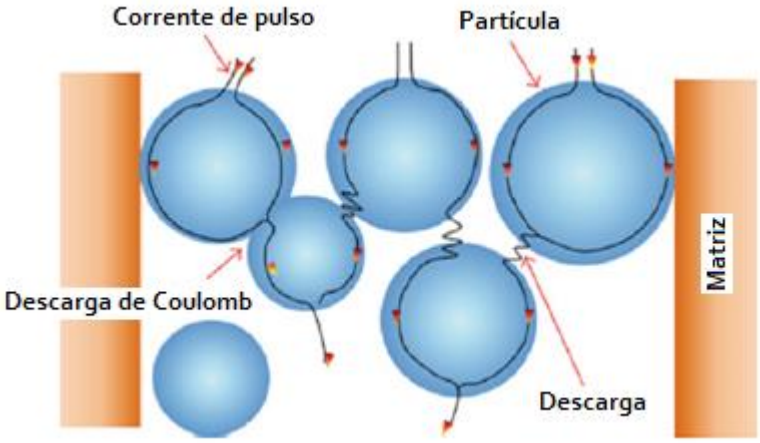
Figura 17 – Representação esquemática da sinterização por plasma.



Fonte: Bordia *et al.* (2017).

Durante a sinterização, o pó pressurizado é aquecido passando por uma corrente pulsada de alta frequência através da matriz de grafite e, no caso de materiais condutores, também através do pó sinterizado (Figura 18). A transição de pulsos de corrente através do pó leva à formação de descargas de plasma/faíscas entre partículas de pó adjacentes (Tillmann *et al.,* 2010; Bączek *et al.,* 2018).

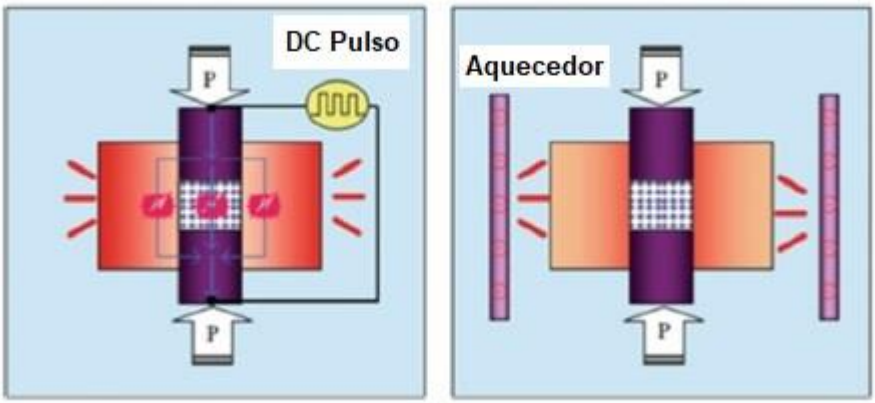
Figura 18 – Corrente pulsada que flui através de partículas de pó.



Fonte: Cavaliere *et al.,* (2019).

A pressão externa e um campo elétrico são aplicados simultaneamente para aumentar a densificação dos compactos em pó. Dessa forma, os pós são aquecidos tanto de fora quanto de dentro e altas densidades relativas são alcançadas em um tempo muito curto, e pós nanométricos podem ser sinterizados sem um considerável crescimento de grãos, algo que não é possível em um processo convencional de sinterização (Figura 19) (Bordia *et al.,* 2017; Cavaliere *et al.,* 2019).

Figura 19 – Comparação entre os métodos SPS e de sinterização convencional.

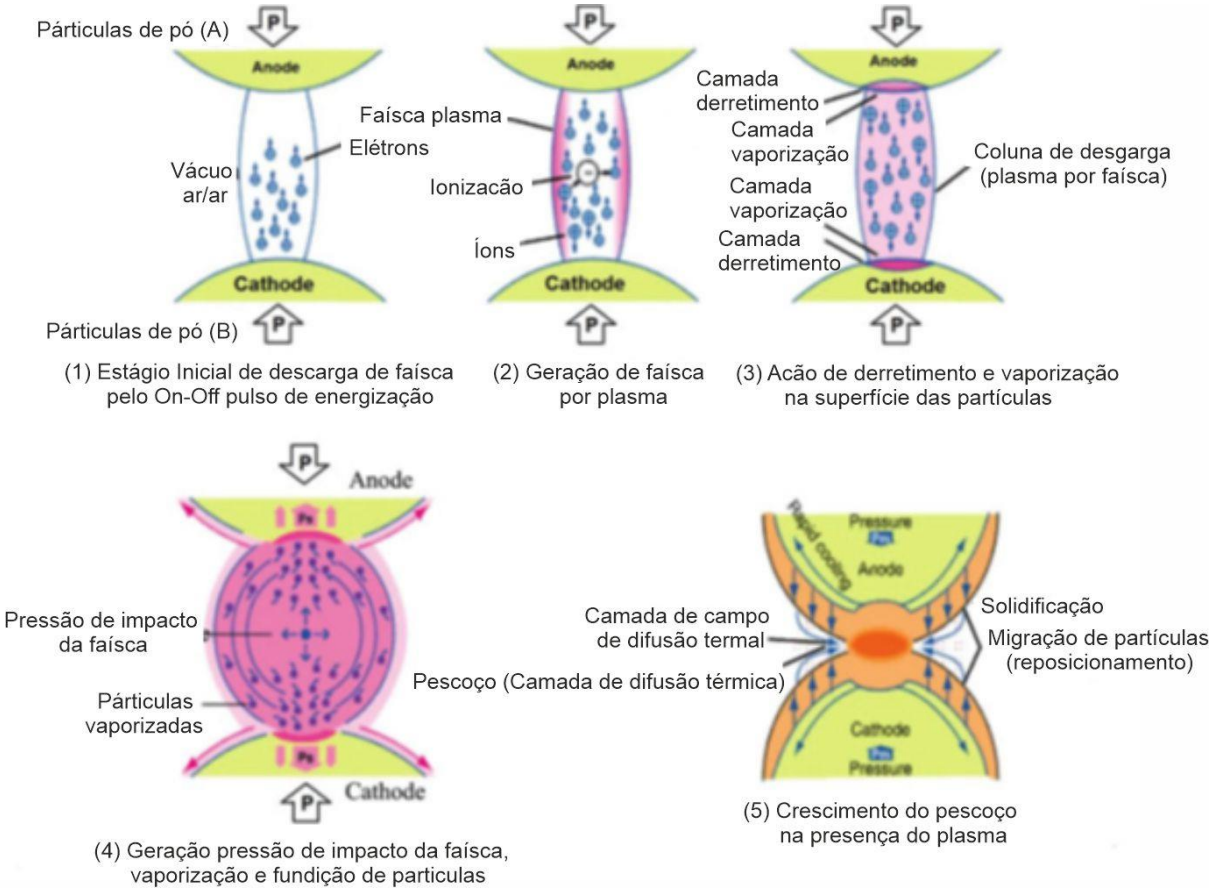


Fonte: Cavaliere *et al.* (2019).

Durante o processo SPS, ocorre a vaporização e as superfícies das partículas de pó se fundem, formas constritas ou “pescoços” são produzidos gradualmente ao redor da área de contato entre as partículas (Figura 20, 21). A transformação plástica progride durante a sinterização, resultando em um compactado sinterizado com mais de 99% de densidade (Cavaliere *et al.,* 2019).

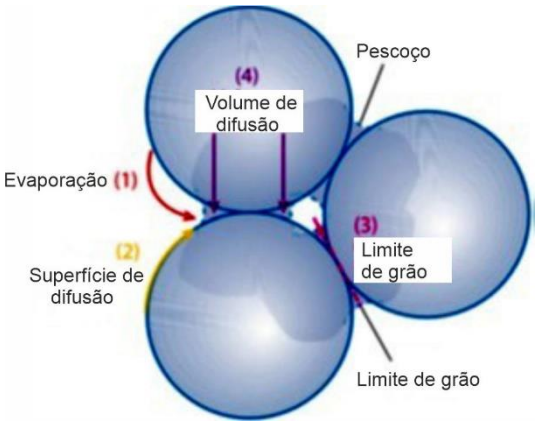
A tensão de compressão aplicado na SPS resulta em melhor contato entre as partículas de pó, desencadeando mecanismos de densificação como, por exemplo, deformação plástica e deslizamento de contorno de grão (Guillon *et al.,* 2014). Ainda pode-se citar mecanismos envolvidos no transporte de massa e mecanismos para a formação dos “pescoços”, como evaporação, a difusão superficial, o limite dos grãos e a difusão de volume (Figura 20, 21) (Cavaliere *et al.,* 2019).

Figura 20 – Mecanismo básico de formação do pescoço por plasma de faísca.



Fonte: Cavaliere *et al.,* (2019).

Figura 21 – Mecanismos de transporte de massa que estão envolvidos na sinterização.



Fonte: Cavaliere *et al.,* (2019).

Durante o estágio inicial, o empacotamento das partículas e a formação de pescoços é de 2 a 3% da densificação total. Durante o estágio intermediário, a maior parte da porosidade ainda está aberta e o compacto encolhe até que 92% da densificação total seja alcançada. Deve-se notar que os mecanismos ativos durante este estágio são a densificação de volume, a difusão do limite de grão. O isolamento dos poros ocorre durante o último estágio. Na maioria dos casos, os poros isolados são colocados entre três ou mais partículas. (Cavaliere *et al.,* 2019).

De acordo com Cavaliere *et al.,* 2019 essa técnica pode ter algumas vantagens e desvantagens, a saber:

a) Vantagens:

- A temperatura usada no SPS é geralmente 200–1000 °C mais baixa do que nas técnicas convencionais de sinterização.
- Temperatura e tempo de espera - ocorrem em um curto período de tempo (5 a 25 minutos) e oferecem uma possibilidade de controle de microestrutura e crescimento de grãos.
- A existência de alta corrente, além de pressões locais de até 300 toneladas, leva à formação de conexões - e consequentemente formação de pescoços - entre partículas dos pós. Ao aumentar a pressão, a deformação plástica das partículas leva a altas densidades.
- Economicamente, o custo do SPS é cerca de 50 a 80% menor do que as técnicas convencionais de sinterização. Tais reduções de custo são atribuídas

à alta taxa de produção, alta taxa de aquecimento e baixo tempo de sinterização.

- No SPS, o crescimento de grãos e a formação de poros são retardados devido à alta taxa de aquecimento, altas densidades relativas são alcançadas.
- A direção do padrão de corrente e pulso não afeta a interação entre os materiais primários e a taxa de crescimento, respectivamente.
- Controle confiável dos parâmetros do processo de sinterização e consequentemente controle de sua microestrutura.
- Existe a possibilidade de combinar métodos de sinterização, como SPS-HP, SPS-sinterização por microondas, etc.
- Ligantes não são necessários.
- Melhor purificação e ativação de superfícies de partículas de pó.
- Diferentes materiais (metais, cerâmicas, compósitos) podem ser processados.
- Alta eficiência energética.
- Operação fácil.

b) Desvantagens:

- Apenas formas simétricas simples podem ser preparadas.
- É necessário um gerador DC pulsado de alto custo.
- Densificação não uniforme para materiais em pó com diâmetro menor que 100 nm.

Diante da fundamentação apresentada, destaca-se a importância do desenvolvimento desta tese, a qual traz como novidades ao estado da arte o uso da variação da liga Invar, que tem como principal característica o baixo coeficiente de expansão térmico, propriedade importante contra um dos principais problemas das ferramentas diamantadas que é o desprendimento precoce do diamante, pelo fato do diamante ter CET perto a zero; a adição do Nb tem o intuito de fornecer melhores propriedades físico-mecânicas à liga, além de ser um produto em sua grande maioria produzido no Brasil; a sinterização por SPS vem sendo amplamente utilizada por diversos estudos para produção de ligas para ferramentas diamantadas, por apresentar resultados muito satisfatórios (Gutiérrez-González *et al.,* 2017; Chang *et al.,* 2017; Bączek *et al.,* 2018) e foi escolhida para o presente estudo.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

No presente trabalho foram utilizados na preparação dos corpos de prova, pós de Fe, Ni e Nb descritos na Tabela 7. A metodologia proposta para execução deste, constitui-se em utilizar a técnica de moagem de alta energia (MAE), como rota da metalurgia do pó, nos tempos de moagem de 1 hora, 2 horas e 30 minutos, 5, 10 e 20 horas, para obtenção e homogeneização dos compósitos, e dessa forma realizar análises do melhor tempo. Assim, utilizando a sinterização via SPS nas temperaturas de 700, 750 e 800 ºC, durante 3 minutos para uma pressão de 35 MPa, identificar quais destes parâmetros obteremos melhores resultados globais, para posteriormente empregar a matriz na produção de ferramentas diamantadas.

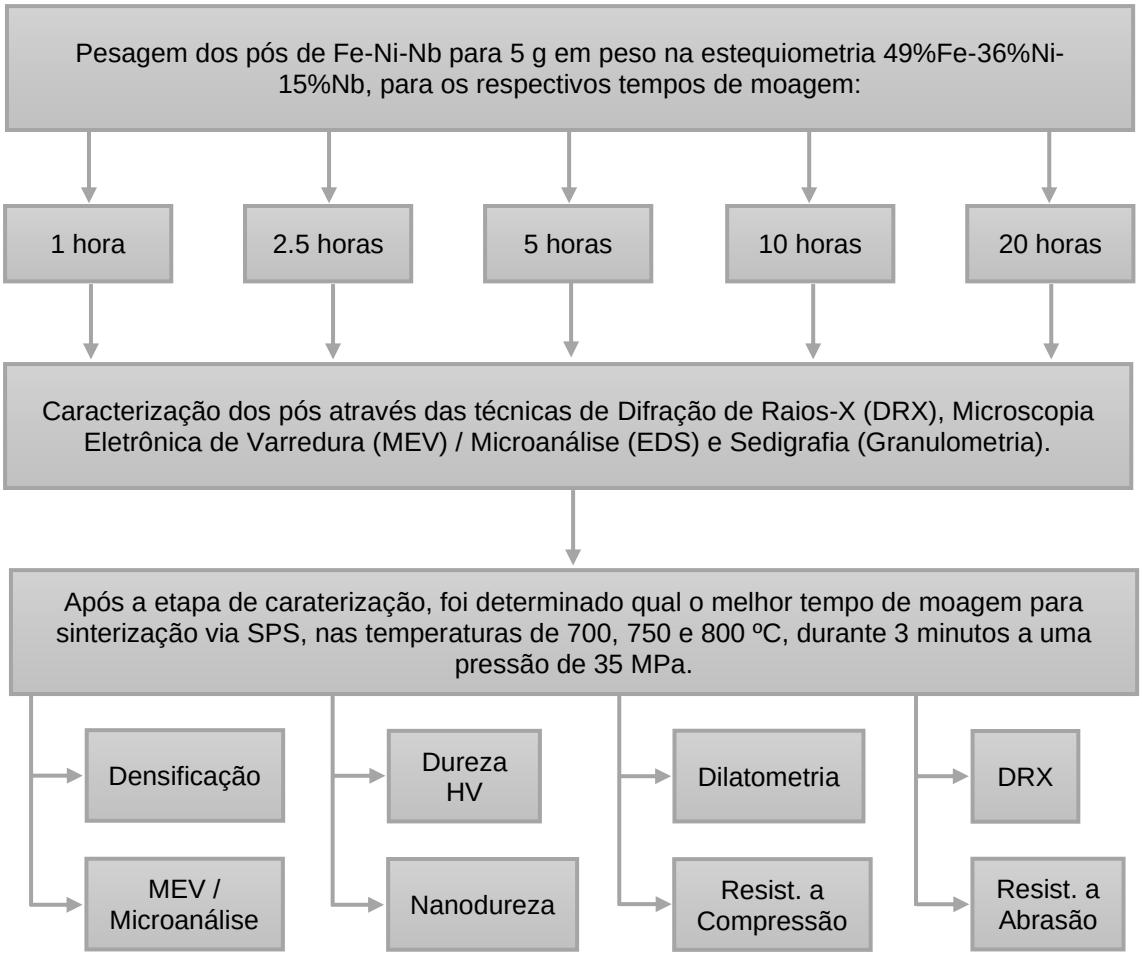
Tabela 7 – Especificações do fabricante para os pós de Fe, Ni e Nb.

Elemento	Formato	Tamanho Médio de Partícula	Densidade	Fabricante
Fe	Atomizado	50 µm	7,87 g/cm^3	Metalpó
Ni	Atomizado	59 µm	8,91 g/cm^3	Metalpó
Nb	HDH	45 µm	8,57 g/cm^3	EEL/USP

Fonte: Autor.

A Figura 22 apresenta o fluxo experimental para o desenvolvimento deste trabalho, em seguida é detalhada cada uma das etapas.

Figura 22 – Fluxograma experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Autor.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

As densidades teóricas do Fe (ρ_{TA}), Ni (ρ_{TB}) e Nb (ρ_{TC}) são respectivamente: 7,87 g/cm^3, 8,91 g/cm^3 e 8,57g/cm^3. Assim, segundo a regra das misturas para sistemas particulados (German, 1992), o cálculo da densidade teórica (ρ_T) para cada matriz é:

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

onde: m_A é a massa do Fe, m_B é a massa do Ni e m_C é a massa do Nb em gramas.

Considerando que a massa total utilizada no processo de moagem foi de 5 gramas, para cada tempo, utilizando os valores de densidade expostos acima, a Tabela 8 a seguir, mostra a quantidade (g) de cada elemento e sua densidade teórica.

Tabela 8 – Quantidade de material utilizado e a densidade teórica para a matriz estudada.

Matriz Metálica	Fe (g)	Ni (g)	Nb (g)	Densidade Teórica (ρ_T) - (g/cm^3)
49%Fe - 36%Ni - 15%Nb	2,45	1,80	0,75	8,32

Fonte: Autor.

3.3 – MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE)

A mistura foi realizada dentro de um moinho de alta energia do tipo vibratório – MODELO SPEX 8000. A relação bolas (Ø = 5 mm)/mistura foi de 10:1 (poder de microforjamento), considerando que os pós (5 g) e bolas (50 g) preencheram aproximadamente 25% da jarra, com intuito de promover uma homogeneização adequada, sem o risco de qualquer tipo de contaminação, já que a jarra e as bolas são de aço. Para inibir a oxidação dos pós, foi utilizado o reagente Ciclo-hexano P.A. (C_6H_{12}).

Ao final de cada tempo de moagem quando ocorreu à troca por outra amostra de pós, as bolas e a jarra foram lavadas com álcool etílico, para a retirada do pó aderido em sua superfície. O procedimento de lavagem se repetiu até a completa retirada dos pós que poderiam vir a interferir nas proporções das misturas seguintes. Os tempos de moagem foram de 1 hora, 2 horas e 30 minutos, 5, 10 e 20 horas.

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

Para quesito de comparação, também foi realizada a mistura convencional para cada composição, sem uso de MAE, foi realizada em misturador industrial para metais e diamantes, fabricado pela Pyramid, durante o tempo de 20 minutos, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Cabe ressaltar, que neste tipo de misturador não ocorre nenhum tipo de redução do tamanho dos pós, apenas mistura convencional.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PROCESSADOS

3.4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise morfológica dos pós foi realizada através do Microscópio Eletrônico de Varredura marca Shimadzu, modelo SSX-550, no CTGAS/RN, sendo as imagens geradas a partir de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). O objetivo desta análise consiste no acompanhamento das mudanças morfológicas dos pós em diferentes tempos de moagem.

3.4.2 – MICROANÁLISE

Com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio citado no item 3.4.1, foi realizada a microanálise em linha, obtendo informações sobre a presença de fases e soluções sólidas, composição química da amostra de forma qualitativa e, a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios-X característicos.

3.4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise difratométrica das amostras foram efetuadas em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD 7000, disponível no LAMAV/CTT/UENF, utilizando radiação monocromática Cu-Kα com filtro de níquel, uma tensão de 40 Kv e uma corrente de 30mA. A varredura foi feita variando 2θ de 20 a 120º, com passo (Δθ) de 0,02º e tempo de 2 segundos.

A determinação dos picos dos difratogramas e a identificação das fases presentes foram realizadas com o auxílio do banco de dados cristalográficos do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Um dos objetivos dessa primeira etapa do trabalho, é escolher o melhor tempo de moagem. A partir dessa escolha, nós entendemos ser necessário um difratograma mais detalhado sobre a matriz escolhida, para isso fizemos uma nova análise com os seguintes parâmetros: varredura variando 2θ de 20 a 120º, com passo (Δθ) de 0,02º e tempo de 20 segundos. Nessa nova análise foi realizado a técnica de refinamento de Rietveld afim de fazer ajustes no mesmo, obtendo assim uma melhor qualidade

nos resultados. O método de Rietveld é uma técnica de refinamento da estrutura cristalina através do ajuste de todo o padrão de difração. (Lala *et al.,* 2016; Andrade, 2003).

A partir dos resultados da análise de difração de raios-X, é possível determinar o tamanho médio do cristalito. Isso se justifica, pois através desta informação, pode-se associar a formação de solução sólida na MAE com a diminuição do tamanho médio de cristalito e aumento da microdeformação. Para o cálculo do tamanho médio de cristalito, foi escolhido o método da largura (equação de Scherrer), por apresentar uma boa aproximação. A Equação 2 apresenta a equação de Scherrer (Cullity, 1956; Monshi *et al.,* 2012; Kumar *et al.,* 2017).

$$t = \frac{0{,}9\ x\ \lambda}{\beta\ x \cos\theta} \qquad 2$$

Onde:

t é o tamanho do cristalito;

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

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

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

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

Para o cálculo das deformações angulares da rede cristalina, foi utilizada a fórmula descrita na equação 3. (Nekouei *et al.,* 2017).

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4} cot\theta \qquad 3$$

Onde:

ε é a microdeformação;

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

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

3.5 – SEDIGRAFIA (ANÁLISE GRANULOMÉTRICA)

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

dispersante. Este equipamento mede a faixa granulométrica das partículas de uma amostra através da difração de raios laser.

3.6 – DETERMINAÇÃO DA MASSA DAS MATRIZES METÁLICAS

Para calcular o valor da massa (m) necessária para a fabricação de cada amostra, usa-se a Equação 4 que relaciona o valor da densidade teórica de cada matriz (ρ_T), Tabela 8, e o volume do molde de grafite de diâmetro de 5 mm (V). Para o presente trabalho, foram produzidas amostras com alturas diferentes, variando de acordo com o ensaio, para o ensaio de compressão, foram produzidas amostras de 8 mm de altura, para os demais ensaios as amostras tiveram 5 mm.

$$\rho_T = \frac{m}{V} \qquad 4$$

A mistura dos pós metálicos foi confinada na cavidade cilíndrica da matriz de sinterização via SPS, conforme descrito em detalhes na seção 3.7. O volume de confinamento para os pós metálicos foi:

$$V = AH \qquad 5$$

onde: A é a área da base do cilindro, πR^2; H é a altura.

Resolvendo a equação 5, temos:

5 mm de altura	**8 mm de altura**
$V = AH$	$V = AH$
$V = \pi R^2 H$	$V = \pi R^2 H$
$V = 3{,}14.2{,}5^2.5$	$V = 3{,}14.2{,}5^2.8$
$V = 98{,}125\ mm^3$	$V = 157\ mm^3$
$V = 0{,}098\ cm^3$	$V = 0{,}157\ cm^3$

O valor da massa para a fabricação de cada matriz foi calculado utilizando a Equação 4 e o valor obtido para o volume. Na Tabela 9 está apresentada a quantidade necessária de massa para cada matriz metálica pesquisada.

Tabela 9 – Quantidade de massa necessária para a fabricação de cada matriz.

Amostra	**Massa (g)**	
	5 mm	8 mm
49%Fe - 36%Ni - 15%Nb	0,815	1,306

Fonte: Autor.

3.7 – SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE PULSADA (*Spark Plasma Sintering* - SPS)

A técnica de sinterização *"Spark Plasma Sintering"* consiste na passagem de pulsos de corrente DC para o aquecimento da amostra a ser sinterizada. Neste trabalho o equipamento de SPS utilizado é o da marca japonesa Fuji-SPS (modelo 211Lx), uma empresa pioneira nesta tecnologia.

A partir dos sistemas de controle, o processo de sinterização via SPS pode ser feito através de programação ou manualmente. Informações tais como temperatura, tensão, corrente, pressão aplicada e vácuo são obtidas instantaneamente durante o processo.

Para a realização do experimento, primeiramente o pó é colocado diretamente dentro de um molde cilíndrico de grafite com 5 mm de diâmetro interno. O molde é de grafite por possuir excelente resistência mecânica até temperaturas muito elevadas, assim como alta condutividade térmica e elétrica. Além disso, utilizam-se folhas de grafite nas paredes internas do molde e na superfície dos pistões para evitar o contato entre a amostra e o molde, facilitando a retirada da amostra após a sinterização, além de melhorar o contato elétrico durante o processo.

O molde contendo o pó é colocado dentro da câmara de sinterização que, por sua vez, deve ser evacuada e uma pressão inicial é aplicada, promovendo rearranjo das partículas e melhor compactação "a verde". Para sinterizações abaixo de 300 ºC não é necessário à utilização de vácuo. Contudo, acima desta temperatura se faz necessário para garantir a integridade do molde de grafite. Acima de 1800 ºC recomenda-se o uso de gás argônio. Desta forma, como todas as sinterizações foram realizadas nas temperaturas de 700, 750 e 800 ºC, a câmara de sinterização foi evacuada não sendo necessária a utilização de gás de argônio. Além disso, todas as sinterizações foram realizadas a uma pressão de 35 MPa, com uma rampa de 4 minutos até a temperatura de sinterização, mantendo-se uma isoterma de 3 minutos.

Após a obtenção das amostras sinterizadas via SPS, as mesmas foram limpas para a remoção da folha de grafite que fica impregnada na superfície.

3.8 – CÁLCULO DA DENSIDADE

A densidade é definida simplesmente como uma razão de massa e volume. No entanto, de acordo com o método usado para determinar ambos os valores, a densidade pode assumir diferentes significados.

A densidade teórica (ρ_T) foi calculada e apresentada na seção 3.2, enquanto que a densidade aparente (ρ_a) foi obtida utilizando a Equação 6.

$$\rho_a = \frac{m}{V} \qquad 6$$

Onde: m é a massa em gramas e V é o volume em cm^3 da amostra metálica.

As matrizes metálicas tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um micrômetro digital Mitutoyo com precisão de 0,001 mm.

Nesta definição de densidade se enquadram as situações reais, nas quais a amostra é composta por poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas, etc. A densidade é simplesmente a razão entre a massa da amostra por seu volume total. O método usado para determinar esta densidade deve considerar todos os tipos de porosidade presentes na amostra.

A densidade relativa (ρ_R) demonstra a diferença entre a densidade experimental do material sinterizado e a teórica, ou seja, é a razão entre a densidade aparente (ρ_a) da amostra e a densidade teórica (ρ_T) do material, conforme mostra a Equação 7.

$$\rho_R = \frac{\rho_a}{\rho_T} \qquad 7$$

3.9 – PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras foram submetidas a embutimento à quente em baquelite para facilitar o manuseio durante as etapas de lixamento e polimento. Após o embutimento, as amostras foram lixadas em uma politriz semiautomática, sob fluxo constante de água, na sequência de lixas com 100, 200, 400, 600 e 1200 de granulometria,

alternando o sentido da amostra em 90º a cada troca de lixa, o que promove a eliminação dos riscos da etapa anterior, garantindo maior planificação da superfície.

Após a etapa de lixamento, foi realizada a limpeza ultrassônica das amostras. Em seguida, efetuou-se o polimento das amostras, o mesmo foi feito de forma manual utilizando a substância abrasiva alumina em solução aquosa (Al_2O_3), de granulometria 1 e 0,3 µm, utilizando um pano TWI e álcool concentrado como lubrificante.

3.10 – ENSAIO DE DUREZA VICKERS (HV)

Um dos métodos para avaliação da resistência mecânica da liga. A dureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi determinada por ensaio em durômetro Shimadzu HMV-2T, disponível no laboratório de Metalurgia Física no LAMAV/CTT/UENF, com carga de 2 kgf, durante 10 segundos. Em cada amostra foram realizadas 5 indentações, respeitando o espaçamento da borda e o espaço de duas diagonais e meia entre as indentações.

3.11 – ENSAIO DE NANODUREZA VICKERS (HV)

Os ensaios de Nanodureza Vickers, foram conduzidos no equipamento DUH-211S (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester) fabricado pela SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Caracterização do IFES. Este equipamento permite a aplicação de cargas de 0,1 mN a 1960 mN com um software que registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. Utilizou-se carga de 0,050 N. Foram realizadas mais de dez indentações por amostra, de modo que os resultados apresentados correspondem à média aritmética dessas medidas.

Ensaios de nano indentação foram realizados com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas de cada fase e microconstituinte. Ao contrário dos ensaios de macro dureza em que se aplica uma carga fixa, na nano indentação se utiliza uma carga dinâmica (P) que aumenta linearmente com tempo, o que permite acompanhar a penetração do indentador (h) durante as etapas de carregamento e descarregamento. Dessa forma, é possível avaliar regiões ou microconstituinte específicos da microestrutura do material.

Para todos os testes foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Força máxima de carregamento: 50 mN (2,0 gf);

- Tempo de duração da aplicação da força: 30 segundos;
- Tempo de permanência na carga máxima: 10 segundos;
- Tempo de remoção da força (descarregamento): 30 segundos.

3.12 – ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados nas matrizes metálicas para obter os dados de limite de escoamento (σ_e), e módulo elástico (E). Foram feitos em um equipamento universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5582 – 100 KN de capacidade, usando uma velocidade de 1 mm/min, disponível no LAMAV/CTT/UENF. Foram utilizadas para os ensaios, três amostras para cada temperatura de sinterização.

3.13 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA A ABRASÃO

Os ensaios comparativos do desgaste das matrizes foram realizados num abrasímetro modificado, modelo Aropol-E, fabricado pela Arotec, disponível no setor de Superduros do LAMAV/CTT/UENF.

As amostras foram acopladas ao mandril verticalmente a um disco de granito, em suporte com fixador. Foi utilizada rotação de 100 RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 475 g, durante os tempos de 5, 10 e 15 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de granito, a amostra foi mantida fixa em uma linha perimetral, p = 408,2 mm, sob vazão de água de 0,5 l/min, preconizada por Ferreira (2013).

O material para corte foi o granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria grossa, variando de 4 a 20 mm, petrograficamente classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlina micropertítico, 24% de plagioclásio, 11 de biotita e 2% de acessórios.

O material, acima descrito, apresenta massa específica de 2,67 g/cm^3, absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0.93%. Foi, então, utilizado um disco, deste granito, com 220 mm de diâmetro e com altura de 1,5 cm.

É importante dizer que antes do início do ensaio e após cada tempo estudado, as amostras foram pesadas em balança digital Scaltec de precisão de 0,001 para medida da variação de massa (ΔM), determinar a resistência a abrasão (RA) e o índice

de desgaste linear (IDL) sofrido, também sendo realizada imagem da amostra via Microscopia de Varredura Confocal para acompanhamento da morfologia da superfície e rugosidade. Essas informações são obtidas através das Equações 8, 9 e 10.

$$\Delta M = \frac{m_i + m_f}{m_i} \times 100 \qquad 8$$

Onde: ΔM é a perda de massa (%), m_i é a massa inicial e m_f é a massa final.

$$RA = \frac{1}{\Delta M} \qquad 9$$

Onde: RA é a resistência a abrasão (%) e ΔM é a perda de massa (%).

$$IDL = \frac{\Delta M}{t \,.\, v} \text{ (mg/m)} \qquad 10$$

Onde:
$\Delta M = m_i - m_f$, é a perda de massa (mg);
t é o tempo de duração do ensaio (min);
v é a velocidade linear (perímetro x rotação = m/min).

3.14 – MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER

A microscopia confocal de varredura a laser representa um dos mais importantes avanços da microscopia de luz, já desenvolvida, principalmente, porque é uma técnica capaz de visualizar em profundidade. No microscópio confocal, todas as estrturas fora de foco são eliminadas na formação da imagem, deixando a imagem com melhor definição e profundidade do campo em relação a microscopia óptica convencional.

Outra vantagem sobre a microscopia óptica convencional é a capacidade que o confocal tem de realizar imagens em seções ópticas para amostras com maior espessura, possibilitando a posterior sobreposição destas imagens para a formação de uma imagem em 3D (LaCTAD, 2014). As amostras utilizadas no ensaio de abrasão foram analisadas com o intuito de observar o aspecto morfológico da superfície e também obter valores médios de rugosidade (Ra), para cada tempo do ensaio.

3.15 – DILATOMETRIA

A dilatometria foi realizada em um dilatômetro – Modelo DIL 402, NETZSCH – no laboratório LMCME da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Estudar o coeficiente de expansão térmico da liga é importante, para entender se houve ganho ou perda com relação ao CET da Invar, qual foi a contribuição do Nb para este fenômeno.

Os parâmetros utilizados no ensaio foram uma taxa de aquecimento de 10 ºC por minuto e uma isoterma na temperatura de 800 ºC durante uma hora em atmosfera de argônio, com o objetivo de estudar o comportamento da liga na sua temperatura média de trabalho, podendo até atingir esta temperatura na região de corte.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

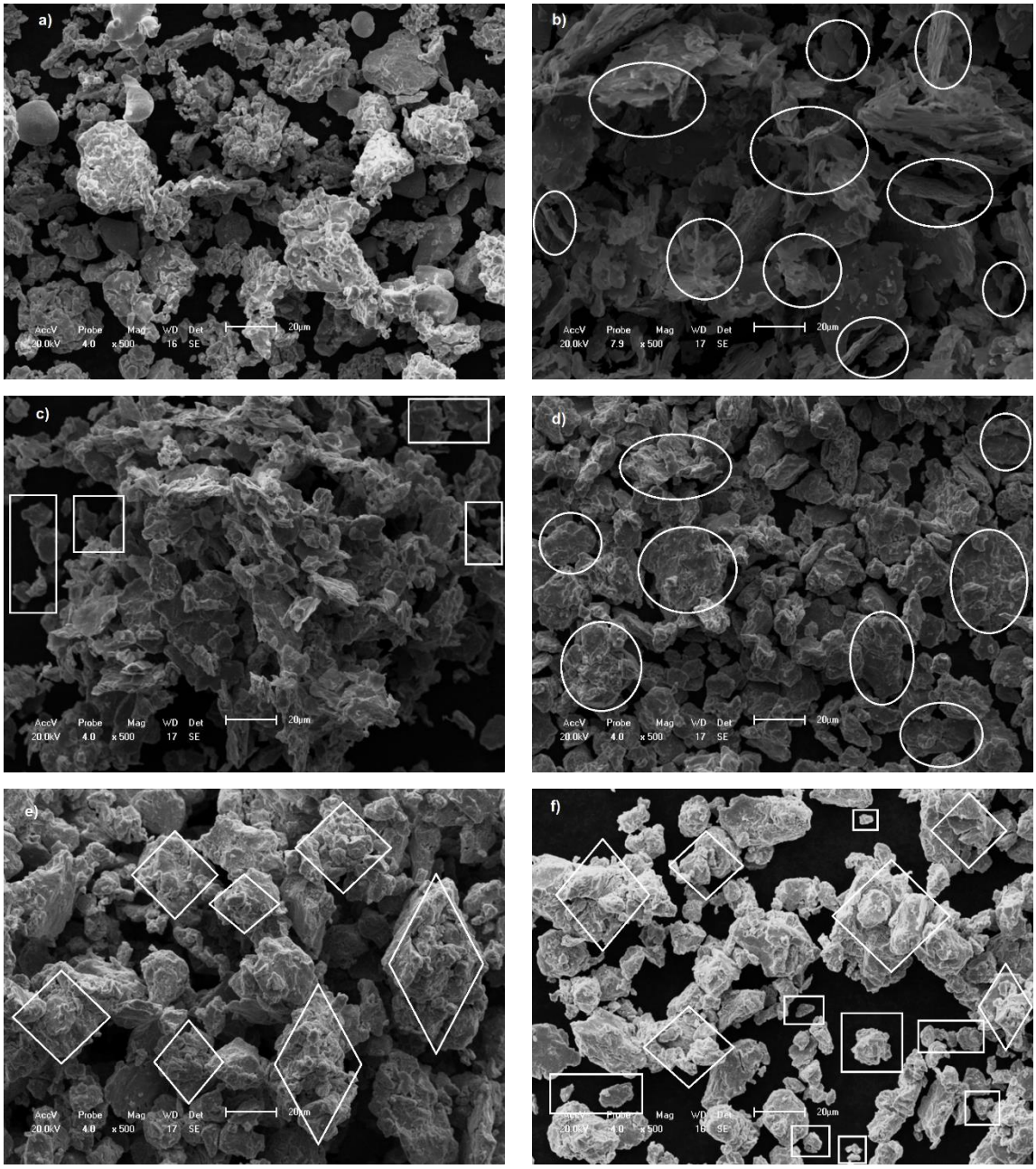
4.1 – MORFOLOGIA

A seguir serão apresentados os resultados da morfologia dos pós para a composição 49%Fe-36%Ni-15%Nb, de acordo com Araujo (2018). Na Figura 23a para o tempo de 20 min houve aglomeração como já era esperado, por outro lado, no tempo de 1h de moagem todas as partículas sofreram achatamento (Figura 23b); e com 2 horas e 30 minutos houve quebra e deformação das partículas (Figura 23c); com 5h de moagem as partículas se apresentaram achatadas e encruadas (Figura 23d); com 10h observa-se a micro soldagem das partículas (Figura 23e) e por fim com 20h de moagem ocorre o processo de quebra e micro soldagem (Figura 23f).

De forma geral, a morfologia das partículas apresentou forma irregular, achatada e com aglomeração, o que é esperado devido à alta energia superficial a qual são submetidas. Esse resultado reflete processos de deformação plástica, fratura e microsoldagem que as partículas sofrem durante a moagem, onde muitas nanopartículas são soldadas à superfície das partículas com tamanho micron, formando camadas microsoldadas altamente deformadas.

Foi observado um processo de microsoldagem e a formação de solução sólida extensiva de Fe-Ni-Nb no tempo de 10 horas de moagem. O nióbio em grande quantidade (15% em massa) e sendo um elemento superplástico apresentou grandes partículas de aglomerados, onde estas aguentam maior deformação e fraturam menos (Younes *et al.,* 2018; Chen *et al.,* 2017; Raanaei *et al.,* 2016; Rane *et al.,* 2003) e também uma tendência a formação de solução sólida.

Figura 23 – Micrografias com 500x de aumento para composição 49%Fe-36%Ni-15%Nb: (a) 20 minutos (mistura convencional), (b) 1 hora, (c) 2 horas e 30 minutos, (d) 5 horas, (e) 10 horas e (f) 20 horas. Onde os círculos representam achatamento, retângulos quebra e losangos microsoldagem a frio.

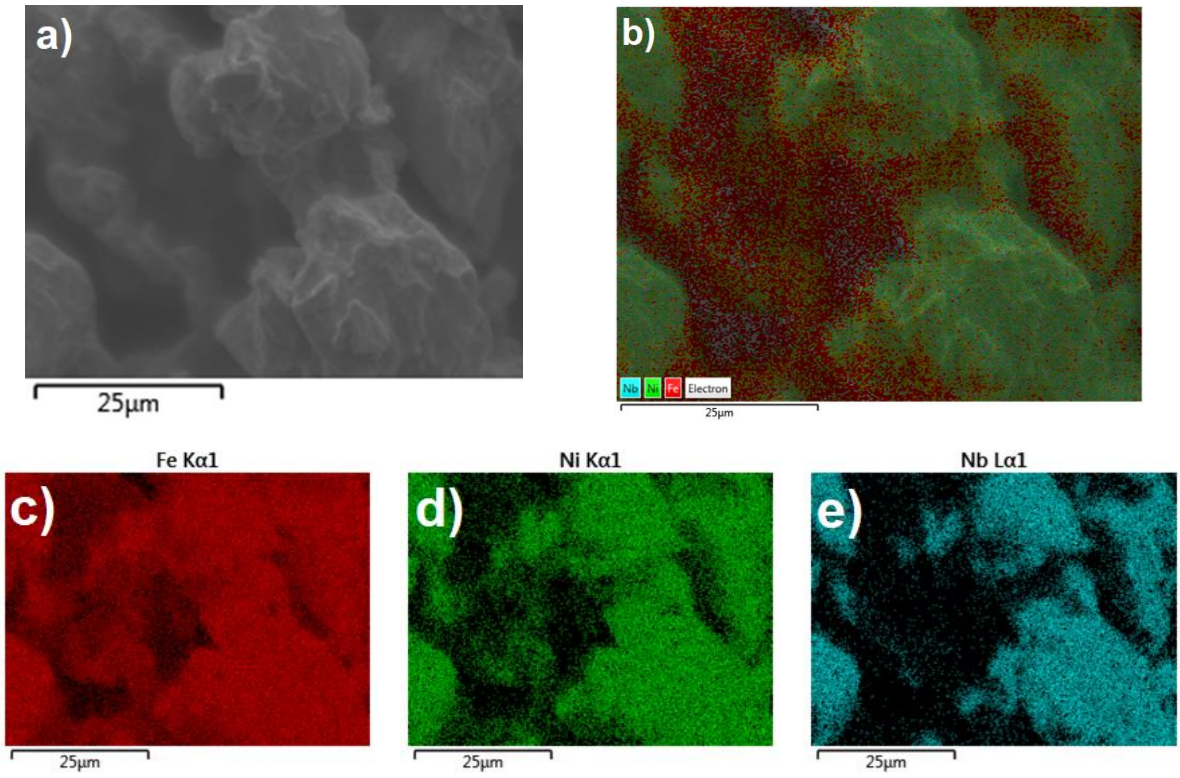


Fonte: Araujo (2018)

4.2 – MAPAS DE COMPOSIÇÃO E EDS DE LINHA

Através da Figura 24 podemos observar que com 10 horas de moagem os mapas de composição indicam uma distribuição uniforme entre os elementos Fe-Ni-Nb, evidenciando assim possível formação de solução sólida extensiva.

Figura 24 – Fotos relacionadas à MAE durante 10 horas para composição 49%Fe-36%Ni-15%Nb: (a) micrografia da área utilizada para realizar o mapa de composição dos elementos; (b) mapa de composição dos elementos referentes a micrografia (a); (c) mapa de composição do Fe; (d) mapa de composição do Ni; (e) mapa de composição do Nb.

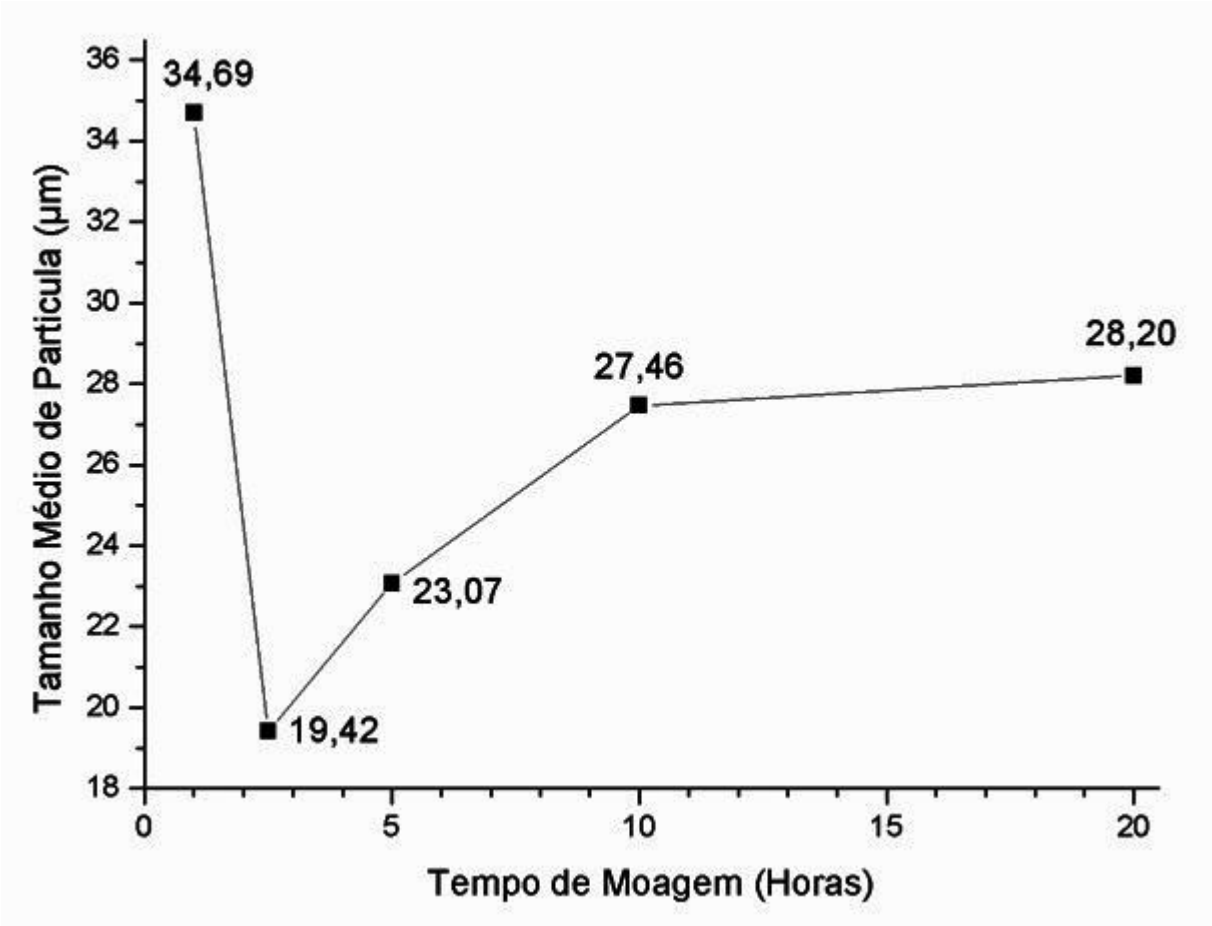


Fonte: Araujo (2018)

4.3 – ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Como mostrado na Figura 25, devido a super plasticidade do Nb e pela adição de um teor mais elevado (15% em massa), que permite que a liga suporte uma maior deformação até encruar (Oliveira, 2010). Na moagem durante 1h há o aumento do tamanho médio de partícula, pelo processo de achatamento (Figura 23b), devido ao aumento da capacidade de encruar e pela maior quantidade de Nb, permitindo que o mesmo aglutine as partículas. Em 2 horas e 30 minutos foi observado fratura das partículas como forma de diminuição de energia superficial (Figura 23c) e após o tempo de 2 horas e 30 minutos de moagem nota-se o aumento do tamanho médio de partícula devido a micro soldagem e início da formação da solução sólida que se dá por completa em 10h.

Figura 25 – Tamanho médio de partícula com os tempos de moagem para a composição 49%Fe36%Ni15%Nb.



Fonte: Araujo (2018).

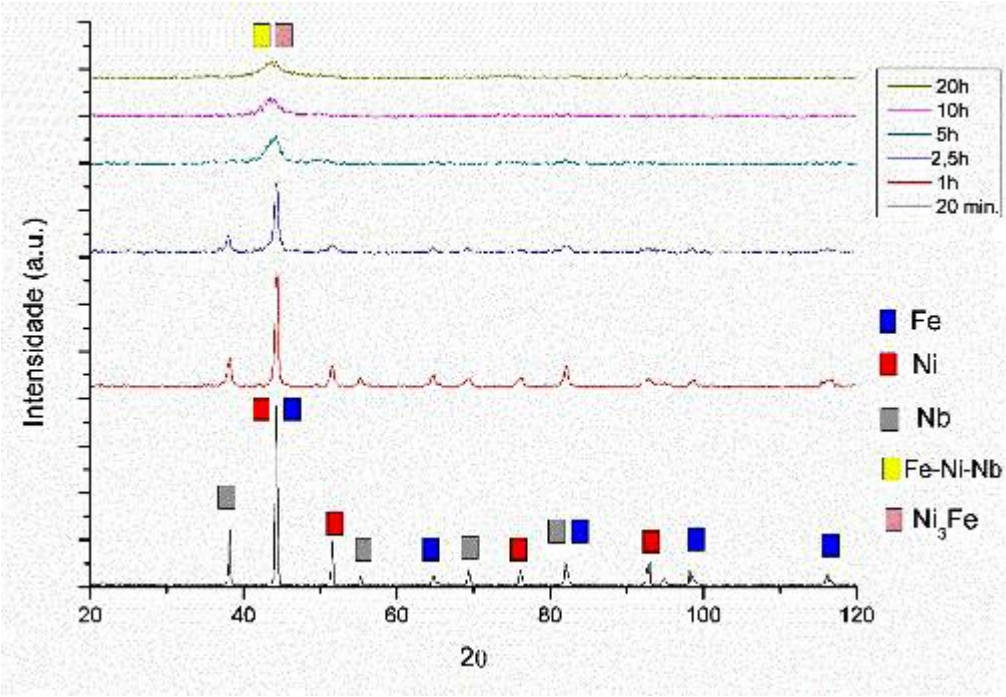
4.4 – ANÁLISE DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE RITVELD

Os padrões de DRX registrados para a mistura de pós 49%Fe36%Ni15%Nb tratadas no MAE nos diferentes tempos de moagem foram analisados para verificação da formação de solução sólida. Em 20 min foi observado picos de difração de Fe, Ni e Nb (Figura 26), em 1 hora há um alargamento dos picos indicando que houve um refinamento dos grãos. O pequeno deslocamento dos picos de Fe para novas posições angulares de Bragg, e a redução significativa da intensidade dos picos de Ni e Nb demonstra que houve a dissolução de Ni e Nb no Fe. O aumento do tempo de moagem mostra o desaparecimento dos picos tanto de Ni quanto de Nb, indicando que esses elementos foram completamente dissolvidos no Fe, assim formando a solução sólida Fe-Ni-Nb (Nekouei *et al.,* 2017; Loginov *et al.,* 2017; Lala *et al.,* 2016; Younes *et al.,* 2018; Li *et al.,* 2018).

Vale salientar que não foi encontrado a ficha de padrão ICDD referente a fase Fe-Ni-Nb, a não existência desta ficha pode ser explicada pelo ineditismo da mesma. Para o maior tempo de moagem (20h) (Figura 26), foi possível observar a formação da fase quimicamente ordenada Ni_3Fe.

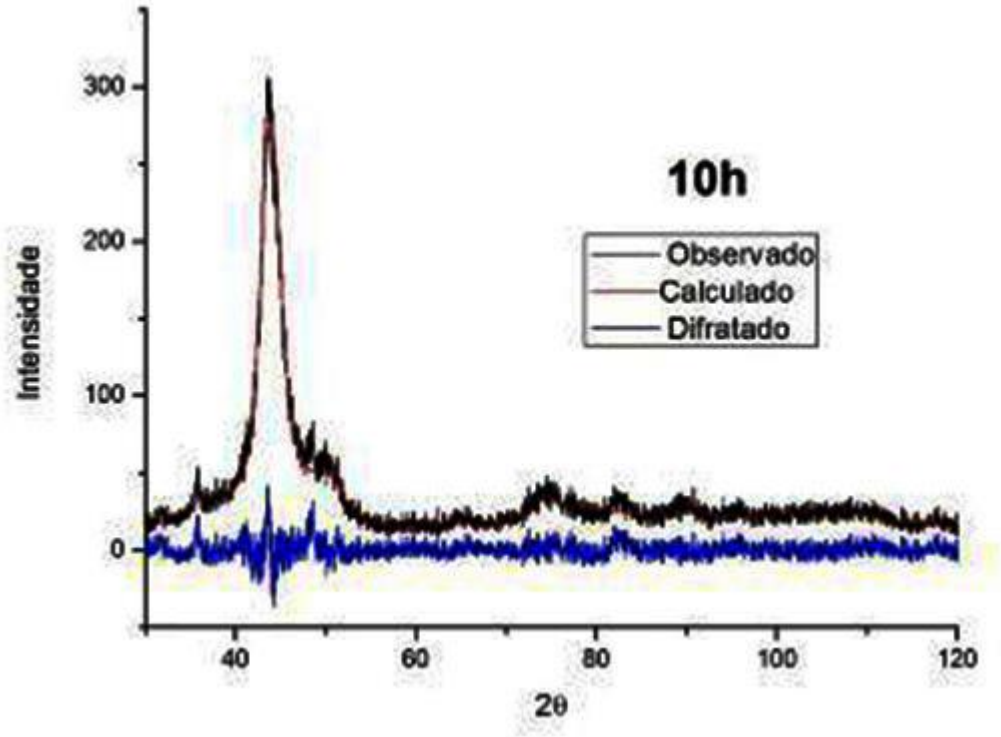
O difratograma refinado pelo método de Rietveld, onde o valor de qualidade dos resultados do refinamento foram avaliados minimizando os fatores R de perfil ponderado (Rwp) e os desvios padrão de Rietveld das quantidades de parâmetro estrutural X2 são apresentados na Figura 27 (Huang *et al.,* 2017). Nota-se a presença dos mesmos picos das fases cristalinas observados nos espectros de DRX, entretanto ajustados e sem ruído, mostrando de forma mais clara a amorfização com o aumento do tempo de moagem.

Figura 26 – Difratogramas em diferentes tempos de moagem para a composição de 49%Fe36%Ni15%Nb.



Fonte: Araujo (2018).

Figura 27 – Difratograma com refinamento obtido pelo método de Rietveld para a composição de 49%Fe36%Ni15%Nb com 10h de MAE.



Fonte: Araujo (2018).

4.5 – TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO

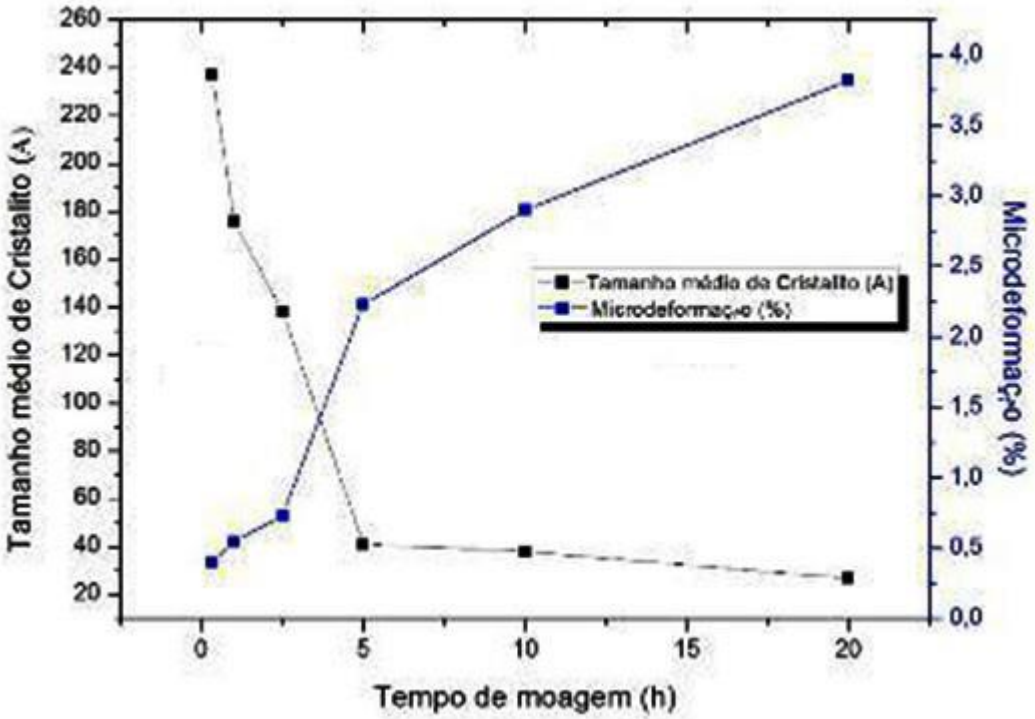
O tamanho do cristalito e a microdeformação da rede cristalina foram determinados a partir das Equações 2 e 3 (Tabela 10). Esses parâmetros são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o cristalito maior a microdeformação. Nota-se que com o aumento do tempo de moagem houve uma maior microdeformação e a diminuição do tamanho médio do cristalito (Figura 28), corroborando com a diminuição da intensidade dos picos e o alargamento dos mesmos, assim caracterizando o fenômeno de formação de solução sólida, (Kumar *et al.,* 2017; Younes *et al.,* 2018; Chen *et al.,* 2017; Sanchez de Jésus *et al.,* 2016).

Tabela 10 – Tamanho médio de Cristalito (Å), calculado pela equação de Scherrer, em função do tempo de moagem e composição 49%Fe36%Ni15%Nb e microdeformação (%) calculada através da Equação 2.

Tempo	Tam. Médio Cristalito (Å)	Microdeformação (%)
20 minutos (Mist. Convencional)	248	0,402
1 hora	166,7	0,547
2 horas 30 minutos	136,1	0,729
5 horas	32,2	2,28
10 horas	32,1	2,90
20 horas	27	3,91

Fonte: Araujo, 2018.

Figura 28 – Evolução do tamanho médio de cristalito e a microdeformação com o aumento do tempo de moagem para 49%Fe36%Ni15%Nb.



Fonte: Araujo, 2018.

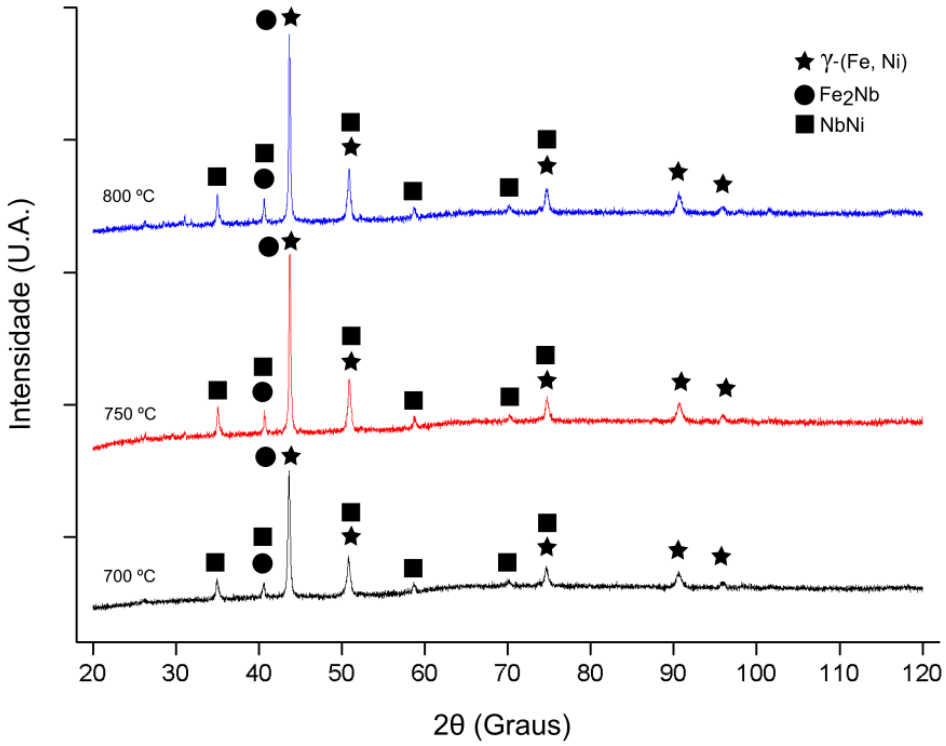
4.6 – ASPECTOS ESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A Figura 29 apresentam os resultados obtidos pela difração de raios-X da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem e sinterizada via SPS nas temperaturas de 700, 750 e 800 ºC. Podemos observar que para todas as

temperaturas as amostras se mostraram semelhantes, sendo que obtivemos as mesmas fases para determinados picos, revelando uma maior presença das soluções sólidas γ-(Fe, Ni), com estrutura CFC (Cacciamani *et al.,* 2010) e NbNi (Chen & Du, 2006). Sabendo que o raio atômico dos elementos Fe e Ni são próximos, 0,124 e 0,125 respectivamente, possuindo assim uma pequena diferença dimensional, é provável que isso possa contribuir para a formação de soluções sólidas substitucionais destes elementos. Já o Nb e o Ni, tem boa solubilidade entre eles a temperaturas mais elevadas, considerando que o processo de sinterização via SPS fornece grandes valores energéticos, favorecendo assim a difusão atômica dos elementos.

Além destas fases, podemos observar ainda a formação da fase Laves ε-Fe_2Nb (HC) nos ângulos 2θ de 40 e 43º. A fase ε-Fe_2Nb se caracteriza por ser um intermetálico duro que contribuiu para o aumento da resistência mecânica da matriz ligante. Segundo o diagrama binário de fases Fe-Nb este composto é formado para composições diferentes da utilizada neste trabalho, porém a moagem de alta energia introduz defeitos na rede cristalina dos elementos possibilitando a formação de sítios ativos de nucleação de fases fora do equilíbrio.

Figura 29 – Difratogramas de raios-X da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE e sinterizada via SPS.



Fonte: Autor.

4.7 – ASPECTOS MICROESTRUTURAIS

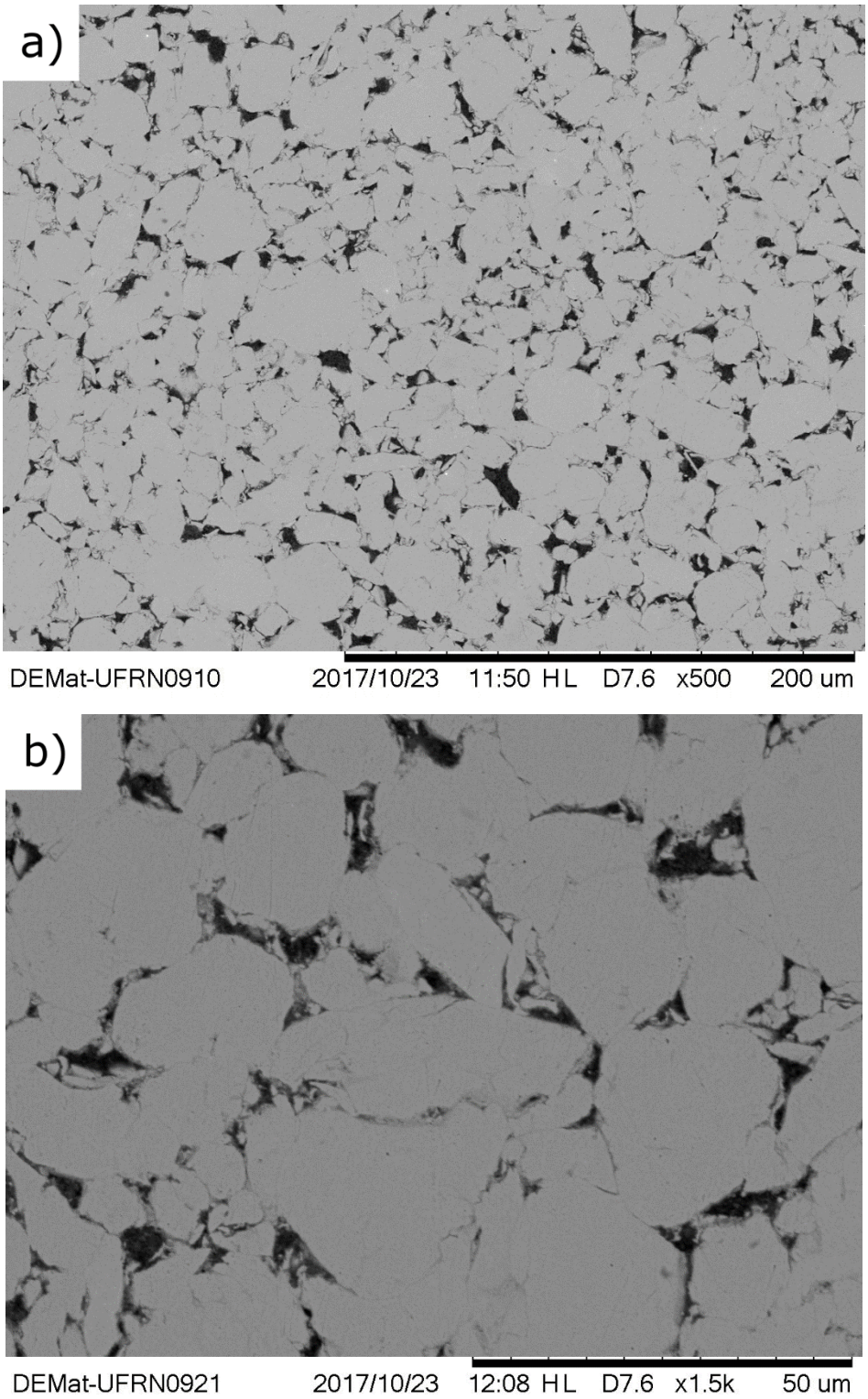
Após a realização da moagem de alta energia (MAE) do pó ligante 49%Fe-36%Ni-15%Nb por 10 horas e sinterização via SPS, as micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com destaque para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) pontual e o quantitativo das amostras, linha e o mapeamento de raios-X para verificar se a sinterização manteve a mesma homogeneização da liga obtida por moagem.

As Figuras de 30 a 32 mostram as microestruturas das amostras sinterizadas via SPS, nas temperaturas de 700, 750 e 800 ºC. De uma forma geral, observa-se dois aspectos de interesse: (1) não houve redução significativa da porosidade com a elevação da temperatura; e (2) o crescimento de grão se manteve em um mesmo patamar para as diferentes temperaturas, dessa forma não foi possível obter uma densificação elevada para as amostras.

Como já mencionado anteriormente na revisão de literatura, no processo de SPS, uma pressão externa e um campo elétrico são aplicados simultaneamente para aumentar a densificação dos compactos em pó, alcançando altas taxas de densificação (Cavaliere *et al.,* 2019). No entanto, cabe ressaltar que se faz necessário uma porosidade residual na matriz metálica de uma ferramenta diamantada, visando refrigeração, e redução do atrito durante as operações de corte.

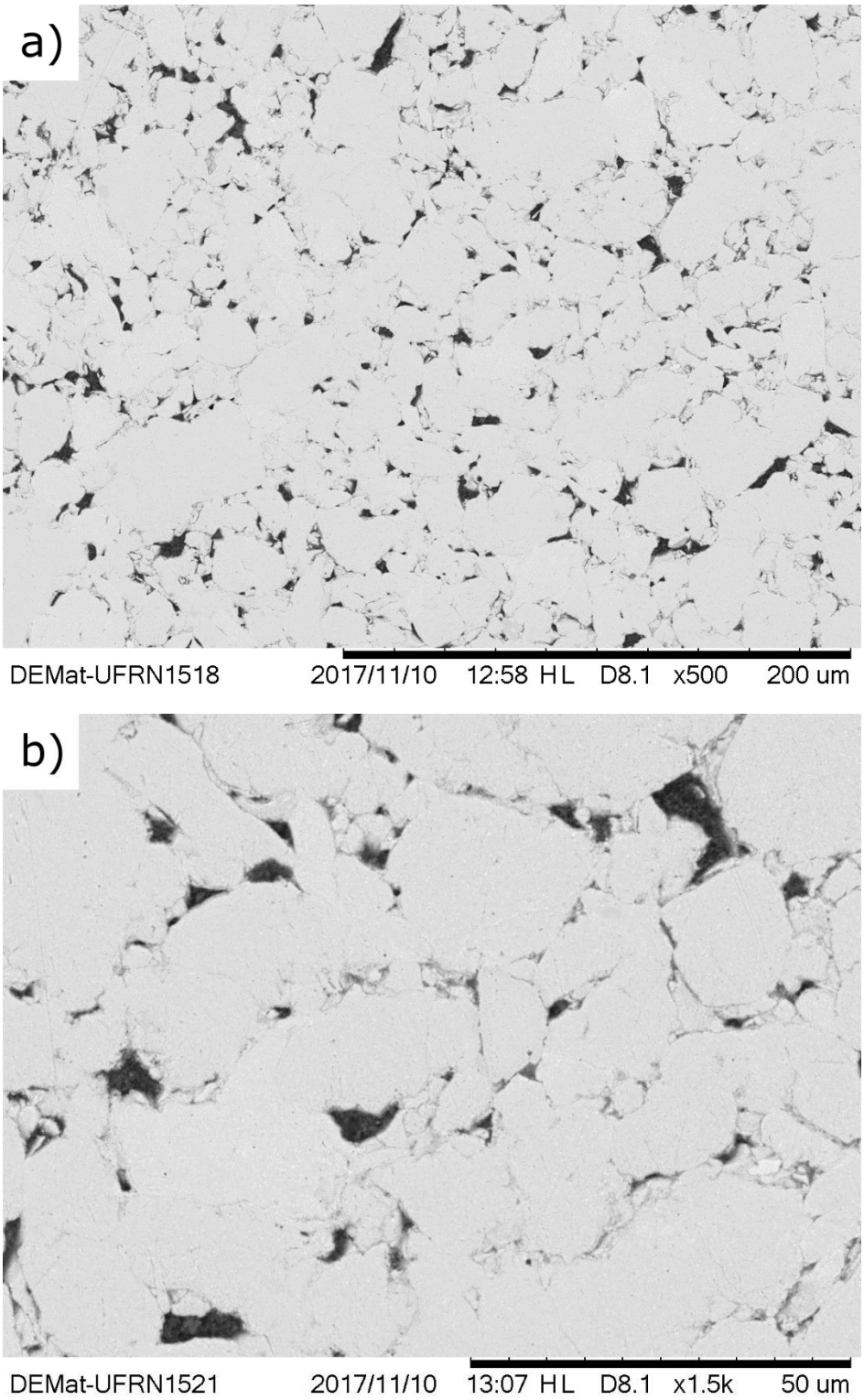
A presença da porosidade nas amostras pode ser explicada pela falta de compressibilidade durante a sinterização do pó ligante, que pode ser atribuída a três fatores principais: (1) elevado grau de encruamento das partículas imposta pela moagem de alta energia, reduzindo a capacidade de deformação do pó ligante 49%Fe-36%Ni-15%Nb durante a sinterização; (2) elevado fator de forma das partículas. Como já mencionado no item 2.6.1, durante o processo de MAE, os pós são submetidos a colisão de alta energia, o que provoca a deformação plástica, soldagem a frio e fratura dos pós. Outro aspecto relevante das partículas ligantes processadas por MAE é o fato de que ocorre redução do tamanho de cristalito e aumento da microdeformação devido ao aumento do nível de tensão na rede cristalina; e (3) a presença de 15% peso Nb dificulta a sinterização da liga obtida, uma vez que o Nb expulso da solução sólida provavelmente segrega nos contornos de grão, reduzindo a sinterabilidade.

Figura 30 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 700 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x.



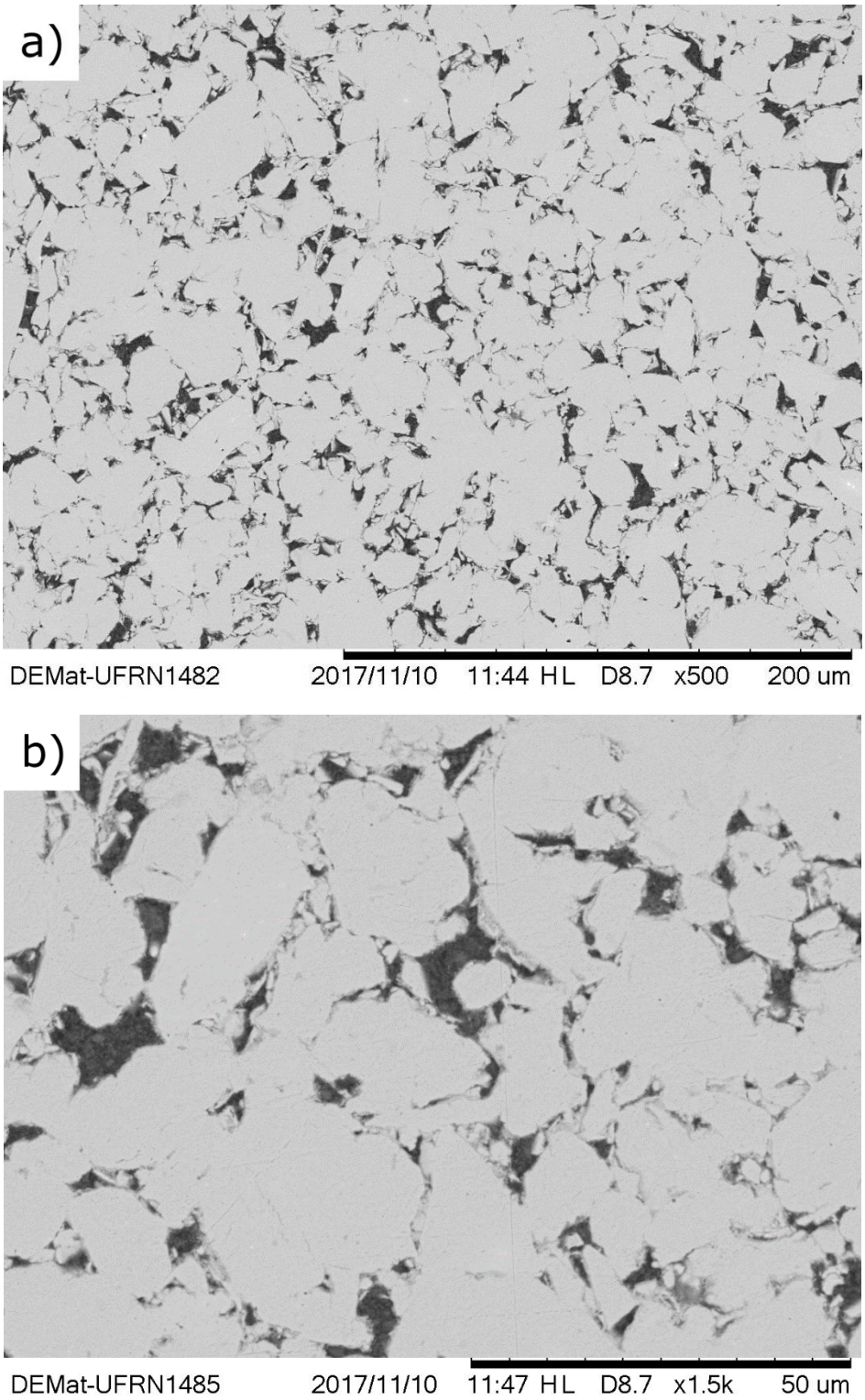
Fonte: Autor.

Figura 31 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 750 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x.



Fonte: Autor.

Figura 32 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de MAE, sinterizada a 800 ºC. a) Aumento de 500x e b) 1500x.



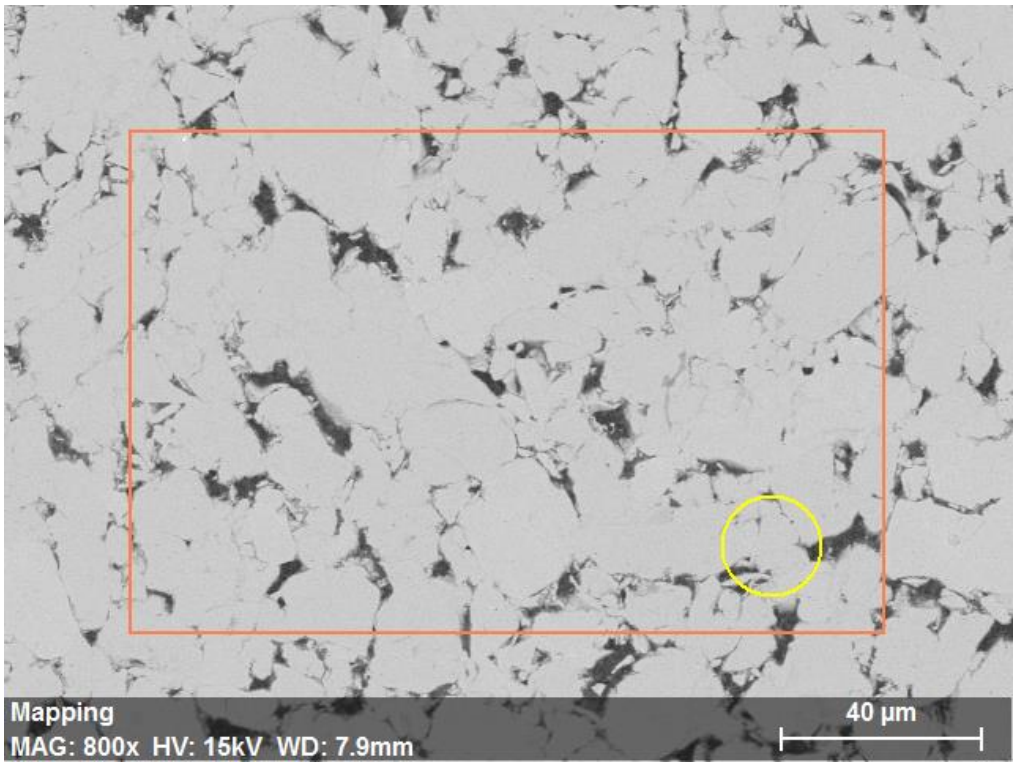
Fonte: Autor.

As micrografias da amostra da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, apresentada nas Figuras 33 e 34, mostra os pontos de identificações da análise pontual por EDS obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 800x, e os pontos indicados na microestrutura são referentes as análises quantitativas de áreas diferentes da amostra. A Tabela 11 e 12 apresenta a análise semi-quantitativa da amostra da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, referente ao EDS pontual da Figura 33 e 34, respectivamente. Observam-se os resultados obtidos da microanálise, com relação aos elementos da liga, que existe a interdifusão entre os mesmos, é possível observar que principalmente o Fe recebe os demais elementos em sua rede cristalina, como pode ser observado pelo seu percentual atômico nas Tabelas 11 e 12.

A formação de solução sólida é revelada através da interposição dos elementos de Fe, Ni e Nb vistos nos espectros da Figura 35b obtidos para a amostra sinterizada a 700 ºC, mostrando que esses elementos coexistem na liga. Vale ressaltar que a existência do Al nas análises é devida a contaminação pela pasta de alumina (Al_2O_3) utilizada no polimento das amostras, mesmo com a limpeza não foi possível remover toda a contaminação existente nos poros, o mesmo acontece para as demais amostras.

As Figuras 36 e 37 (EDS pontual), 38 (EDS linha) e as Tabelas 13 e 14, com os respectivos resultados, referentes a amostra sinterizadas a 750 ºC e as Figuras 39 e 40 (EDS pontual), 41 (EDS linha) e as Tabelas 15 e 16, com os respectivos resultados, referentes a amostra sinterizadas a 800ºC, são apresentados, para efeito de comparação, porém, com as mesmas observações apresentadas para a amostra sinterizada a 700 ºC, visto que não houve grandes mudanças nos resultados.

Figura 33 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



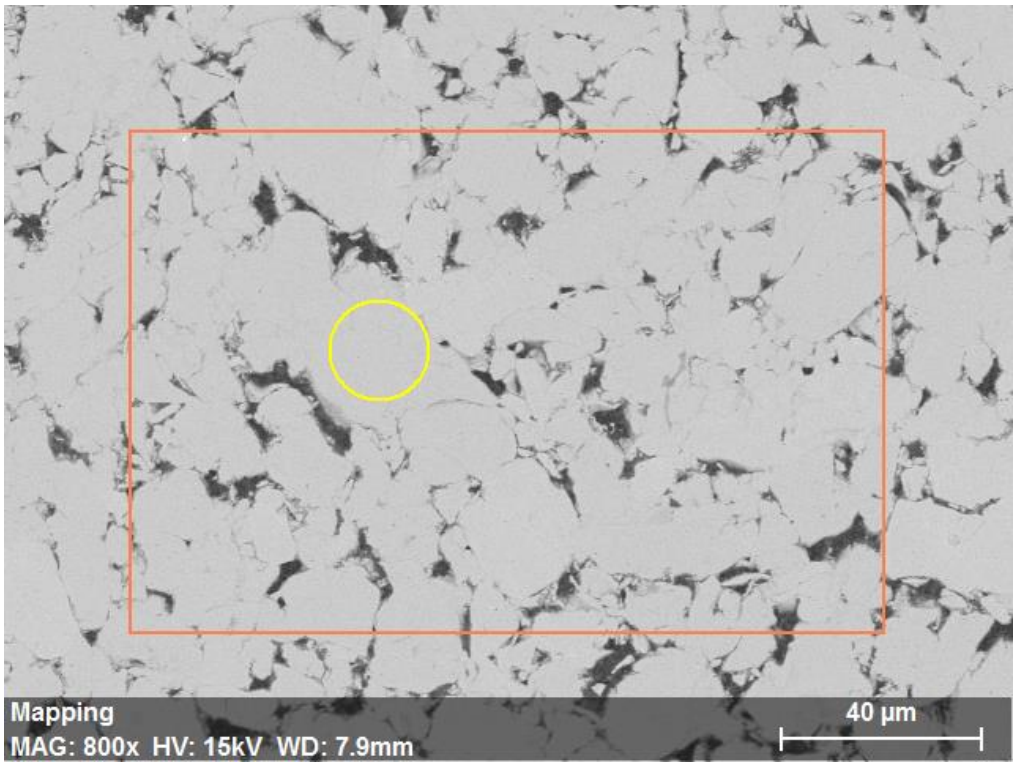
Fonte: Autor.

Tabela 11 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 33.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	51,49	54,46	1,4
Ni	K	33,01	33,22	1,0
Nb	L	13,90	8,84	0,5
Al	K	1,59	3,48	0,1
	Total:	100,00	100,00	

Fonte: Autor.

Figura 34 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



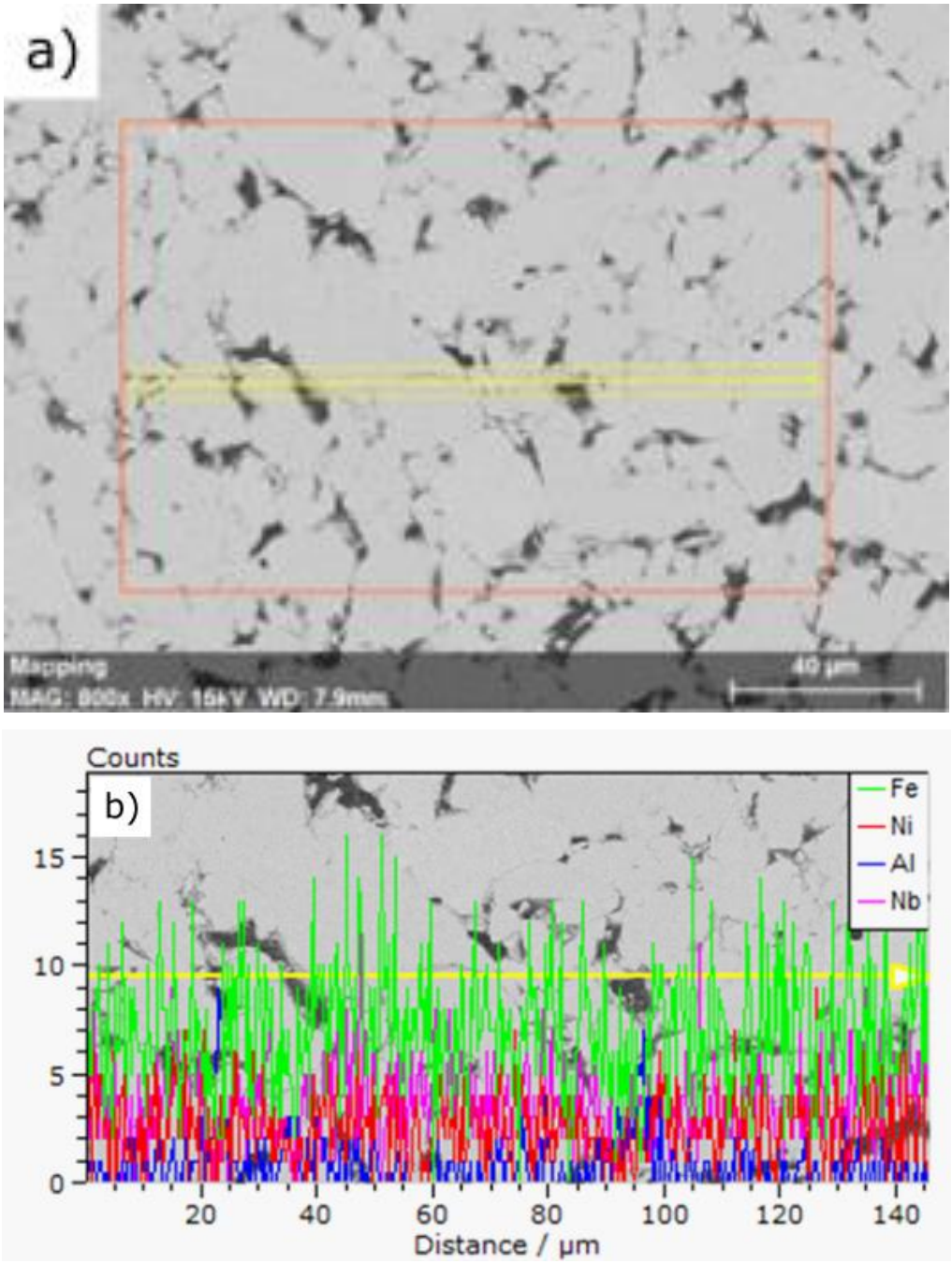
Fonte: Autor.

Tabela 12 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 34.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	56,16	60,10	1,7
Ni	K	29,71	30,25	1,0
Nb	L	13,77	8,86	0,5
Al	K	0,36	0,79	0,0
	Total:	100,00	100,00	

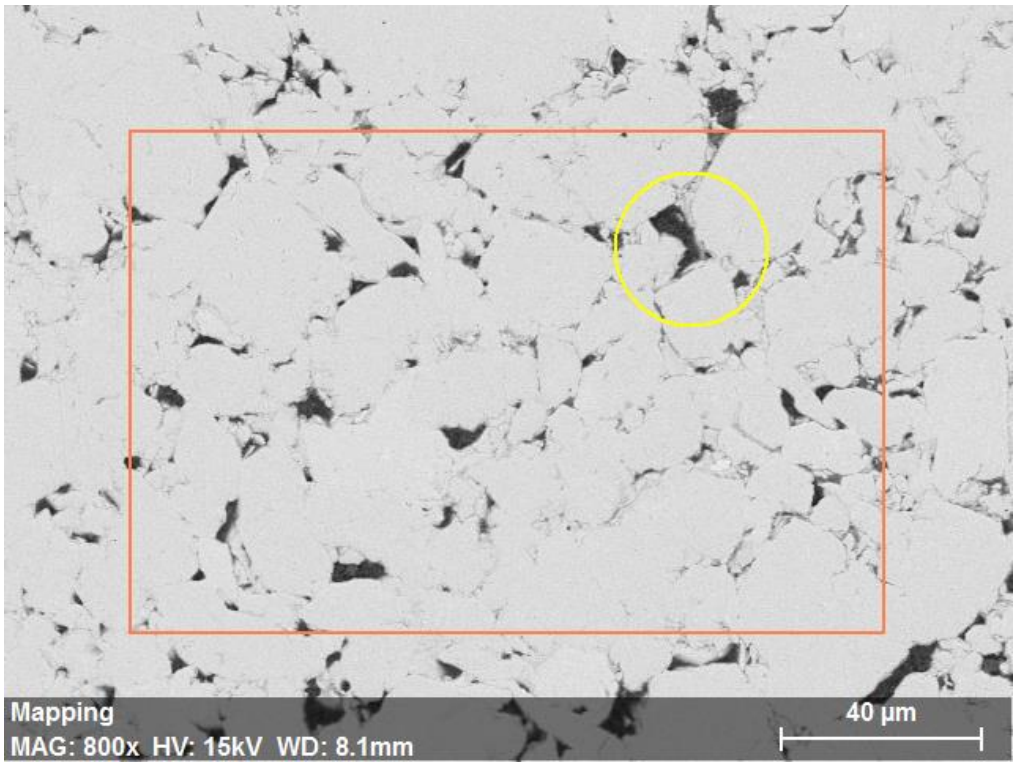
Fonte: Autor.

Figura 35 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha.



Fonte: Autor.

Figura 36 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



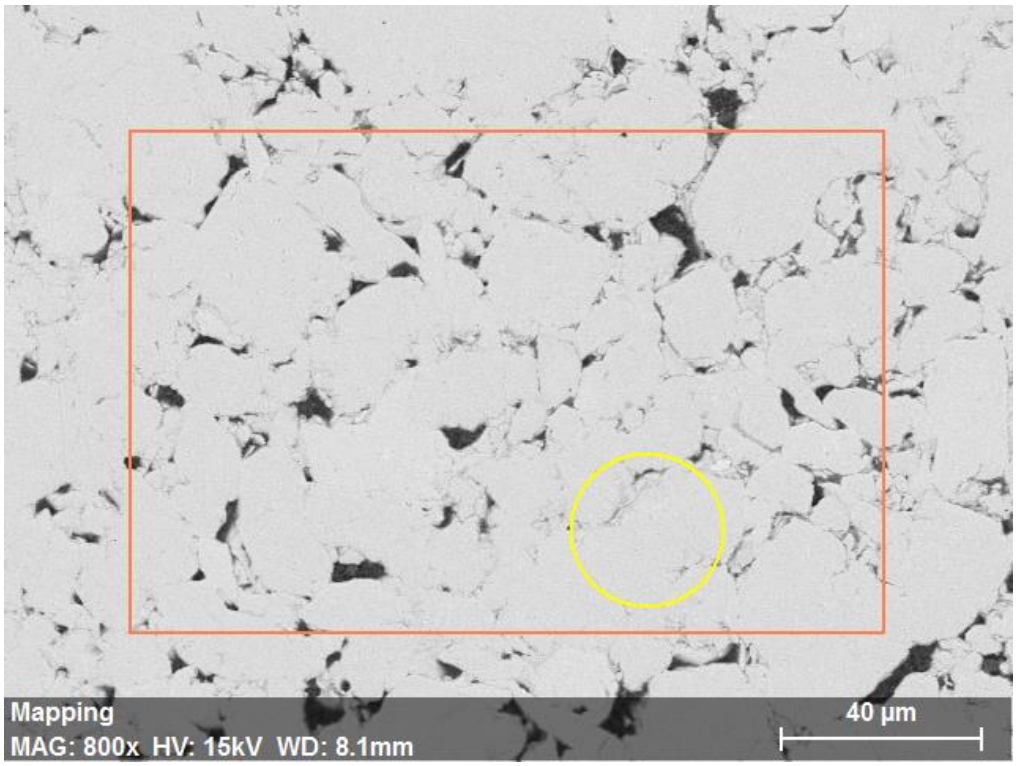
Fonte: Autor.

Tabela 13 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 36.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	52,14	54,61	1,4
Ni	K	29,58	29,48	0,8
Nb	L	15,41	9,70	0,5
Al	K	2,87	6,21	0,1
	Total:	100,00	100,00	

Fonte: Autor.

Figura 37 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



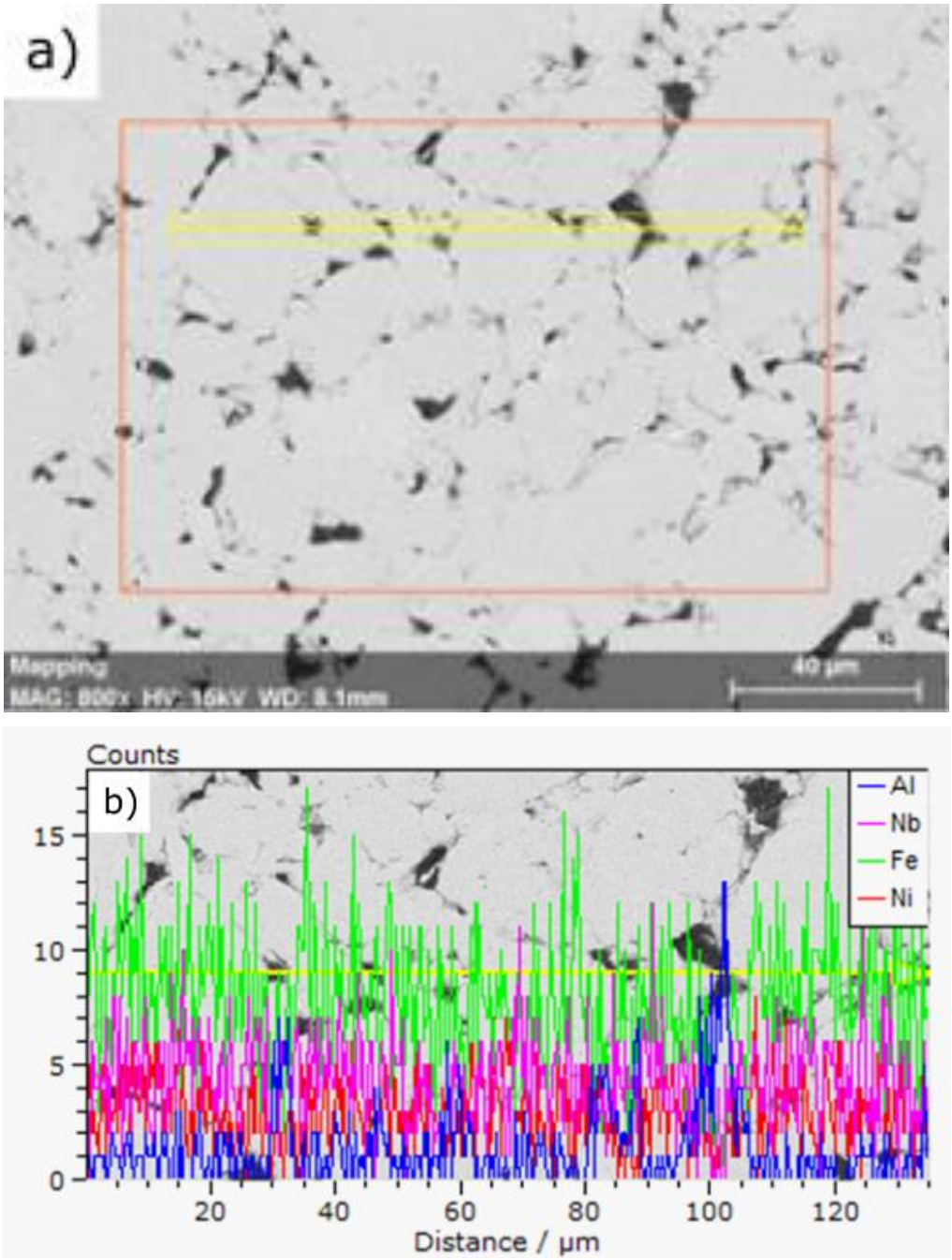
Fonte: Autor.

Tabela 14 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 37.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	52,41	56,81	1,4
Ni	K	32,00	33,00	0,9
Nb	L	15,57	10,14	0,5
Al	K	0,02	0,05	0,0
	Total:	100,00	100,00	

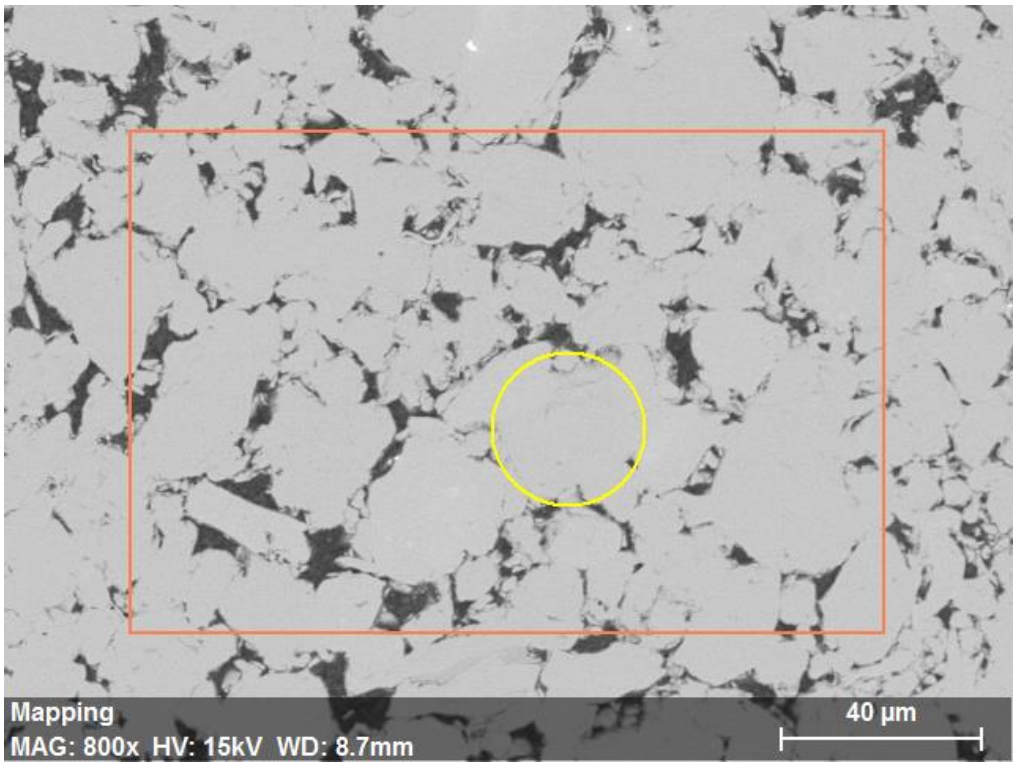
Fonte: Autor.

Figura 38 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha.



Fonte: Autor.

Figura 39 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



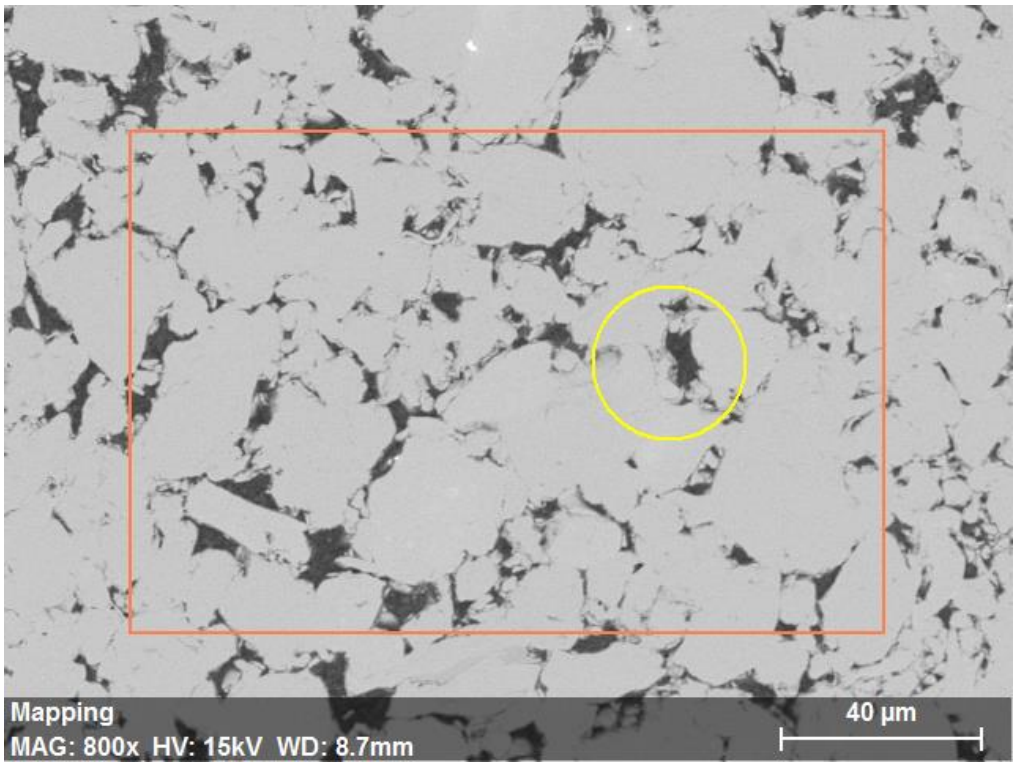
Fonte: Autor.

Tabela 15 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 39.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	53,90	57,83	1,5
Ni	K	29,36	29,97	0,8
Nb	L	15,84	10,22	0,5
Al	K	0,89	1,98	0,1
	Total:	100,00	100,00	

Fonte: Autor.

Figura 40 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE, com a identificação do círculo da análise quantitativa.



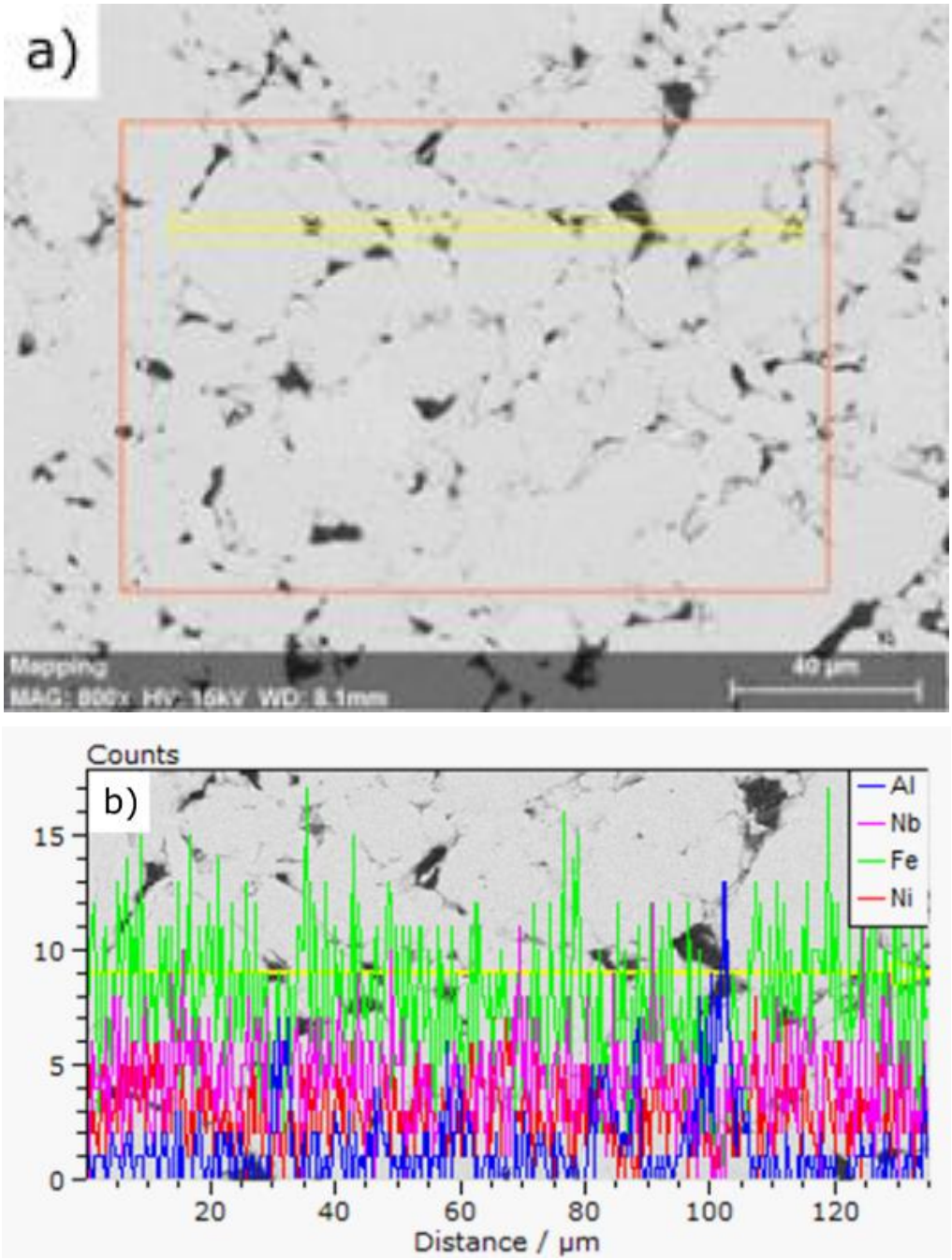
Fonte: Autor.

Tabela 16 – Análise semi-quantitativa da região do círculo da Figura 40.

Elemento	Série	norm. (wt.%)	Atom. (at.%)	Erro (%)
Fe	K	53,86	56,14	1,6
Ni	K	31,58	31,32	1,0
Nb	L	12,31	7,71	0,5
Al	K	2,24	4,83	0,1
	Total:	100,00	100,00	

Fonte: Autor.

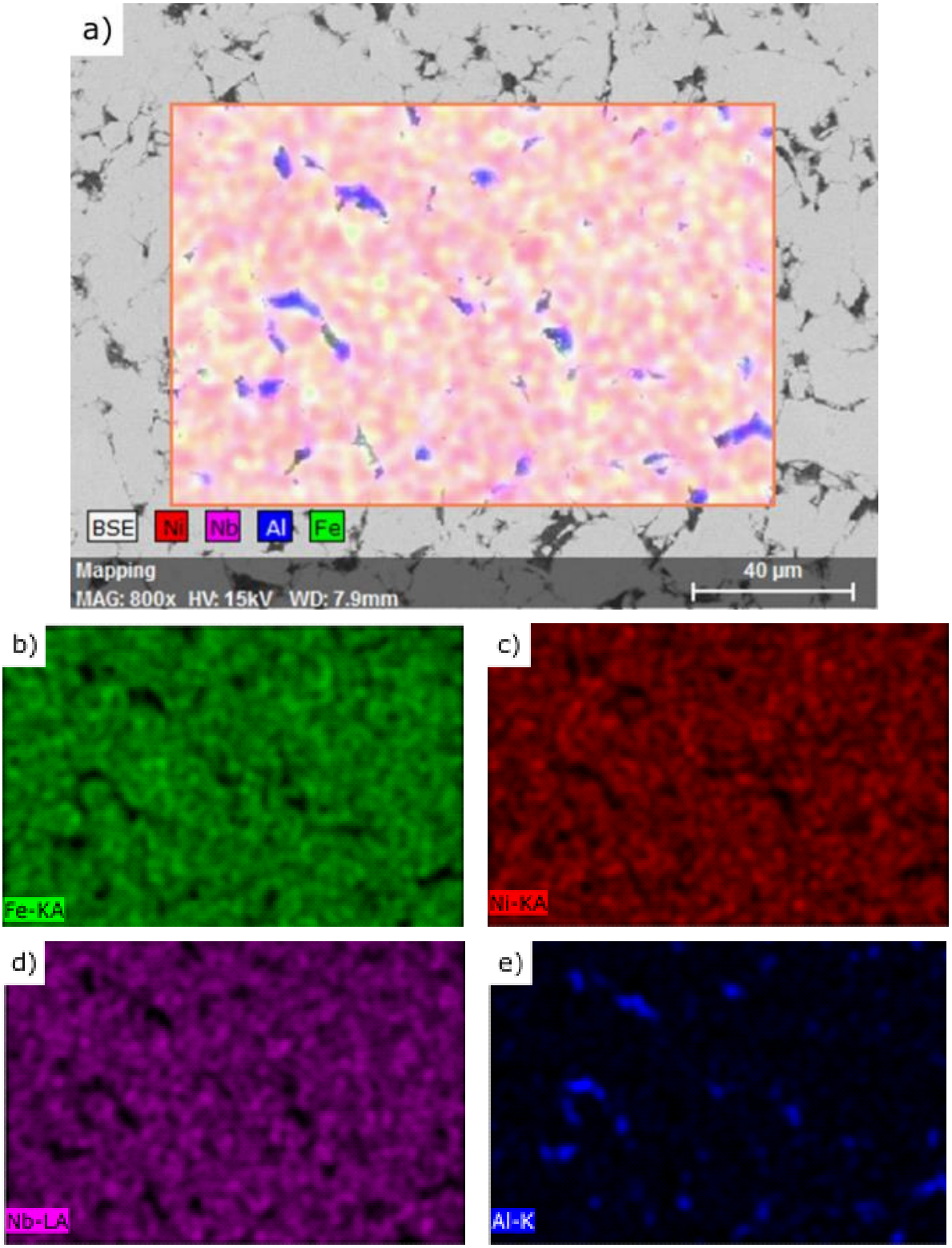
Figura 41 – Microestrutura da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia mostrando a área aonde aconteceu o EDS de linha, b) micrografia mostrando os espectros dos elementos referentes ao EDS de linha.



Fonte: Autor.

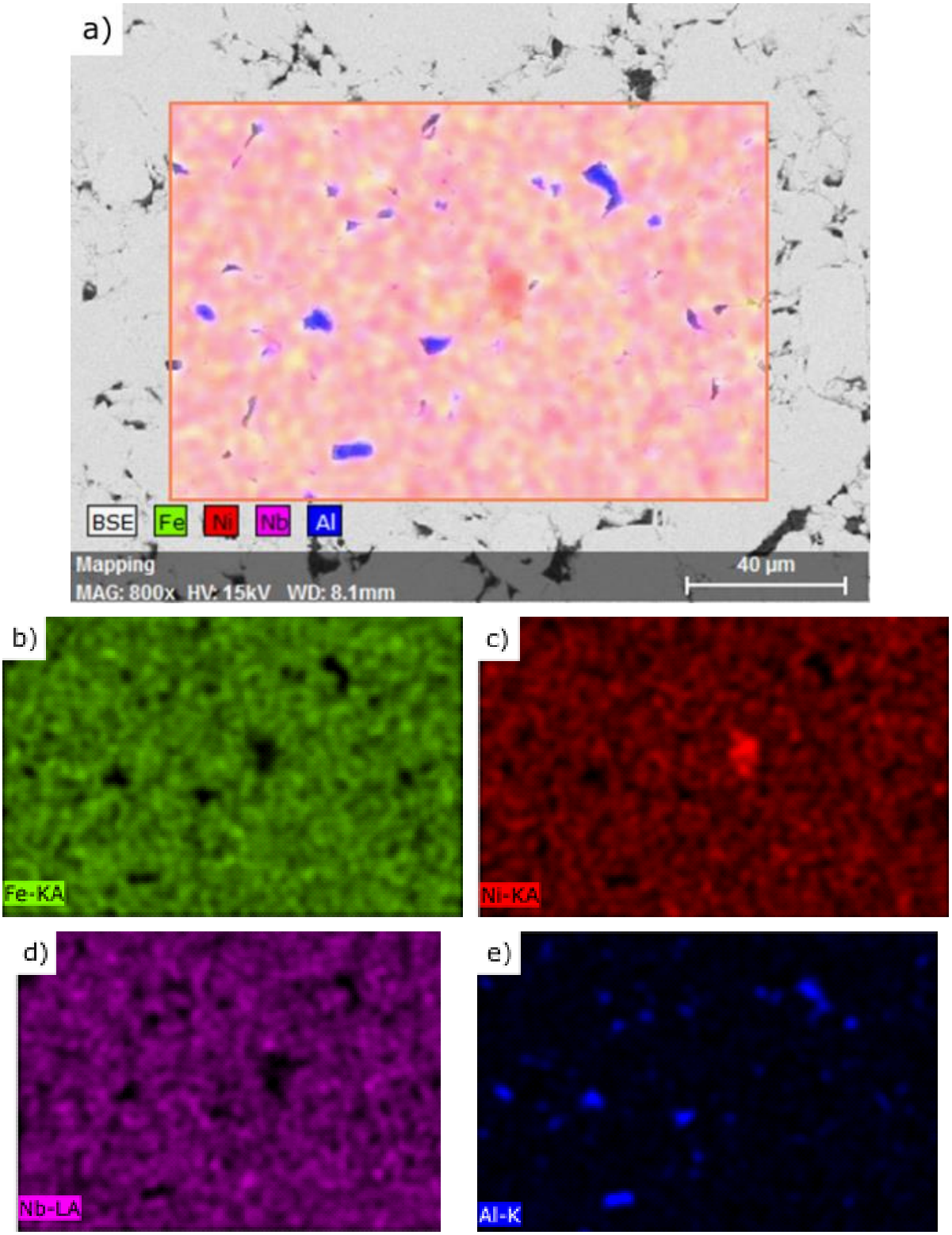
Afim de estudar a homogeneidade e a interdifusão dos elementos, foram realizados no MEV os mapas de composição das amostras sinterizadas. Sendo apresentados nas Figuras 42, 43 e 44 para as temperaturas de 700, 750 e 800 ºC, respectivamente.

Figura 42 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 700 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al.



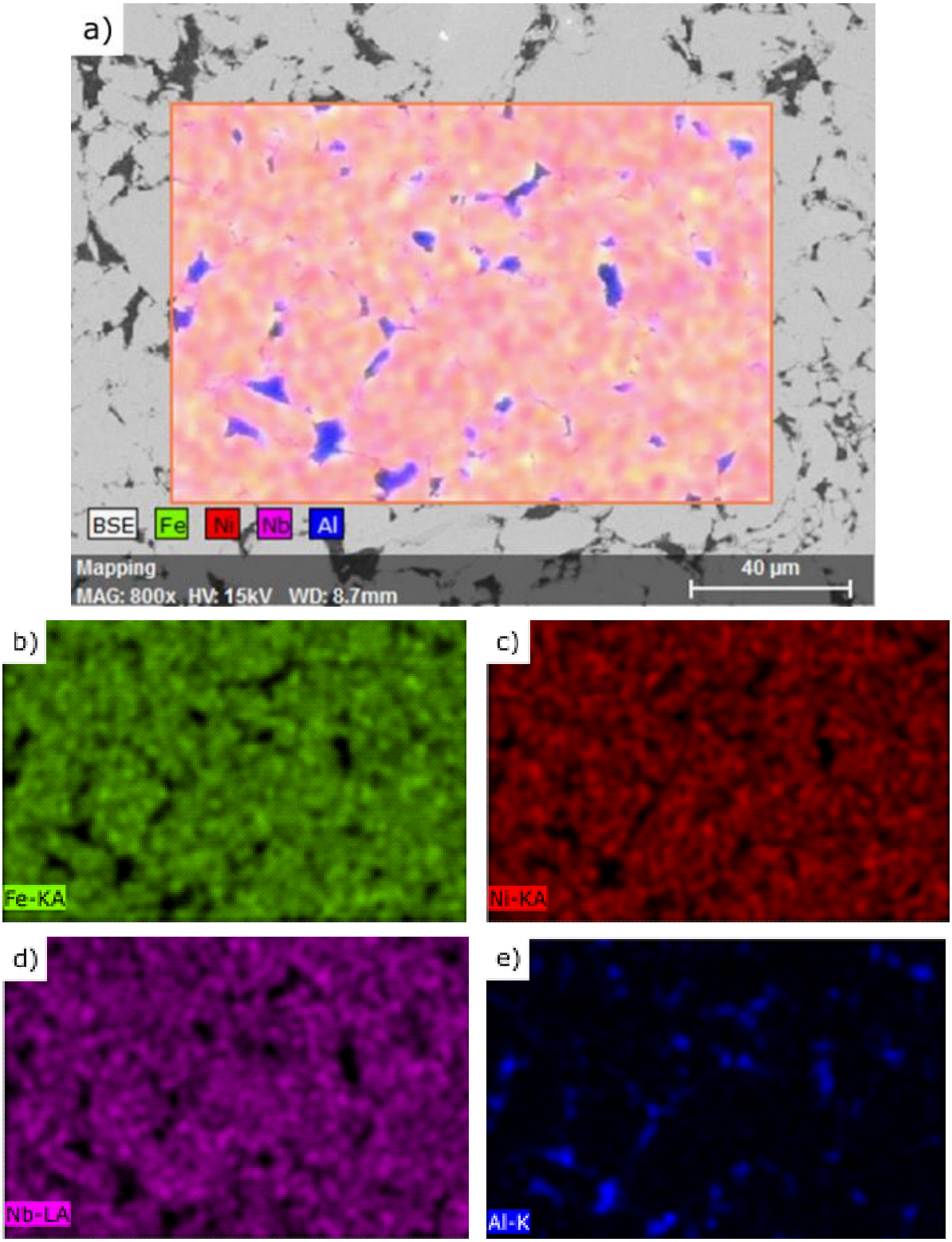
Fonte: Autor.

Figura 43 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 750 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al.



Fonte: Autor.

Figura 44 – Mapa dos elementos da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizada a 800 ºC, após 10 horas de MAE; a) micrografia da área aonde foi realizado o mapa de composição, b) mapa de composição do Fe, c) mapa de composição do Ni, d) mapa de composição do Nb e e) mapa de composição do Al.



Fonte: Autor.

A análise química, mapeamento por EDS revelou uma completa dispersão dos elementos na área analisada. É possível identificar que os elementos Fe, Ni e Nb ocupam os mesmos espaços da área observada, como quesito de comparação, o Al por ser uma contaminação do polimento está restrito aos poros, dessa forma, é possível dizer que os elementos da liga apresentaram uma distribuição bastante homogênea, reforçando a ideia de uma tendência de formação de solução sólida.

4.8 – DENSIFICAÇÃO E DUREZA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

O estudo realizado por Junior (2018), membro do GEMa, serviu como ponto de partida para o desenvolvimento desta pesquisa, com a intenção de avaliar a interferência do Nb nas propriedades físicas e mecânicas da liga Invar (Fe-36%Ni). Como quesito de comparação abordaremos os resultados obtidos por ele para observar se a introdução do Nb a liga é satisfatória.

A Tabela 17 mostra as densidades obtidas para as ligas processadas por Junior (2018) após 10 horas de moagem e sinterizadas por prensagem a quente, além das ligas comercias 61%Fe-21%Cu-13%Co-3%Sn-2%P (DIABASE-V21/Pó pré-ligado) e 70%Fe-20%Cu-10%Co (COBALITE 601/Pó pré-ligado), comparadas a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem e sinterizada via SPS para as mesmas temperaturas.

Tabela 17 – Densidade das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este trabalho via SPS.

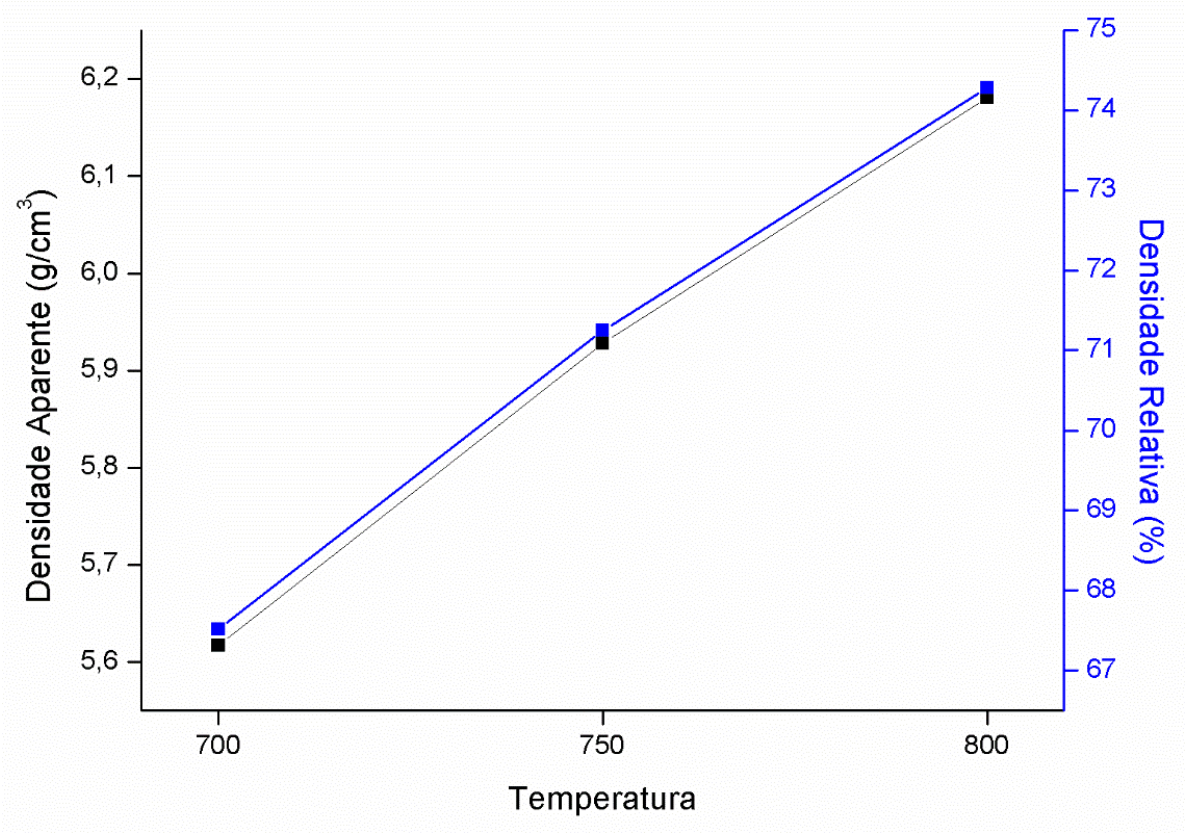
Método de Sinterização	Amostras	ρ_T (g/cm^3) Teórica	ρ_a (g/cm^3) Aparente	ρ_R (%) Relativa	Dureza Vickers (HV)	Ref.
SPS	700 ºC	8,32	5,617	67,51	207	Esta tese
	750 ºC		5,928	71,25	180	
	800 ºC		6,180	74,27	172	
Prensagem a quente	700 ºC	8,21	7,06	82,84	234	Junior (2018)
	750 ºC		7,37	89,84	297	
	800 ºC		7,60	92,63	347	
	DIABASE-V21	8,01	7,86	98,12	236	Junior (2018)
	COBALITE 601	8,16	7,45	91,25	231	Junior (2018)

Fonte: Autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 17, notou-se uma variação crescente (em torno de 7%) na densificação das amostras em função do aumento da temperatura de sinterização. Tal comportamento pode ser explicado por ocorrer uma maior energia fornecida ao se elevar a temperatura de sinterização, favorecendo a difusão atômica e resultando em maior coalescimento das partículas e consequentemente amostras mais densificadas (Azadehranjbar *et al*., 2011).

Sendo assim, a temperatura apresenta uma relação linear com o grau de densificação, como pode ser observado na Figura 45. Isto pode ser explicado pelos mecanismos de difusão, que é um mecanismo termicamente ativado, e exerce grande influência sobre a densificação durante todo o processo (Batista *et al*., 2016).

Figura 45 – Gráfico das densidades obtidas para a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem e sinterizada via SPS para as temperaturas de 700, 750 e 800 ºC.



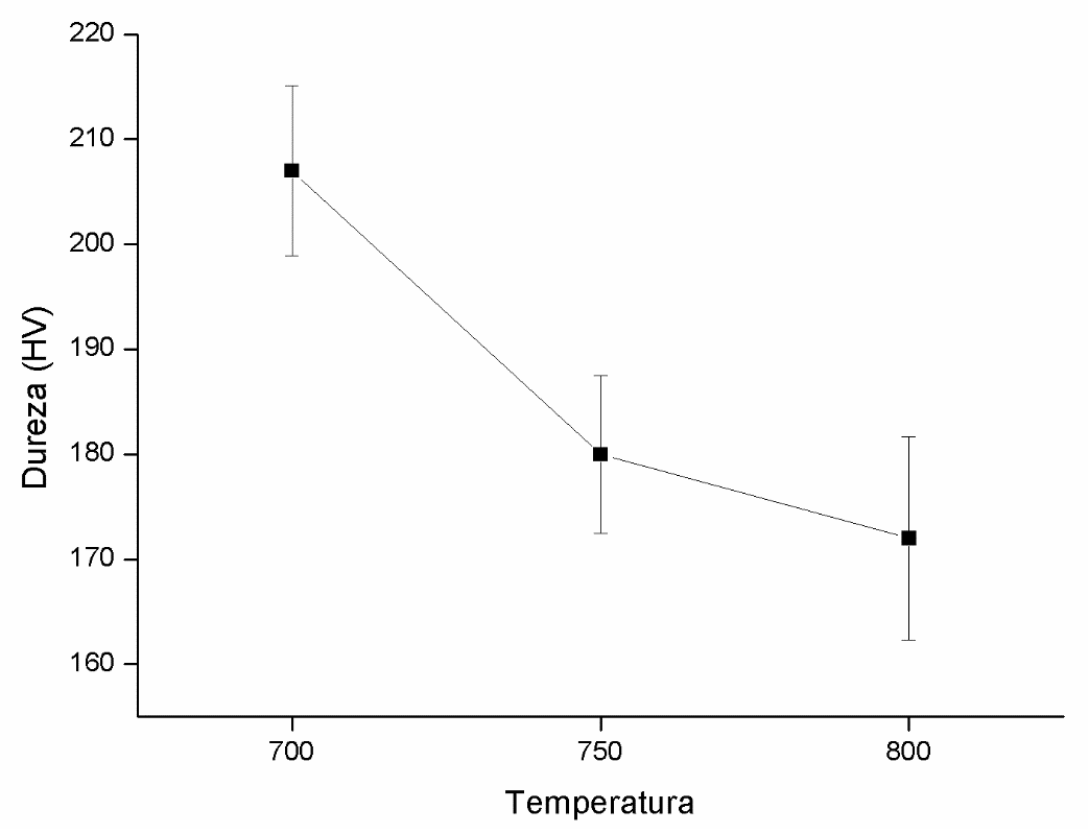
Fonte: Autor.

Com relação as densidades obtidas por Junior (2018) em comparação com as observadas por este estudo, é possível afirmar que a matriz estudada, obteve de 15 a 18% menos de densificação nas amostras. Isso pode ser explicado pelo método de

sinterização, nas amostras sinterizadas via SPS, para maiores temperaturas, acontece a segregação do Nb da solução sólida podendo resultar em maiores quantidades de poros.

Para as durezas obtidas em ambos os estudos o comportamento não é o mesmo da densificação, enquanto que para Junior (2018) a dureza aumenta à medida que a temperatura é maior, para o presente estudo a dureza diminui, como pode ser observado na Tabela 17 e na Figura 46.

Figura 46 – Gráfico da Dureza (HV) da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb após 10 horas de moagem versus as temperaturas de sinterização via SPS.



Fonte: Autor.

Esse comportamento pode ser explicado porque com o aumento da temperatura na sinterização via SPS, o Nb tende a segregar da solução sólida formada com os elementos Fe e Ni, dessa forma, o Nb sendo um refinador de grão e endurecedor de ligas, a não presença dele na solução sólida torna a liga mais dúctil.

4.9 – NANODUREZA VICKERS (HV)

Na Tabela 18 é possível observar os valores de Nanodureza Vickers e do Módulo E para as ligas estudadas por Junior (2018) e da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb deste estudo.

Foi obserado que as amostras estudadas por Junior (2018), apresentam ganho de dureza e do Módulo Elástico, simultaneamente com aumento de temperatura de sinterização, isso está ligado ao fato da redução na porosidade das amostras.

É importante destacar que as ligas que passaram por processo de moagem, para todas as temperaturas, possuem dureza maior que as ligas comerciais, ficando claro que a moagem melhora as propriedades da matriz.

Para as ligas desenvolvidas neste estudo as médias obtidas para Nanodureza (HV) e Módulo E (GPa) foram 273 e 29 para 700 ºC, 236 e 88 para 750 ºC, 241 e 101 para 800 ºC. Dessa forma é possível concluir que como aconteceu para a Dureza Vickers, também ocorreu para a Nanodureza Vickers, o aumento da temperatura na sinterização via SPS, expulsou o Nb da solução sólida formada com os elementos Fe e Ni, diminuindo o percentual de solução sólida da liga tornando-a mais dúctil.

Tabela 18 – Nanodureza Vickers e módulo de elasticidade das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este trabalho via SPS.

Método de Sinterização	**Amostras**	**Nanodureza (HV)**		**Módulo E (GPa)**		**Ref.**
		Região Clara	**Região Escura**	**Região Clara**	**Região Escura**	
SPS	700 ºC	468	79	49	10	Esta tese
	750 ºC	324	60	105	53	
	800 ºC	395	88	127	77	
Prensagem a quente	700 ºC	216		122		Junior (2018)
	750 ºC	224		125		
	800 ºC	235		142		
	DIABASE-V21	167	190	142	263	Junior (2018)
	COBALITE 601	141		133		Junior (2018)

Fonte: Autor.

4.10 – ENSAIO DE COMPRESSÃO

De acordo com a Tabela 19, percebe-se que as amostras Fe-36%Ni sinterizadas por Junior (2018), há um aumento nos módulos de elasticidade (E) acompanhado pelo aumento na tensão limite de escoamento (***σe***) em função do aumento da temperatura, ou seja, observa-se claramente um ganho de rigidez com a elevação da temperatura de sinterização praticada.

Já para o presente estudo o que se pode observar é uma continuidade no que vem sendo analisado com relação as propriedades mecânicas da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb, com o aumento da temperatura há uma perda das mesmas. Como a sinterização via SPS é capaz de atingir altas taxas de calor a baixas temperaturas, as altas temperaturas acabam sendo prejudiciais para a liga, causando a expulsão do Nb e consequentemente a perda de solução sólida, uma das principais responsáveis pela dureza do material.

Mas ainda assim foi possível observar que a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb obteve melhores resultados de tensão de escoamento e módulo de elasticidade em relação as ligas estudadas por Junior (2018), na sua melhor temperatura de trabalho.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas das matrizes processadas por Junior (2018) através de prensagem a quente e as sinterizadas por este estudo via SPS.

Método de Sinterização	**Amostras**	**σ_e (MPa)**	**E (GPa)**	**Ref.**
SPS	700 ºC	1025	188	Esta tese
	750 ºC	300	44	
	800 ºC	253	48	
Prensagem a quente	700 ºC	690	98	Junior (2018)
	750 ºC	700	128	
	800 ºC	770	150	
	DIABASE-V21	510	93	Junior (2018)
	COBALITE 601	493	91	Junior (2018)

Fonte: Autor.

Segundo estudo realizado por Junior (2018), as amostras de Fe-36%Ni obtidas por MAE, apresentam propriedades mecânicas mais elevadas que a demais amostras comerciais produzidas. Isso pode ser atribuído à fase austenítica formada durante o

processo de moagem, e mantida após a sinterização por prensagem a quente. Como já informado anteriormente, a fase γ-FeNi (austenita-CFC) apresenta propriedade mecânica mais elevada que a fase ferrítica, importante para o comportamento do material. Vale ressaltar que a fase γ-FeNi é majoritária no sistema Fe-Ni-Nb, como pode ser observado pelo ensaio de difração de raios-X.

Na solução sólida substitucional os átomos de soluto impõem deformações na rede, que podem ser de tração ou compressão, dependendo do tamanho do raio atômico. As discordâncias passando em tais regiões requerem trabalho adicional para continuar se movendo, assim, a tensão de escoamento do metal aumenta. O aumento de resistência mecânica ocorre devido à restrição do movimento das discordâncias gerado pelas interações entre o campo de deformação gerado pelo soluto e as discordâncias (Reed-Hill, 1982; Arthuso, 2013).

O fato da diminuição do tamanho de partícula nas amostras submetidas à MAE por 10h também pode ter contribuído para o aumento das propriedades mecânicas apresentadas por essas, expostas na Tabela 19. Segundo Vinogradov et *al.*, (2003), uma das formas de melhor estudar as ligas do sistema Fe-Ni, é produzi-las na forma de partículas ultrafinas, pois estas podem apresentar propriedades muito diferentes dos tamanhos de grãos convencionais. De acordo com os princípios de Metalurgia Mecânica escritos por Dieter (1988), os contornos de grãos atuam com uma barreira ao movimento das discordâncias. Como cada grão possui uma orientação cristalográfica especifica; diferentes orientações cristalográficas dificultam a passagem da discordância de um grão para o outro adjacente. Materiais com fina granulação possuem a resistência mecânica maior do que os de granulação grosseira; visto que nos de granulação mais fina há mais contornos de grãos para dificultar o movimento das discordâncias.

Segundo De Châlus (1994), a matriz metálica deve conter boas propriedades mecânicas para uma ótima produtividade e eficiência de corte, pois durante a operação de corte, os diamantes estão sujeitos a tensões pelo contato direto com o material de corte. Essas tensões são transmitidas diretamente à matriz, sendo o seu comportamento mecânico muito importante. Uma boa adesão entre a matriz e o diamante é encontrada quando não há deformação da matriz, ou somente deformação reversível (elástica), permitindo que a matriz retorne a sua forma inicial quando a tensão cessa. Por outro lado, se essa deformação não é reversível (deformação

plástica), com a constante movimentação do diamante devido às tensões geradas, vai haver formação de “gap” entre a matriz e o diamante por fadiga da matriz.

Segundo Batista (2016) uma vez que a tensão de escoamento está relacionada com a dureza da matriz metálica, esta pode estar indiretamente relacionada à retenção para fricção (adesão) dos cristais de diamante na matriz metálica.

As amostras produzidas por Junior (2018) através da MAE e prensadas a quente apresentam maiores valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento, que a DIABASE-V21 e COBALITE 601 em todas as temperaturas de sinterização utilizadas, já as amostras produzidas pelo presente trabalho, tem na sua melhor temperatura de sinterização estudada, os melhores valores gerais de tensão de escoamento e módulo de elasticidade. Assim, essa rota de produção dos pós e posterior sinterização é adequada para produção das ligas INVAR-36 e a liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb para aplica-las substituindo as ligas comerciais citadas em casos na qual se requer maior resistência do material.

4.11 – ENSAIO DE DILATOMETRIA

O ensaio de dilatometria nos fornece informações importantes para um dos principais objetivos do presente estudo – evitar o desprendimento precoce do diamante – com ele é possível analisar a variação do coeficiente de expansão térmico (CET) das amostras sinterizadas com relação a temperatura. As ferramentas diamantadas de corte geralmente trabalham na faixa de temperatura entre 300 a 800 ºC, diante disso a temperatura máxima do ensaio foi de 800 ºC aonde foi aplicada uma isoterma e não houve alterações relevantes ao CET.

As Figuras 47, 48 e 49 mostram os gráficos gerados a partir das informações fornecidas pelo ensaio, é possível observar que antes da temperatura de 300 ºC o CET das ligas 49%Fe-36%Ni-15%Nb sinterizadas a 700, 750 e 800 ºC, respectivamente, são muito baixos, mas a partir que a temperatura aumenta os CETs tem um aumento considerável para todas as temperaturas. Como comparação, a Tabela 20 mostra os CETs da liga Invar (Fe-36%Ni) (Tabela 4) e das ligas estudadas.

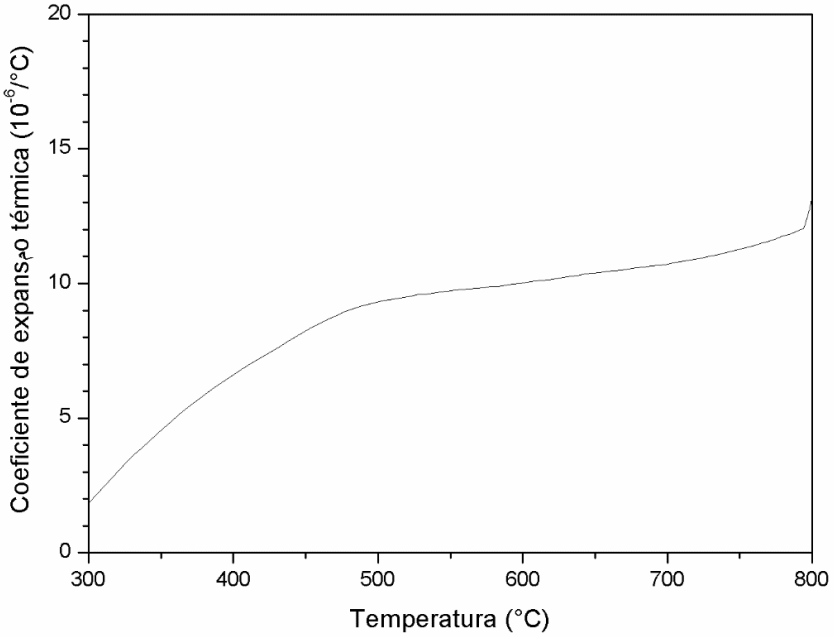
Tabela 20 – Comparativo do CET da liga Invar (Fe-36%Ni) e da liga 49%Fe-36%Ni-15%Nb.

Liga	300 ºC (x10^{-6}K^{-1})	800 ºC (x10^{-6}K^{-1})
700 ºC	1,89	14,01
750 ºC	2,97	14,42
800 ºC	0,02	10,78
Invar (Fe-36%Ni)	4,92	13,45

Fonte: Autor.

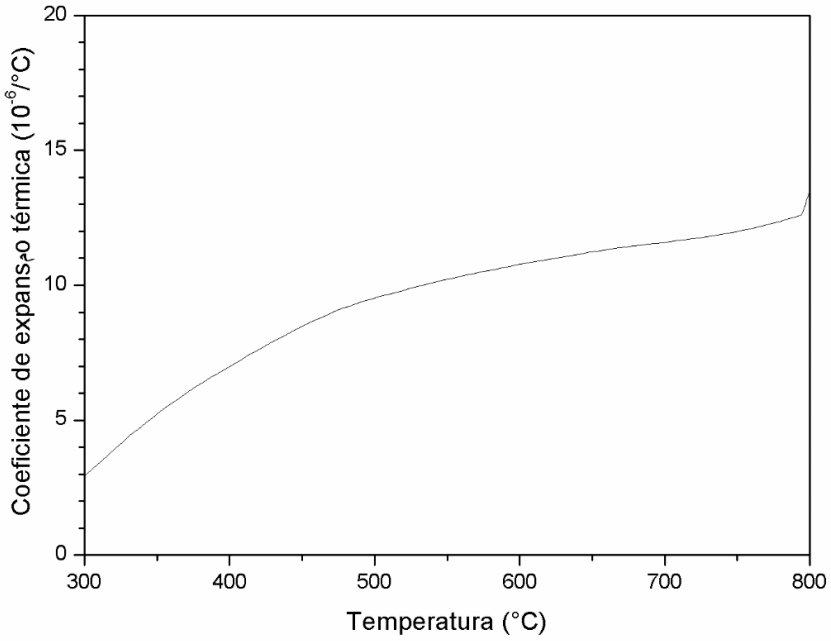
Analisando os dados da Tabela 20, podemos observar que a adição do Nb a liga Invar (Fe-36%Ni) na proporção de 15%, para menores temperaturas de ensaio obtivemos melhores valores para a liga estudada em todas temperaturas, para maiores temperaturas de ensaio as amostras sinterizadas a 700 e 750 ºC tiveram valores um pouco mais alto ao da Invar, mas a sinterizada a 800 ºC teve significativo decréscimo tanto para baixa e altas temperaturas, dessa forma é possível dizer que a adição de Nb na proporção de 15% trouxe melhorias ao CET da liga Invar que já era considerado excelente.

Figura 47 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 700 ºC via SPS.



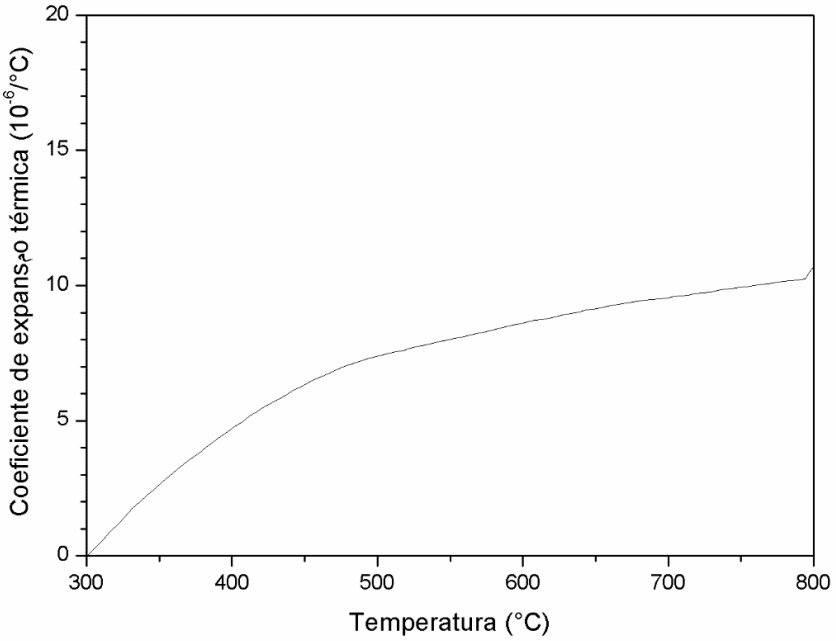
Fonte: Autor.

Figura 48 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 750 ºC via SPS.



Fonte: Autor.

Figura 49 – Gráfico mostrando a variação do coeficiente de expansão térmico da amostra 49%Fe-36%Ni-15%Nb, após 10 horas de moagem e sinterizada a 800 ºC via SPS.



Fonte: Autor.

4.12 – ENSAIO DE ABRASÃO

As amostras sinterizadas foram ensaiadas a fim de verificar o desgaste por abrasão, para os tempos de 5, 10 e 15 minutos, sendo os resultados confrontados com as pérolas processadas por Junior (2018). Neste ensaio as amostras foram fixadas de tal forma que o topo da amostra fica em contato com a superfície de um disco de granito fixado em abrasímetro especial modificado, conforme detalhado no item 3.13.

A Tabela 21 apresenta os valores de Índice de desgaste linear (IDL), Resistência a abrasão (RA) e a Rugosidade média (Ra) após cada tempo de ensaio, obtidos neste estudo para as amostras sinterizadas via SPS, nas temperaturas de 700, 750 e 800 ºC, para quesito de comparação, as Tabelas 22 e 23 mostra os resultados processados por Junior (2018) para a Resistência a abrasão e o Índice de desgaste linear, respectivamente.

É preciso considerar que o estudo de abrasão feito por Junior (2018) utilizou diamantes em suas pérolas e não apenas matriz metálica, dessa forma, é esperado que seus valores estejam acima dos analisados por este trabalho, já que pode acontecer o desprendimento do diamante da sua matriz, levando assim a uma perda de massa que não foi ocasionada pelo desgaste do material.

Como pode ser observado no item 3.13, estes parâmetros são diretamente ligados a variação de massa das amostras, dessa forma nós consideramos a massa antes do ensaio e a cada tempo ensaiado nós pesamos novamente para obter a massa final e calcular os resultados. Diante dessas observações, vamos comparar se há alguma semelhança no comportamento dos materiais.

Tabela 21 – Índice de desgaste linear (IDL), Resistênia a Abrasão (RA) e Rugosidade média (Ra) das amostras estudadas.

Tempo	**IDL (mg/m)**			**RA (%)**			**Ra (µm)**		
	700 ºC	**750 ºC**	**800 ºC**	**700 ºC**	**750 ºC**	**800 ºC**	**700 ºC**	**750 ºC**	**800 ºC**
5	0,01951	0,00488	0,02439	1,9612	6,1050	3,4066	0,157	0,238	0,383
10	0,01341	0,00488	0,01707	1,5296	4,2283	3,3361	0,118	0,062	0,066
15	0,00894	0,00407	0,01382	1,5275	2,5775	1,7166	0,126	0,107	0,083

Fonte: Autor.

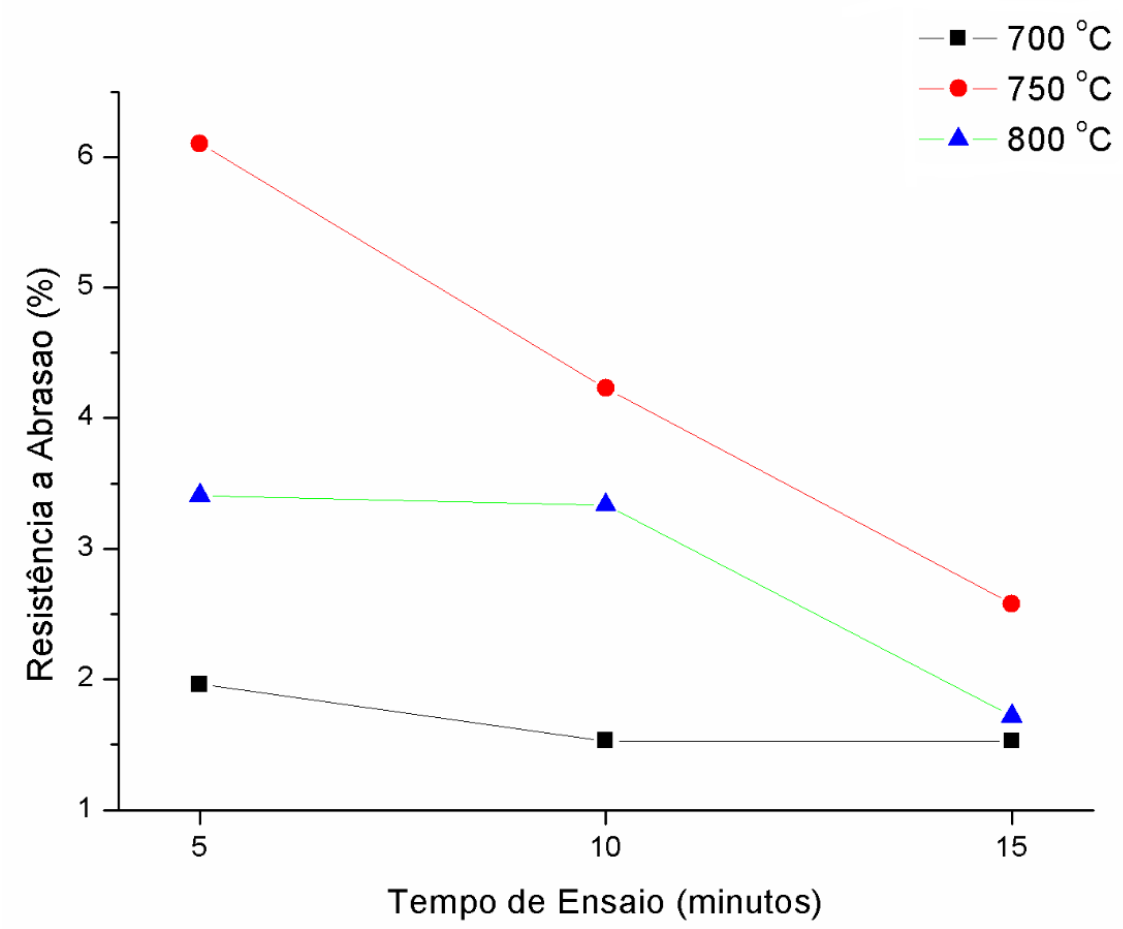
Tabela 22 - Resistência a Abrasão (RA) das pérolas diamantadas.

Tempo (min)	Resistência à Abrasão das Pérolas Diamantadas (%)			
	Fe36Ni TiC	Cobalite TiC	Fe36Ni	Cobalite
2	$18{,}008^{\pm 0{,}583}$	$13{,}194^{\pm 0{,}0{,}831}$	$11{,}518^{\pm 0{,}252}$	$7{,}142^{\pm 0{,}613}$
4	$13{,}642^{\pm 0{,}812}$	$8{,}155^{\pm 0{,}577}$	$7{,}487^{\pm 0{,}686}$	$5{,}999^{\pm 0{,}248}$
8	$8{,}337^{\pm 0{,}151}$	$7{,}009^{\pm 0{,}183}$	$6{,}327^{\pm 0{,}072}$	$4{,}591^{\pm 0{,}083}$
16	$7{,}146^{\pm 0{,}254}$	$4{,}672^{\pm 0{,}350}$	$4{,}883^{\pm 0{,}154}$	$3{,}982^{\pm 0{,}175}$
RA Acumulativo	47,132	30,031	30,214	21,713

Fonte: Junior (2018).

Analisando os valores de RA apresentados nas Tabelas 21 e 22, observa-se um comportamento semelhante para ambos os estudos, à medida que o tempo de ensaio aumenta o valor de RA diminui, isso é esperado pela maior perda de massa das amostras. Avaliando os valores obtidos para as amostras ensaiadas por este estudo, apresentados na Tabela 21, é possível ver melhores resultados para a amostra sinterizada a 750 ºC, a variação de perda de massa dela é menor em comparação as outras temperaturas, como pode ser observado pelo gráfico na Figura 51, isso pode-se explicar pela ocorrência de uma parte do Nb ser expulso das soluções sólidas formadas no processo de moagem, segregando nos contornos de grãos tornando a liga mais dúctil e não havendo grande perda de dureza.

Figura 50 – Gráfico da Resistência a Abrasão (RA) x Tempo para as amostras estudadas.



Fonte: Autor.

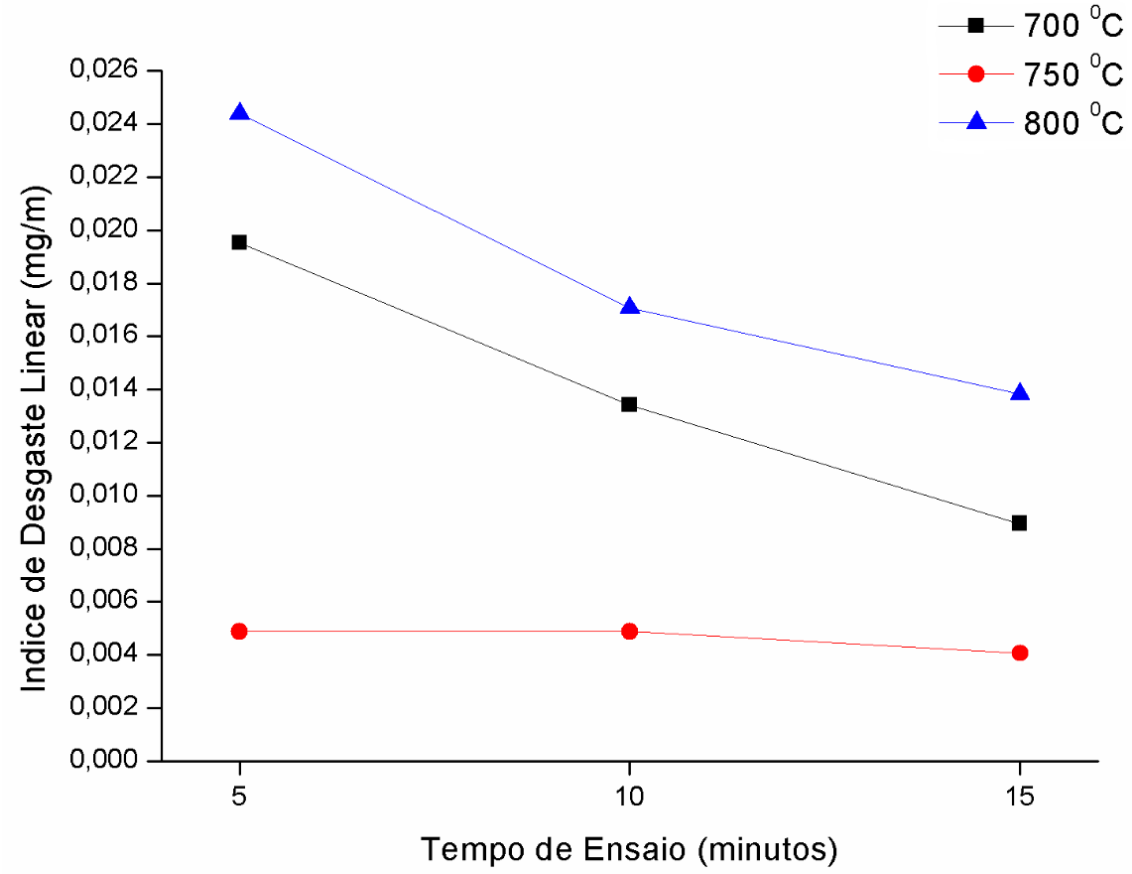
Tabela 23 - Intensidade do Desgaste Linear (IDL) das pérolas diamantadas.

Tempo (min)	Intensidade do desgaste linear (mg/m)			
	Fe36Ni TiC	Cobalite TiC	Fe36Ni	Cobalite
2	$0,230^{\pm 0,022}$	$0,402^{\pm 0,0,040}$	$0,356^{\pm 0,252}$	$0,576^{\pm 0,613}$
4	$0,151^{\pm 0,015}$	$0,251^{\pm 0,025}$	$0,274^{\pm 0,686}$	$0,343^{\pm 0,248}$
8	$0,123^{\pm 0,012}$	$0,146^{\pm 0,014}$	$0,162^{\pm 0,072}$	$0,224^{\pm 0,083}$
16	$0,072^{\pm 0,007}$	$0,110^{\pm 0,010}$	$0,105^{\pm 0,154}$	$0,130^{\pm 0,175}$
RA Acumulativo	0,576	0,909	0,897	1,273

Fonte: Junior (2018).

Comparando as Tabelas 21 e 23 para analisarmos os resultados de IDL, conseguimos avaliar que os dois estudos tiveram resultados semelhantes com relação ao comportamento das amostras, como era esperado a medida que o tempo de ensaio aumenta o IDL diminuiu (vide Figura 50).

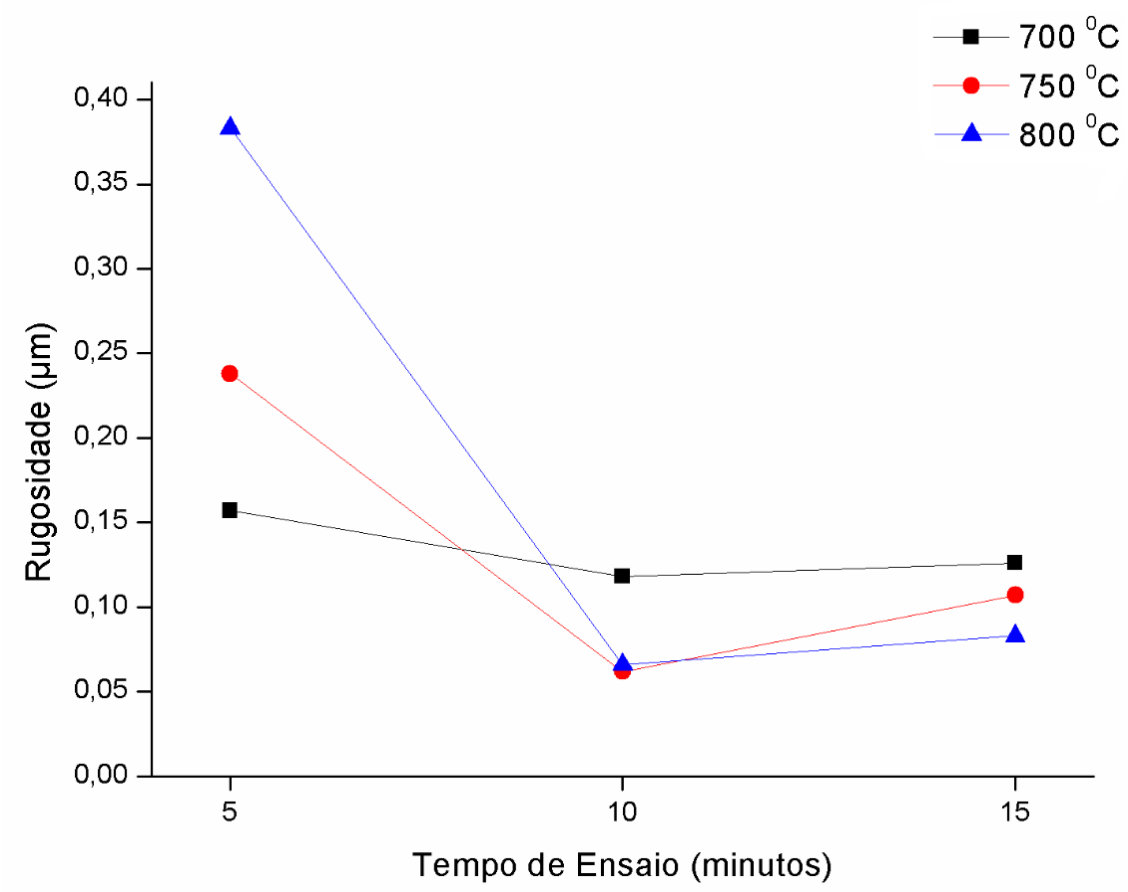
Figura 51 – Gráfico do Índice de desgaste linear (IDL) x Tempo para as amostras estudadas.



Fonte: Autor.

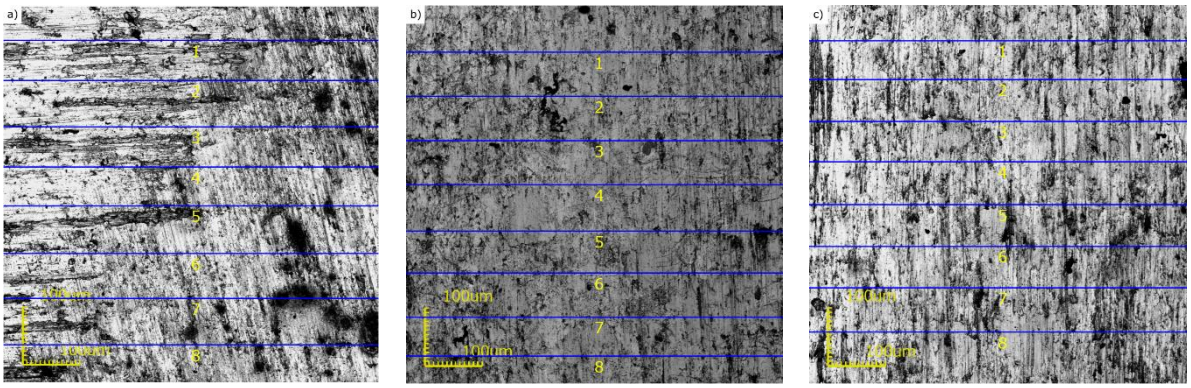
É possível que isso aconteça pela menor perda de massa entre os ensaios, fato este que ocorre possivelmente por um principio de “polimento” na superfície das amostras, como é possível observar pela diminuição dos valores de rugosidade descritos na Tabela 21 e apresentado na Figura 52, e as micrografias obtidas após cada tempo de ensaio (Figuras 53, 54 e 55), aonde foram feitas mais de 5 medidas de rugosidade.

Figura 52 – Gráfico da Rugosidade média (Ra) x Tempo para as amostras estudadas.



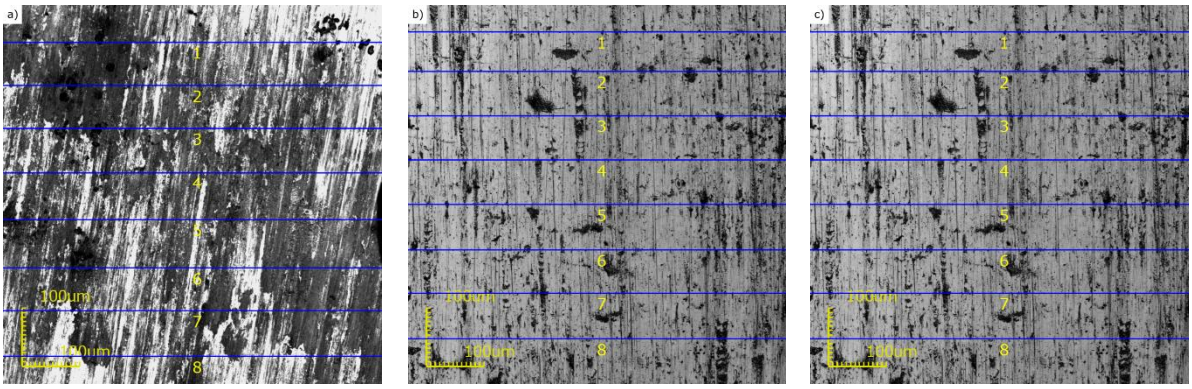
Fonte: Autor.

Figura 53 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 700 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos.



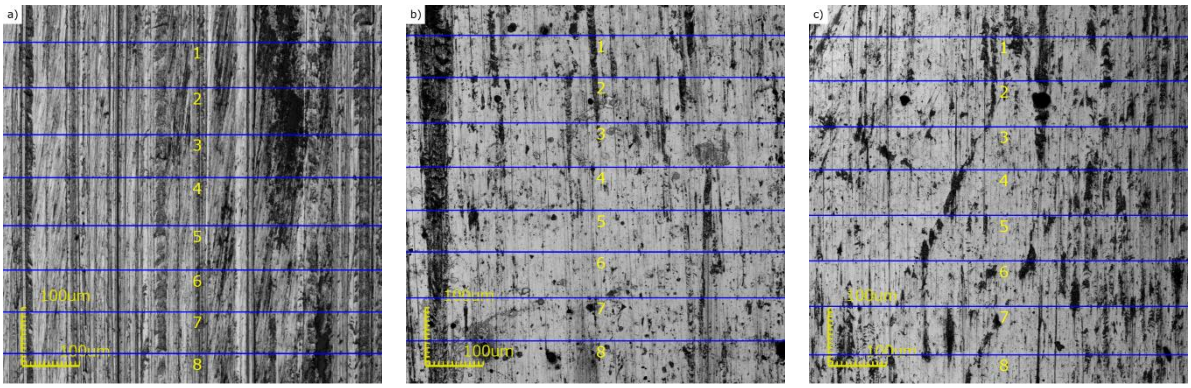
Fonte: Autor.

Figura 54 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 750 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos.



Fonte: Autor.

Figura 55 – Imagens da rugosidade pra amostra sinterizada a 800 ºC, onde, a) é após 5 minutos de ensaio, b) 10 e c) 15 minutos.



Fonte: Autor.

5 – CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos ao iniciar este estudo, pode-se concluir:

1) A moagem de alta energia (MAE) foi eficaz na homogeinazação dos elementos Fe-Ni-Nb, na redução das partículas e na formação de solução sólida para maiores tempos de moagem.
2) Através da caracterização dos pós pelas técnicas de MEV e EDS observamos uma satisfatória homogeneização dos pós obtidos pela MAE.
3) Utilizando a técnica de Sedigrafia analisamos a interferência dos tempos de moagem no tamanho dos pós e observamos que no geral à medida que o tempo de moagem aumenta há uma diminuição no tamanho dos pós.
4) Os difratogramas confirmaram a existência da solução sólida extensiva dos elementos; e que com o aumento da moagem o tamanho médio dos cristalitos diminui enquanto a microdeformação aumenta.
5) A densificação (67%, 71%, 74% para as temperaturas de 700, 750 e 800 ºC, respectivamente) das amostras sinterizadas aumentou junto com a temperatura; já as durezas (207, 180, 172) e nanodurezas (273, 236, 241) não tiveram o mesmo comportamento, houve perda de dureza e nanodureza à medida que a temperatura aumentou, o que pode ter sido ocasionado pela expulsão do Nb e a diminuição da solução sólida.
6) Analisando a microsestrutura da liga sinterizada, pode-se observar grande quantidade de poros, independente da temperatura, mas a sinterização manteve a homogeneidade dos pós na amostra.
7) O ensaio de difração de raios-X identificou a solução sólida γ-(Fe, Ni) e a fase Laves ε-Fe_2Nb, se caracteriza por ser um intermetálico duro que contribuiu para o aumento da resistência mecânica da matriz ligante.
8) No ensaio de compressão a amostra sinterizada a 700 ºC obteve excelente valores de tensão de escoamento (1025 MPa) e módulo E (188 GPa) com relação as amostras em comparação, se mostrando apta ao uso como matriz ligante para ferramentas diamantadas que requerem maior resistência do material.
9) O coeficiente de expansão térmico se mostrou muito importante, inclusive sendo menor do que ao Invar (Fe-36%Ni) em várias faixas de temperaturas,

com grande relevância para a amostra sinterizada na temperatura de 800 ºC, aonde obteve CET de 10,78 $x10^{-6}K^{-1}$ para a temperatura de ensaio de 800 ºC.

10) No ensaio de abrasão foi possível observar que uma liga mais dúctil mas com boas propriedades de dureza obteve os melhores resultados, foi o caso da amostra sinterizada a 750 ºC, aonde ela obteve uma maior resistência a abrasão e um menor índice de desgaste linerar.

6 – REFERÊNCIAS

Andrade, A. V. C. (2003). Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó. 2003, 177 f (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara).

Anjinho, C. A., Sá Coelho, A. M., Amaral, P. M., Fernandes, J. C., & Guerra Rosa, L. (2010). New standard methodologies of classify the efficiency of Diamond cutting discs. In Global Stone Congress—AIDICO: Alicante, Spain.

Araujo, Carolina Moraes de. (2018). Produção de pós de uma nova liga Invar (Fe-36%Ni) com adições de nióbio por Mecano-síntese. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 77p.

Arthuso, E. C. M. [2013]. Influência da Taxa de Deformação e da Temperatura na Ductilidade a Quente do Aço Inoxidável Duplex UNS S32304. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. P.101.

Artini, C.; Muolo, M.L.; Passerone, A. (2011). Diamond-metal interfaces in cutting tools: areviw. Journal of Materials Science. V.47, n.7, p. 3252-3264.

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

Azadehranjbar, S.; Karimzadeh, F. and Enayati, M. H [2011]. Synthesis and characterization of nanocrystalline FeNi and Ni3Fe alloys. International Journal of Modern Physics B Vol. 25, No. 7, p.1013–1019.

Azevedo, E. M. (2018). Classificação de ligas de Níquel quanto à resistência à corrosão por pite em meios com cloreto e CO_2. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Bączek, E., Konstanty, J., Romański, A., Podsiadło, M., & Cyboroń, J. (2018). Processing and Characterization of Fe-Mn-Cu-Sn-C Alloys Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *27*(3), 1475-1483.

Barbosa A, Bobrovnitchii GS, Skury AL, da Silva Guimarães R, Filgueira M. Structure, microstructure and mechanical properties of PM Fe–Cu–Co alloys (2010). Materials & Design. Jan 31; 31(1):522-6.

Batista, A. C., Oliveira, H. C. P., Souza, M. H., Assis, P. S. (2016). Estudo Sobre o Processo de Sinterização das Matrizes Metálicas de Fe-Cu-25%Nb e Fe-Cu-25%Co Durante a Prensagem a Quente. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais Natal, RN, Brasil. p 1-23.

Bejarano J.M.Z., Gama S., Ribeiro C.A., Effenberg G., Santos C. On the Existence of the Fe_2Nb_3 Phase in the Fe-Nb System. - Z. Metallkunde, 82 (1991) 8, p.615-620.

Bejarano J.M.Z., Gama S., Ribeiro C.A., Effenberg G. The Iron-Niobium Phase Diagram. - Z. Metallkunde, 84 (1993) 3, p.160-164.

Berger, C., Scheerer, H., &Ellermeier, J. (2010). Modern materials for forming and cutting tools–overview. Modern e WerkstoffefürUmform-und Schneidwerkzeuge–Überblick. *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*, *41*(1), 5-16.

Bordia, R. K., Kang, S. J. L., & Olevsky, E. A. (2017). Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *Journal of the American Ceramic Society*.

Borowiecka-Jamrożek, J., Konstanty, J., & Lachowski, J. (2018). The Application of a Ball-milled Fe-Cu-Ni Powder Mixture to Fabricate Sintered Diamond Tools. *Archives of Foundry Engineering*, *18*.

Cabral, S.C.; Filgueira M (2010) Mecanismo de Desgaste em Matriz Ferrítica com Adição de Diamantes- Revista Multidisciplinar do Nordeste Mineiro. 2:1–8.

Cacciamani, G., De Keyzer, J., Ferro, R., Klotz, U. E., Lacaze, J., & Wollants, P. (2006). Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems. *Intermetallics*, *14*(10-11), 1312-1325.

Cacciamani, G., Dinsdale, A., Palumbo, M., & Pasturel, A. (2010). The Fe–Ni system: thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*, *18*(6), 1148-1162.

Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2012). *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley& Sons.

Cavaliere, P., Sadeghi, B., & Shabani, A. (2019). Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In Spark Plasma Sintering of Materials (pp. 3-20). Springer, Cham.

Chang, R., Zang, J., Wang, Y., Yu, Y., Lu, J., &Xu, X. (2017). Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating. *Diamond and Related Materials*.

Chang, R., Zang, J., Wang, Y., Yu, Y., Lu, J., & Xu, X. (2018). Comparison study of Fe-based matrix composites reinforced with Ti-coated and Mo-coated SiC particles. *Materials Chemistry and Physics*, *204*, 154-162.

Chen, H., & Du, Y. (2006). Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system. Calphad, 30(3), 308-315.

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

Cheng, K., Zhang, L., Schwarze, C., Steinbach, I., & Du, Y. (2016). Phase-field simulation of liquid phase migration in the WC–Co system during liquid phase sintering. International Journal of Materials Research, 107(4), 309-314.

Corrêa, Bruna Siqueira. Sinterização do Sistema Nb-Ni-C por altas pressões e altas temperaturas. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Cullity, B.D.; Stock, S.R. (2014). Elements of X-ray Diffraction. 3. ed. USA: Pearson Education Limited, 649p.

Davis, J. R. (2000). ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys. *ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA, 2000. 442.*

De Châlus, P.A. (1994). “Metal Powders: for optimium grain retention”.IDR. n.4, p.170-172.

Del Villar, M.; Muro, P.; Sánchez, J.M.; Iturriza, I.; Castro, F. (2001). Consolidation of diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders. Powder Metallurgy. n.1. v.44. p. 82-90.

Dieter, George Elvood [1988]. Mechanical Metallurgy. Singapura : McGraw-Hill, 1988. Cap. 10.

Enayati, M. H., & Mohamed, F. A. (2014). Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials. *International Materials Reviews*, *59*(7), 394-416.

Filgueira, M., Holanda, J. N. F. D., Rosenthal, R., & Pinatti, D. G. (2001). Mechanical behaviour of copper 15% volume niobium microcomposite wires. *Materials Research*, *4*(2), 127-131.

Frischholz, P. (2004). The breviary technical ceramics. *Fahner Verlag, Selb/Germany*.

German, R.M. (1992). Principles of Powder Metallurgy. MPIF. New Jersey.

German, R. M., Suri, P., & Park, S. J. (2009). Review: liquid phase sintering. Journal of materials science, 44(1), 1-39.

German, R. M. Sintering Science: An Historical Perspective (2016).

German, R. M. (2017). The Emergence of Quantitative Sintering Theory from 1945 to 1955. *JOM*, *69*(4), 630-634.

Gibb, S. (2006). An Introduction to Invar. *College of Optical Sciences, University of Arizona, Tucson*.

Goncharov, I. S., Razumov, N. G., Silin, A. O., Ozerskoi, N. E., Shamshurin, A. I., Kim, A., & Popovich, A. A. (2019). Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing. Materials Letters.

GUILLAUME, C. E. (1933). Invar. *Nature*, *131*(3314), 658.

Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. Advanced Engineering Materials, 16(7), 830-849.

Guo, S., Ye, X., Wang, L., Koppala, S., Yang, L., Hu, T. & Hu, L. (2018). Fabrication of Cu Based Metallic Binder for Diamond Tools by Microwave Pressureless Sintering. *Materials*, *11*(8), 1453.

Gupta, R.K. Anil V. Kumar, G.P. Khanra (2018) Reactive and liquid-phase sintering techniques Intermetallic Matrix Composites. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00011-X

Gupta e Suri, 1993 Extractive metallurgy of niobium. Routledge.

Gururaja, S., Ramulu, M., & Pedersen, W. (2013). Machining of MMCs: a review. *Machining Science and Technology*, *17*(1), 41-73.

Gutiérrez-González, C. F., Pozhidaev, S., Rivera, S., Peretyagin, P., Solís, W., Díaz, L. A., Fernandez , A. & Torrecillas, R. (2017). Longer-lasting Al2O3-SiCw-TiC cutting tools obtained by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *14*(3), 367-373.

Hajitabar, A., & Naffakh-Moosavy, H. (2017). Electron beam welding of difficult-to-weld austenitic stainless steel/Nb-based alloy dissimilar joints without interlayer. *Vacuum*, *146*, 170-178.

Hakami, F., Pramanik, A., & Basak, A. K. (2017). Tool wear and surface quality of metal matrix composites due to machining: A review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, *231*(5), 739-752.

Henriques, B., Ferreira, P., Buciumeanu, M., Fredel, M., Cabral, A., Silva, F. S., & Miranda, G. (2017). Copper–nickel-based diamond cutting tools: stone cutting evaluation. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 92(1-4), 1339-1348.

Hsieh, Y. Z., & Lin, S. T. (2001). Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices. *MaterialsChemistry and Physics*, *72*(2), 121-125.

Huang, Z., Jiang, Y., Hou, A., Wang, P., Shi, Q., Hou, Q., & Liu, X. (2017). Rietveld refinement, microstructure and high-temperature oxidation characteristics of low-density high manganese steels. *Journal of Materials Science & Technology*, *33*(12), 1531-1539.

Junior, Valdenir Moreira. (2018). Fabricação de Pérolas Diamantadas para Teares de Multifios. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) –Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 233p.

Kang, S. J. L. (2004). *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Butterworth-Heinemann

Karasoglu, M., Karaoglu, S., & Arslan, G. (2018). Mechanical properties of Mg-based materials fabricated by mechanical milling and spark plasma sintering. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 1464420718805119.

Khanna, N., Gandhi, A., Nakum, B., & Srivastava, A. (2017). Optimization and analysis of surface roughness for INVAR-36 in end milling operations.

Kim, B. N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., Sakka, Y., & Park, Y. J. (2013). Grain-boundary sliding model of pore shrinkage in late intermediate sintering stage under hydrostatic pressure. *ActaMaterialia*, *61*(18), 6661-6669.

Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of ‘‘amorphous’’Ni60Nb40 by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, *43*(11), 1017-1019.

Konstanty J. and Romanski A. (2012) ‘New nanocrystalline matrix materials for sintered diamond tools’, Mater. Sci. Appl., 3, 779– 783.

Konstanty, J.S.; Tyrala, Dorota. (2013). Wear mechanism of iron-base Diamond-impregnated tool composites. Wear, v.303. p.533-540.Konstanty et al, 2005.

Konstanty, J.S. (2005). Powder Metallurgy Diamond tools. 1.ed. Powder Metallurgy Dept., University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland. Published by Elsevier Ltd, 102p.

Konstanty, J. (2007). Powder metallurgy diamond tools–a review of manufacturing routes. In *Materials science forum*(Vol. 534, pp. 1121-1124). Trans Tech Publications.

Konstanty, J. (2011). *Powder metallurgy diamond tools*. Elsevier.

Korchemkina, N. V., Vatolin, N. A., Lisin, V. L., Shunyaev, K. Y., & Chentsov, V. P. (2002). Viscosity and phase diagram of iron-niobium system. *Rasplavy*, 3-9.

Kumar, A. P., Muthaiah, V. S., & Mula, S. (2017). Effect of Nb, Y and Zr on thermal stability of nanocrystalline Al-4.5 wt.% Cu alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, *722*, 617-627.

Kuziora, P., Wyszyńska, M., Polanski, M., & Bystrzycki, J. (2014). Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process. International Journal of Hydrogen Energy, 39(18), 9883-9887

Lala, S., Ghosh, M., Das, P. K., Das, D., Kar, T., & Pradhan, S. K. (2016). Magnesium substitution in carbonated hydroxyapatite: Structural and microstructural characterization by Rietveld's refinement. *Materials Chemistry and Physics*, *170*, 319-329.

Lamim, J. D., de Oliveira, H. P., Batista, A. C., Guimarães, R. S., & Filgueira, M. (2010). Use of Ti in hard metal alloys–Part II: mechanical properties. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, *41*(8), 666-669.

Lassner, E., and W. D. Schubert. "Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. 1999."

Li, D., Yang, Z., Jia, D., Duan, X., Zhou, Y., Yu, D., ... & Liu, Y. (2018). Carbon content-dependent microstructures, surface characteristics and thermal stability of mechanical alloying derived SiBCN powders. *Ceramics International*, *44*(4), 3614-3624.

Lima, Hérik Dantas de. Estudo e desenvolvimento de um novo material para contatos elétricos a base de Nb-15%pCu e seu método de fabricação, obtidos por moagem de alta energia e sinterizados por SPS. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Lin, J. J., Wu, Y. L., Yang, C. F., & Wang, W. W. (2014). Measurement of thermal expansion coefficient of INVAR foil using atomic force microscopy. *Measurement*, *47*, 373-378

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

Loginov, P., Mishnaevsky Jr, L., Levashov, E., & Petrzhik, M. (2015). Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modelling. *Materials & Design*, *88*, 310-319.

Loginov, P., Sidorenko, D., Bychkova, M., Petrzhik, M., & Levashov, E. (2017). Mechanical alloying as an effective way to achieve superior properties of Fe–Co–Ni binder alloy. *Metals*, *7*(12), 570.

Lopes, O. F., Mendonça, V. R. D., Silva, F. B., Paris, E. C., & Ribeiro, C. (2015). Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb2O5 and its application in heterogeneous photocatalysis. Química Nova, 38(1), 106-117.

Mashhadikarimi, M., Gomes, U. U., Oliveira, M. P., Guimarães, R. D. S., Mello Jr, M. M. B., & Filgueira, M. (2017). Fracture toughness evaluation of WC–10 wt% Co hardmetal sintered under high pressure and high temperature. *High Pressure Research*, *37*(1), 59-69.

Masroor, M., Sheibani, S., & Ataie, A. (2016). Effect of milling energy on preparation of Cu–Cr/CNT hybrid nano-composite by mechanical alloying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *26*(5), 1359-1366.

Min, S. H., & Ha, T. K. (2014). Effect of Al Addition on Microstructure and Physical Properties of Fe-36Ni Invar Alloy. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, *8*(5), 384-387.

Minouei, H., Akbari, G. H., Enayati, M. H., & Hong, S. I. (2017). Amorphization and nanocrystallization of Ni–Nb-Si Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *682*, 396-401.

Mondet, M., Barraud, E., Lemonnier, S., Allain, N., & Grosdidier, T. (2017). Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in-situ precipitation treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, *698*, 259-266.

Monov, V., Sokolov, B., & Stoenchev, S. (2012). Grinding in ball mills: modeling and process control. *Cybernetics and information technologies*, *12*(2), 51-68.

Mortensen, A., & Llorca, J. (2010). Metal matrix composites. *Annual review of materials research*, *40*, 243-270.

Nagayama, T., Yamamoto, T., & Nakamura, T. (2016). Thermal expansions and mechanical properties of electrodeposited Fe–Ni alloys in the Invar composition range. *Electrochimica Acta*, *205*, 178-187.

Nagayama, T., Yamamoto, T., & Nakamura, T. (2017). Electrodeposition of Invar Fe-Ni Alloy/SiC Particle Composite. ECS Transactions, 75(37), 69-77.

Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Rajarao, R., Golmohammadzadeh, R., & Sahajwalla, V. (2018). Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. *Materials & Design*, *141*, 26-36.

Oh, D. J., Lee, J. M., Noh, B. J., Kim, W. S., & Kim, M. H. (2015). Investigation of fatigue performance of low temperature alloys for liquefied natural gas storage tanks. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 0954406215569255.

Oliveira, L. J., Paranhos, R. D. R., Guimarães, R. D. S., Bobrovnitchii, G. S., & Filgueira, M. (2007). Use of PM Fe–Cu–SiC composites as bonding matrix for diamond tools. *Powder metallurgy*, *50*(2), 148-152.

Oliveira, H. C. P., Cabral, S. C., Guimarães, R. S., & Filgueira, M. (2010). Is Ni a Good Substitue for Co in PM Diamond Cutting Tools. In *Materials Science Forum* (Vol. 660, pp. 363-369). Trans Tech Publications.

Oliveira H.C.P. (2010). Influência de Adições de Nióbio no Sistema Ferro-Cobre para Atuar como Matriz Ligante em Ferramentas Diamantadas. Doutorado (Tese). Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). (RJ)

Oliveira, H. C. P., de Freitas, M. S., & Filgueira, M. (2011). Tools for Improving PM-Design & Characterisation: Microstructural Characterization of Metallic Alloy 25.2% Fe-49.5% Cu-24.1% Co Obtained by the Technique of Powder Metallurgy. In *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (p. 1). The European Powder Metallurgy Association.

Oliveira, L. J., Cabral, S. C., & Filgueira, M. (2012). Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *35*, 228-234.

Oliveira, H. C., Coelho, A., Amaral, P. M., Fernandes, J. C., & Rosa, L. G. (2013). Comparison between cobalt and niobium as a matrix component for diamond impregnated tools used for stone cutting. In *Key Engineering Materials* (Vol. 548, pp. 98-105). Trans Tech Publications.

Oliveira, F. A. C., Anjinho, C. A., Coelho, A., Amaral, P. M., & Coelho, M. (2016). PM materials selection: The key for improved performance of diamond tools. *Metal Powder Report*.

Oliveira, H. C., Batista, A. C., Perpétuo, G. J., Leal, T. E., Reis, A. C. F., Assis, P. S., & Filgueira, M. (2018). Study of the Abrasion Resistance of Fe-Cu-Nb and NEXT 100® Metallic Matrices for the Manufacture of Diamond Tools. In *Materials Science Forum* (Vol. 930, pp. 395-399). Trans Tech Publications.

Oreshkin, A. I., Mantsevich, V. N., Savinov, S. V., Oreshkin, S. I., Panov, V. I., Yavari, A. R., & Louzguine-Luzgin, D. V. (2013). In situ visualization of Ni–Nb bulk metallic glasses phase transition. *Acta Materialia*, *61*(14), 5216-5222.

Özöğüt, U. C., & Çakır, A. (2017). Investigation of temperature dependent magnetization and elastic modulus in Si-doped Fe65Ni35 invar alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, *705*, 126-130.

Peter, I., & Rosso, M. (2017). Manufacturing, Composition, Properties and Application of Sintered Hard Metals. In Powder Metallurgy-Fundamentals and Case Studies. InTech.

Raanaei, H., Eskandari, H., & Mohammad-Hosseini, V. (2016). Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co–Ni alloy processed by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *398*, 190-195.

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

Reed-Hill, R. E. (1982). Princípios de Metalurgia Física. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 776p.

Ruban, A. V. (2017). First-principles modeling of the Invar effect in Fe 65 Ni 35 by the spin-wave method. *PhysicalReview B*, *95*(17), 174432.

Saito, H. (1978). *Physics and applications of Invar alloys*. Maruzen.

Sanchez-de Jesús, S. D., Bolarín-Miró, A. M., Cortés Escobedo, C. A., Torres-Villaseñor, G., & Vera-Serna, P. (2016). Structural analysis and magnetic properties of FeCo alloys obtained by mechanical alloying. *Journal of Metallurgy*, *2016*.

Santos, Cristiane Marinho dos. Estudo do sistema 25%Fe-50%Cu-25%Nb para posterior aplicação como matriz ligante em pérolas de fios diamantados. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Schilfgaarde, M., Abrikosov, I. A., & Johansson, B. (1999). Origin of the Invar effect in iron–nickel alloys. *Nature*, *400*(6739), 46.

Schön, C.G.; Tenório, J.A.S. (1996). The Chemistry of the Iron-Niobium Intermetallics. Intermetallics. v.4. p.211-216.

Schulz, K. J., Piatak, N. M., & Papp, J. F. (2017). *Niobium and tantalum* (No. 1802-M). US Geological Survey

Schwartz, M. (2002). Encyclopedia of materials, parts and finishes. CRC press.

Shabalin, I. L. (2014). Ultra-high temperature materials I: carbon (graphene/graphite) and refractory metals. Springer.

Sharma, S., & Suryanarayana, C. (2008). Effect of Nb on the glass-forming ability of mechanically alloyed Fe–Ni–Zr–B alloys. *Scripta Materialia*, *58*(6), 508-511.

Si, P. Z., & Choi, C. J. (2018). High Hardness Nanocrystalline Invar Alloys Prepared from Fe-Ni Nanoparticles. *Metals*, *8*(1), 28.

Silveira, J. W., & Resende, M. (2013). Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econométrico. *Rio de Janeiro, UFRJ*.

Simandl, G. J., Burt, R. O., Trueman, D. L., & Paradis, S. (2018). Economic Geology Models 2. Tantalum and Niobium: Deposits, Resources, Exploration Methods and Market-A Primer for Geoscientists. *Geoscience Canada*, *45*(2).

Soffner, L. T.; Rosa, J. M.; Silva, K. S.; Oliveira B.; Carvalho, C.; Filgueira, Marcello. Consolidation of a Fe-Cu-Nb binder by SPS. Diamante. Applicazioni & Tecnologia, v. 94, p. 28-35, 2018.Spriano, S., Chen, Q., Settineri, L., & Bugliosi, S. (2005). Low content and free cobalt matrixes for diamond tools. *Wear*, *259*(7-12), 1190-1196.

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

Steele, J. M., Thompson, D. A., Jacobs, S. F., & Bass, D. L. (1992, December). Temperature and age effects on the temporal stability of invar. In *Current Developments in Optical Design and Optical Engineering II* (Vol. 1752, pp. 40-52). International Society for Optics and Photonics.

Sumiya, H., Harano, K., & Murakami, D. (2012). Application of nano-polycrystalline diamond to cutting tools. *SEI Technical Review*, *75*, 18.

Sung, J. C., & Sung, M. (2009). The brazing of diamond. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *27*(2), 382-393.

Takacs, L., & Šepelák, V. (2004). Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors. *Journal of materials science*, *39*(16-17), 5487-5489.

Takata, N., Ghassemi-Armaki, H., Takeyama, M., & Kumar, S. (2016). Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe 2 Nb Laves phase by Ni in Fe–Nb–Ni ternary alloys. *Intermetallics*, *70*, 7-16

Takeyama, M., Gomi, N., Morita, S., & Matsuo, T. (2004). Phase Equilibria and Lattice Parameters of Fe 2 Nb Laves Phase in Fe-Ni-Nb Ternary System at Elevated Temperatures. *MRS Online Proceedings Library Archive*, *842*.

Tang, Q., Yin, S., Chen, F., Huang, S., & Luo, H. (2018). New technology for cutting ferrous metal with diamond tools. *Diamond and Related Materials*.

Tao, W. A. N. G., Yang, Y. A. N. G., JIANG, C. L., & TANG, Y. B. (2017). Deposition of Diamond/β-SiC Composite Interlayers for Improved Machining Performance of Diamond Coated Cemented Carbide Cutting Tools. *DEStech Transactions on Engineering and Technology Research*, (eeta).

Tillmann W, Kronholz C, Ferreira M, et al (2010) Comparison of different metal matrix systems for diamond tools fabricated by new current induced short-time sintering processes. Proceeding Powder Metall. 2010.

Umicore, (2019). Cobalite Pre-alloyed bond powders for Diamond Tools. Engineered Metal Powders - Tool Materials, Belgium. <www.toolmaterials.com>. Acessado em 26/06/2019.

Vinogradov, A.; Hashimoto, S.; Kopylov, V.I. (2003). Enhanced Strength and Fatigue Life of Ultra-fine Grain Fe-36Ni Invar Alloy. Materials Science and Engineering. V.355, p.277-285.

Wang, Y., Wang, Q., Zhao, J., & Dong, C. (2010). Ni–Ta binary bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, *63*(2), 178-180.

Wang, Y., Yang, Z. W., Zhang, L. X., Wang, D. P., & Feng, J. C. (2016). Microstructure and mechanical properties of SiO 2-BN ceramic and Invar alloy joints brazed with Ag–Cu–Ti+ TiH 2+ BN composite filler. *Journal of Materiomics*, *2*(1), 66-74.

Wang, L., Guo, S., Gao, J., Yang, L., Hu, T., Peng, J., Hou, M. & Jiang, C. (2017). Microwave sintering behavior of FeCuCo based metallic powder for diamond alloy tool bit. *Journal of Alloys and Compounds*, *727*, 94-99.

Weiss, R. J. (1963). The Origin of theInvar'Effect. *Proceedings of the Physical Society*, *82*(2), 281.

Winter, Mark, 2018, Niobium – The essentials: WebElements, accessed december 9, 2018, at http://www.webelements.com/.

Wu, M. W., Cai, W. Z., Lin, Z. J., Chang, S. H. (2017). Liquid phase sintering mechanism and densification behavior of boron-alloyed Fe-Ni-Mo-CB powder metallurgy steel. Materials & amp; Design, 133, 536-548.

Xiao C. J. (2016) Effect of Ti Element on the Mechanical Properties of Cu-Matrix Bonding Diamond Tool Bits, *Materials Science Forum,* Vol. 849, pp. 865-868

Yanchong, Y., Weiqing, C., &Hongguang, Z. (2014). Research on the hot ductility of Fe-36Ni invar alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, *43*(12), 2969-2973.

Yang, C., M. D. Zhu, X. Luo, L. H. Liu, W. W. Zhang, Y. Long, Z. Y. Xiao, Z. Q. Fu, L. C. Zhang, and E. J. Lavernia. (2017). Influence of powder properties on densification mechanism during spark plasma sintering. *ScriptaMaterialia*, *139*, 96-99.

Yang, C. W., Williams, D. B., & Goldstein, J. I. (1996). A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 C). *Journal of phase equilibria*, *17*(6), 522-531.

Younes, A., Dilmi, N., Khorchef, M., Bouamer, A., Bacha, N. E., & Zergoug, M. (2018). Structural and magnetic properties of FeCuNi nanostructured produced by mechanical alloying. *Applied Surface Science*, *446*, 258-265.

Zhang, S. J., To, S., & Zhang, G. Q. (2017). Diamond tool wear in ultra-precision machining. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *88*(1-4), 613-641.

Zhang, Shiqi, et al. "Effect of Nb on the hydrogen-induced cracking of high-strength low-alloy steel." *Corrosion Science* 139 (2018): 83-96.

Zhao, X., & Duan, L. (2018). A Review of the Diamond Retention Capacity of Metal Bond Matrices. *Metals*, *8*(5), 307.

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