

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DA LIGA Fe-Nb POR *MECHANICAL ALLOYING*

LEANDRO BERNARDES SERRANO

Itajubá, 05 de julho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DA LIGA Fe-Nb POR *MECHANICAL ALLOYING*

LEANDRO BERNARDES SERRANO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto, Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Araújo Pinto da Silva

Itajubá, 05 de julho de 2019

Dedicatória

*Aos meus pais e irmãos,
pelo amor e apoio incondicional.
Aos meus amigos e professores,
pelo conhecimento, incentivo e amizade.*

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu irmão Daniel pelo apoio e amizade de sempre, e principalmente no começo desta caminhada. Aos meus pais e familiares por sempre estarem ao meu lado e prestarem todo o suporte com muito amor e dedicação.

Aos meus professores, Prof. Dr. Gilbert Silva e Prof. Dr. Antônio A. A. P. da Silva pelo imenso conhecimento transmitido, pela amizade e pela confiança no meu trabalho.

Às minhas amigas, Marcela e Ágata, que foram pessoas essenciais para este trabalho, me ajudando em todas as etapas com dedicação e amizade de sempre.

À Raíssa que esteve ao meu lado nos melhores e piores momentos, me dando apoio e amor incondicional.

Aos mais amigos que técnicos do LMM, laboratório de metalografia e materiais da UNIFEI, pela ajuda e paciência durante a fase experimental.

E aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, os quais tiveram disponibilidade e paciência para auxiliar e apoiar-me nesta jornada.

RESUMO

Neste estudo, foram obtidas ligas Fe15Nb e Fe40Nb predominadas pelas fases Fe-alfa, Laves (Fe_2Nb) e μ (Fe_7Nb_6), utilizando o método de *Mechanical Alloying* (MA). No experimento foram utilizados três diferentes Agentes Controladores de Processo (Process Control Agent – “PCA”) para investigar seu efeito no processo MA: Metanol, Hexano e Ácido Esteárico, comparando também todos os resultados com o processo sem PCA. A liga foi analisada após 20, 40, 60 e 80 horas de moagem em um moinho planetário de alta energia, em atmosfera inerte com gás argônio a uma rotação de 350 rpm. Os resultados apresentados na técnica de difração a laser indicam uma grande redução no tamanho das partículas dos pós quando o PCA metanol e hexano são utilizados. Subsequentemente, os tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas, e 1200 °C por 3 horas para formação de fase e sinterização da liga. O PCA afeta diretamente a morfologia das partículas, alterando sua compressibilidade e densificação após o tratamento térmico e têm ainda um papel importante na cinética de formação das fases.

PALAVRAS-CHAVE: *Mechanical Alloying*. Sistema Fe-Nb. Metalurgia do Pó. Moagem de Alta Energia. Liga Fe-Nb. Agentes Controladores de Processos.

ABSTRACT

In this study, Fe15Nb and Fe40Nb alloys, mainly constituted by phases Fe- α , Laves (Fe₂Nb) and μ (Fe₇Nb₆) were produced via Mechanical Alloying (MA). Three different Process Control Agents ("PCA") were used to investigate their effect on the process: Methanol, Hexane and Stearic Acid, comparing with the process without PCA. Alloys were analyzed after 20, 40, 60 and 80 hours of milling in a high-energy planetary mill with inert argon atmosphere and rotation of 350 rpm. Results using laser diffraction technique indicate a large reduction in the powders particle sizes when methanol and hexane are used. Subsequently, heat treatments at 600, 800 and 1000 °C for 48 hours and 1200 °C for 3 hours were performed aiming the analysis of alloys' phase formation and sintering. PCA directly affects the particles' morphology, as well as, its compressibility, densification, and also has important role in the kinetics of phase formation.

Keywords: Process Control Agents. Mechanical Alloying. Fe-Nb alloy. Powder Metallurgy. High Energy Milling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Parte do diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Vogel em 1938.	8
Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Bejarano em 1993.	9
Figura 3 - Diagrama da liga Fe-Nb recente.	10
Figura 4 - Parâmetros fase Laves: (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede. (b) Difratoograma apresentado pela fase.	11
Figura 5 - Parâmetros da fase μ : (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede da fase μ . (b) Difratoograma apresentado pela fase.	12
Figura 6 - Processo de metalurgia do pó resumido em etapas.	14
Figura 7 - Sistema de atomização de metais fundidos.	15
Figura 8 - MEV do pó da liga Ni718 obtido por atomização a gás.	16
Figura 9 - Detalhe do mecanismo de colisão do processo da Mechanical alloying (MA).	18
Figura 10 - (a) Moinho Attritor (b) esquema de funcionamento.	21
Figura 11 - (a) Moinho Spex e (b) Mecanismo de funcionamento.	22
Figura 12 - (a) Moinho Planetário e (b) mecanismo de funcionamento.	22
Figure 13 - Ilustração esquemática da interação do PCA com as partículas do material.	25
Figura 14 - Mecanismo da prensagem uniaxial: (a) Simples ação e (b) Dupla ação.	27
Figura 15 - Mecanismo de funcionamento da prensagem isostática.	28
Figura 16 - Sinterização fase sólida dividida em 3 etapas: (a) Etapa 1, (b) Etapa 2 e (c) Etapa 3.	30
Figura 17 - Moinho planetário de alta energia da marca NOAH, modelo NQM-2, do laboratório LPCM do Departamento de Engenharia Mecânica da UNIFEI.	31
Figura 18 - Fluxograma dos procedimentos realizados.	32
Figura 19 - Formato das amostras.	33
Figura 20 - Forno Tubular para Tratamento Térmico.	34
Figura 21 - Diagrama de fases com os pontos indicando a composição e as temperaturas de análises.	35
Figura 22 - Difratoogramas dos pós precursores: (a) Ferro e (b) Nióbio.	36
Figura 23 – Difratoograma das amostras com diferentes tempos de moagem e sem tratamento térmico: (a) Amostra de metanol como PCA e (b) Amostra com hexano como PCA.	37
Figura 24 - Difratoograma da amostra com Ácido Esteárico como PCA e diferentes tempos de moagem.	38
Figura 25 - Detalhe do principal pico de Fe- α enfatizando o alargamento e deslocamento do mesmo.	39

Figura 26 - Evolução do tamanho médio de partículas de todas amostras em função dos tempos de moagem.....	41
Figura 27 - Imagens da morfologia e distribuição das partículas executadas no MEV com um aumento de 1500X: (a) amostra sem PCA, (b) amostra de metanol, (c) amostra de hexano e (d) amostra de Ác. Esteárico.	42
Figura 28 – Morfologia das amostras analisadas no MEV: (a) amostra sem PCA, (b) amostra de metanol, (c) amostra de hexano e (d) amostra de ác esteárico.	43
Figura 29 – Digratogramas: (a) todos os PCA’s moídos por 20h com TT a 600°C, (b) todos os PCA’s moídos por 40h com TT a 600°C, (c) todos os PCA’s moídos por 60h com TT a 600°C e (d) amostra com Ác. Esteárico moída por 20h sem TT e tratada a 600°C, 800°C e 1000°C.	44
Figura 30 - Difrátogramas das amostras tratadas a 800°C: (a) comparação entre metanol e hexano com 40h e (b) comparação da amostra de metanol com 40h e 60h de MAE.....	45
Figura 31 - Difrátogramas das amostras tratadas a 1000°C por 48h com 60h MAE: (a) Hexano como PCA e (b) Metanol como PCA.	47
Figura 32 - Difrátogramas das amostras de 60 horas de MAE tratadas a 1200°C - (a) hexano como PCA e b) metanol como PCA.....	48
Figura 33 - Comparação dos difratogramas das amostras moídas por 60h com hexano tratadas a 1000°C por 48h e a 1200°C por 3h.....	49
Figura 34 - Amostra de hexano em bulk tratada a 1200°C por 3h detalhando as composições encontradas nos pontos assinalados, ponto 4 e ponto 6 na análise de EDS.	50
Figura 35 - Composições das fases encontradas no ponto 4 (a) e ponto 6 (b) exibidos na imagem de EDS (Figura 34).....	50
Figura 36 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb com a composição e temperaturas analisadas para a liga Fe ₄₀ Nb.....	53
Figura 37 - Difrátogramas comparativos da liga Fe ₄₀ Nb - (a) MAE de 60h com metanol e Hexano e (b) Metanol moído por 60 e 80h.....	54
Figura 38 - Comparação dos picos das amostras da liga Fe ₁₅ Nb e Fe ₄₀ Nb sem tratamento térmico.....	54
Figura 39 - Evolução do tamanho médio de partículas das amostras em função dos tempos de moagem.	55
Figura 40 - Imagem da amostra sem PCA moída por 60 horas obtida em MEV com ampliação de 1500X.	56

Figura 41 - Imagens das partículas obtidas em MEV com ampliação de 1500X para as amostras: (a) de metanol e (b) hexano, moídas por 60 horas.....	56
Figura 42 – Morfologia apresentada pelas amostras moídas com 60 horas: (a) amostra com metanol (b) amostra com hexano.	57
Figura 43 – Morfologias das amostras de metanol: (a) com 60 horas de MAE e (b) com 80 horas de MAE.	58
Figura 44 – Gaussianas extraídas da análise granulométrica das amostras de metanol: (a) com 60h de moagem e (b) 80h de moagem.....	58
Figura 45 - Difractogramas das amostras de Fe ₄₀ Nb tratadas a 1000 °C por 48 h.	59
Figura 46 - Amostras tratadas a 1000°C por 48h - (a) 60h de MAE e (b) 80h de MAE.....	60
Figura 47 - Amostras de metanol e hexano tratadas a 1200°C por 3h.	61

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Principais aplicações do nióbio no mercado.	5
Tabela 2 - Produção beneficiada de Nióbio de 2011-2015.	6
Tabela 3 - Símbolos e posições de Wyckoff da fase Laves.....	11
Tabela 4 - Símbolos e posições de Wyckoff da fase μ	12
Tabela 5 - Propriedades dos PCA's: Metanol Hexano e Ác. Esteárico.	31
Tabela 6 - Densidades das amostras não tratadas e com tratamento térmico de 1000°C por 48 horas.	51
Tabela 7 - Densidades das amostras não tratadas e com tratamento térmico de 1200°C por 3 horas.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM: Companhia Brasileira de Metalúrgica e Mineração

NAFTA: Tratado Norte-Americano de Livre Comércio

CFC: Cúbica de face centrada

MP: Metalurgia do Pó

MAE: Moagem de alta energia

PCA: Agente controlador de processo

MM: Mechanical Milling

MA: Mechanical Alloying

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

EDS: Espectrometria por Energia Dispersiva

DRX: Difractometria de raios X

SFS: Sinterização fase sólida

SFL: Sinterização com fase líquida

HDH: Hidrogenação-desidrogenação

ASTM: American Society for Testing and Materials

LMM: Laboratório de Metalografia e Materiais.

LPCM: Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais.

LISTA DE SÍMBOLOS

μ : Fase mi

σ : Fase sigma

γ : Fase gama

δ : Fase delta

k-alfa: raios difratados

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. JUSTIFICATIVA	2
2. OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. LIGA Fe-Nb.....	3
3.2. MERCADO DO NIÓBIO.....	5
3.3. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Fe-Nb	7
3.3.1. Fases Intermetálicas Laves (Fe₂Nb) e μ (Fe₇Nb₆)	10
3.4. METALURGIA DO PÓ	12
3.4.1. Obtenção dos Pós Metálicos	14
3.4.2. Moagem de Alta Energia (MAE)	16
3.4.3. Compactação dos pós	26
3.4.4. Sinterização.	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. MATERIAIS	30
4.2. MÉTODOS	31
4.2.1. Moagem de alta energia	31
4.2.2. Análise de Tamanho de Partícula	33
4.2.3. Compactação dos pós por prensagem uniaxial	33
4.2.4. Densidade a verde	33
4.2.5. Tratamento térmico	33
4.2.6. Densidade por Arquimedes	34
4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34

4.2.8. Difractometria de raios X (DRX).....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. MOAGEM DA LIGA Fe15Nb	36
5.1.1. Identificação das fases	36
5.1.2. Granulometria e morfologia das partículas	39
5.2. TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA Fe15Nb.....	43
5.3. DENSIDADES A VERDE E ARQUIMEDES	51
5.4. LIGA Fe40Nb	52
5.4.1. Moagem da liga Fe40Nb	53
5.4.2. Tratamentos Térmicos da liga Fe40Nb	58
6. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

Ligas contendo ferro e nióbio (Fe-Nb) são largamente utilizadas no cenário industrial, sendo o nióbio um importante elemento de liga, conferindo aos aços maior resistência mecânica, menor peso e custo reduzido. Dentre estes aços, podemos destacar o aço de alta resistência de baixa liga, como os aços microligados. Além disso, outras duas aplicações importantes deste sistema estão na fabricação dos aços inoxidáveis e na produção das chamadas superligas, materiais projetados para funcionar por longos períodos, em atmosfera oxidante e corrosiva, a temperaturas acima de 650°C. Dentre as diversas aplicações desta liga podemos citar a construção de oleodutos e gasodutos, nas plataformas de exploração de petróleo em águas profundas, a indústria naval, automotiva, petroquímica, aeroespacial e de energia e dentro do contexto aeroespacial e de energia, em equipamentos de combustão, núcleo de reatores nucleares, peças de foguetes, componentes de motores a jato, motores militares e turbinas a vapor.

A ligas contendo Fe-Nb, convencionalmente são obtidas a partir do processo de fundição dos dois elementos para a formação das fases de equilíbrio. Porém, este procedimento exige altas temperaturas e tempos prolongados de processo para se obter as propriedades mecânicas esperadas. Então, faz-se necessário o estudo de obtenção de ligas por processos alternativos, como por exemplo, *Mechanical Alloying* (MA), processo pelo qual obtém-se a liga por Moagem de Alta Energia (MAE) dentro do contexto da Metalurgia do Pó.

O processo de *Mechanical Alloying* objetiva a obtenção das fases já na etapa de MAE, mesmo que não estabilizadas, possuindo uma tendência de estabilização mais eficiente, posteriormente nos tratamentos térmicos realizados com liga, possibilitando assim, uma redução no consumo de energia, matéria-prima, e conseqüentemente no custo, disposto no procedimento como um todo.

Seguindo o propósito do estudo de métodos alternativos na fabricação de ligas metálicas, visando diminuir seu custo e obtendo melhores propriedades mecânicas nestes processos, o presente trabalho visa a obtenção da liga Fe-Nb com composições de Fe15Nb e Fe40Nb em % at. por MA. Estas composições apresentam como principais fases em equilíbrio: a fase Fe- α , Laves (Fe₂Nb) e μ (Fe₇Nb₆).

1.1. JUSTIFICATIVA

O estudo da produção destas ligas do sistema Fe-Nb por *Mechanical alloying*, visa comparar as propriedades às das ligas obtidas via fusão convencional, já que neste tipo de processo os tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos são elevados. Propiciando um processo alternativo, que reduza tempo de processamento, consumo de energia e matéria prima. O processo de MAE eleva a energia adquirida pelo material, possibilitando a redução dos parâmetros citados nas formações e estabilização das fases na liga.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Obtenção de ligas do sistema Fe-Nb por meio do processo de *Mechanical Alloying* via Metalurgia do pó.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Estudar a formação e o equilíbrio das fases intermetálicas do sistema Fe-Nb produzidas por moagem de alta energia.
- b. Avaliar e definir os parâmetros de processo para Moagem e Tratamentos Térmicos.
- c. Avaliar propriedades do material obtido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LIGA Fe-Nb

A liga Fe-Nb é utilizada para adicionar o nióbio aos aços, conferindo a eles melhores propriedades mecânicas e um custo reduzido. A adição do nióbio (Nb) como elemento de liga isoladamente exigiria um método de fundição que atingisse em torno de 2500 °C, ponto de fusão do nióbio, o que seria inviável em termos de processos de fabricação. Então adiciona-se à composição um elemento com menor ponto de fusão para que seja possível a incorporação deste nióbio como elemento de liga nos materiais (SILVEIRA, 2013).

O nióbio é um metal de transição com massa específica de 8570 kg/m³, pouco superior à do ferro e com muitas propriedades importantes, entre elas, podemos destacar, a resistência à meios químicos (ácido clorídrico (até 35%), sulfúrico (até 95%), nítrico concentrado, fosfórico, crômico, acético, fórmico e cítrico), o ponto de fusão de 2.468°C (um dos maiores da tabela periódica), e a propriedade de supercondutividade a temperaturas inferiores à 9K. Este elemento geralmente é encontrada junto com o tântalo (Ta), elemento de propriedades similares, (DINIZ, 2005).

Como já se sabe o ferro é um dos elementos mais utilizados atualmente em todo o mundo industrial. Ele é o componente principal dos aços, que são preferíveis em relação ao ferro puro, por terem propriedades mecânicas melhores. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial do minério de ferro, produzindo cerca de 366 milhões de toneladas por ano, ficando atrás apenas da China. Boa parte deste minério produzido é exportada para países asiáticos e europeus. O amplo range de aplicações deste metal, se deve a boa resistência mecânica deste material e, principalmente do aço, e ao seu baixo custo quando comparado às ligas metálicas com alta resistência, (MEDEIROS, 2010; IBRAM, 2010).

Além da liga Fe-Nb oferecer interessantes combinações de propriedades mecânicas, ela possibilita a inserção do Nb numa infinidade de ligas, aços microligados e superligas, entre estas, ligas constituídas principalmente por níquel e titânio. Estas chamadas superligas são ligas metálicas que apresentam uma ou algumas propriedades superiores às das ligas convencionais. São ligas que buscam um alto desempenho em altíssimas temperaturas, ou seja, buscam obter ótimas propriedades mecânicas nesta condição. Elas apresentam normalmente elevada resistência mecânica e resistência à fluência, boa estabilidade superficial, e resistência à corrosão e oxidação. Por possuir ótimas resistências à corrosão e oxidação, o nióbio é muito procurado para ser inserido a este tipo de material, visto que sua utilização pode melhorar estas propriedades e também reduzir o custo destas ligas (SILVEIRA, 2013).

Segundo Macedo (2014), a quantidade necessária de nióbio nas ligas para uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas deve ser mínima. Por exemplo, muitos aços microligados, que fazem parte do que chamamos de Aço de Alta Resistência de Baixa Liga (ARBL), possuem em torno de 400g deste elemento em uma tonelada de aço.

Estes aços são também uma das grandes aplicações da liga Fe-Nb, eles são encontrados na construção civil, construção de oleodutos e gasodutos, nas plataformas de exploração de petróleo em águas profundas, na indústria naval e automotiva e ainda nas fabricações de reatores nucleares e trilhos ferroviários. A utilização da liga Fe-Nb ainda se faz muito importante nos aços inoxidáveis, visto que o nióbio garante maior durabilidade a eles, através da melhoria no desempenho a altas temperaturas e contribuindo para neutralizar o efeito do carbono e do nitrogênio neste tipo de material (DAMASCENO, 2006).

O ferro e nióbio também vem sendo encontrado na produção em superligas que combinam essencialmente níquel, cromo, ferro e nióbio, como o INCONEL 718. Estas ligas são projetadas e fabricadas para funcionarem por longos períodos em atmosferas oxidantes e corrosivas a temperaturas acima de 650°C. Sendo assim utilizadas em equipamentos de combustão, núcleo de reatores nucleares, peças de foguetes, componentes de motores a jato e motores militares, na indústria petroquímica entre outros (DNPM, 2012).

A tabela 1 mostra as principais aplicações do nióbio no cenário industrial, assim como os principais mercados que utilizam estas ligas. É importante observar que a Anglo American Brazil e a CBMM (Companhia Brasileira de Metalúrgica e Mineração) têm suas principais aplicações nos aços microligados, aços inoxidáveis e aços resistentes ao calor, representando 90% de toda a participação no mercado.

Tabela 1 - Principais aplicações do nióbio no mercado.

Produto	Principais Produtores	Participação do mercado	Aplicações	Principais Mercados
Ferronióbio (HSLA FeNb) ~ 60% Nb contido	CBMM Anglo American IAMGOLD/Niobec	90%	HSLA Aço Inoxidável Aços resistentes ao Calor	- Indústria Automotiva - Engenharia Pesada e Infraestrutura - Setor Petroquímico - Usinas de Energia - Oleodutos e Gasodutos
Ferronióbio Vacuo (VG Nb) ~ 99% Nb contido	CBMM	3%	Superligas	- Indústria aeroespacial - Setor Petroquímico
Nióbio Metálico e Ligas ~ 50-65% Nb contido	CBMM	3,4%	Supercondutores	-Aceleradores de Partículas - Ressonância Magnética
Óxido de Nióbio >99% Nb contido	CBMM	3,4%	Cerâmicas Catalisadoras	- Ótica - Eletrônica

Fonte: Adaptado de SILVEIRA, 2013.

3.2. MERCADO DO NIÓBIO

Existem reservas de nióbio espalhadas pelo mundo como no Canadá, na Austrália e no Egito, mas a maior quantidade desse elemento está localizada no Brasil, cerca de 93,67% do nióbio mundial estão em terras brasileiras, concentradas em estados como o Amazonas (depósito de Pitinga, na cidade de Presidente Figueiredo), Goiás (depósito em Catalão), Minas Gerais (depósito em Araxá) e Rondônia (DNPM, 2015).

Atualmente no Brasil o nióbio é encontrado oriundo de duas fontes de minerais: o pirocloro e a columbita-tantalita. A exploração e o refino deste metal estão, quase que na totalidade, sob a responsabilidade de duas empresas que são: a CBMM e a Anglo American Brazil. A primeira tem atuação no depósito de Araxá-MG e a segunda em Catalão-GO. O Brasil é o principal produtor mundial deste metal exportando este minério de duas formas: semimanufaturada, principalmente em ligas de ferro-nióbio, e na forma de óxido de nióbio. Os principais compradores do minério semimanufaturado são Holanda, China, Singapura, Estados Unidos e Japão. Já do óxido de nióbio são os países contidos no NAFTA (Tratado Norte-Americano de Livre Comércio), União Europeia, China e Japão. A demanda brasileira da liga ferro-nióbio consegue ser suprida apenas pelo estado de Minas Gerais devido sua alta produção (DNPM, 2015).

Na tabela 2 podemos observar a produção beneficiada de nióbio no período de 2011 á 2015 por região. A tabela mostra que a produção beneficiada é fragmentada entre 4 estados: Amazonas com (2%), Goiás (12,56%), Minas Gerais (84,87%) e Rondônia (0,57%). Pode-se verificar um aumento desta produção no ano de 2014, a explicação deste crescimento é o investimento para ampliação da fábrica da CBMM em Araxá. Já no ano de 2015 houve um decréscimo nesta produção, que segundo a hipótese de Silveira & Oliveira (2013), deve-se ao fato de que os demandantes não necessitam comprar grandes quantidades de nióbio, pois pequenas quantidades deste metal como, elemento de liga, já conseguem reproduzir produtos, por exemplo, com maior durabilidade e maleabilidade.

Tabela 2 - Produção beneficiada de Nióbio de 2011-2015.

Produção Beneficiada					
Ano	Amazonas (columbita-tantalita) (ton)	Goiás (pirocloro) (ton)	Minas Gerais (pirocloro) (ton)	Rondônia (columbita- tantalita) (ton)	Produção Beneficiada (ton)
2011	n/d	10.968	77.239	n/d	88.207
2012	n/d	13.037	71.532	n/d	84.569
2013	n/d	12.464	67.436	n/d	79.900
2014	n/d	12.773	78.674	n/d	91.447
2015	1.681	10.578	71.453	477	84.189
(%)	2,00%	12,56%	84,87%	0,57%	100%

n/d = dados não disponíveis.

Fonte: DNPM, (2017).

Conforme citado por Silveira & Oliveira (2013), é importante reafirmar alguns pontos sobre a produção e exportação do nióbio brasileiro. O Brasil é o principal produtor do metal, mas outros países detêm reservas deste metal. Há algumas afirmações que circundam de que o Brasil possui o monopólio deste minério e contestações de porquê as empresas brasileiras vendem este minério a preços abaixo da cotação mundial. Para entender melhor a situação deve-se levar em conta alguns aspectos: primeiro que o preço do nióbio não é negociado em Bolsa de *Commodities*, ele é negociado diretamente com o comprador. Então, como são apenas duas empresas que comandam esta negociação, não há necessidade de se incorporar o minério na Bolsa. Outro ponto importante é que existe um pensamento de que seria interessante se o preço aumentasse devido a este “monopólio” brasileiro do metal, o que não é verdade, pois esta situação influenciaria os países que possuem reservas a produzir também o metal, criando assim concorrência sobre o produto, além do que, é importante salientar que se trata de um bem substituto, ou seja, é possível buscar alguns elementos que substituiriam este metal, cumprindo praticamente o mesmo papel a preços menores, como por exemplo vanádio e titânio.

Segundo Bruckmann (2011), nos parâmetros atuais da economia mundial, os bens naturais não se limitam somente à produtos primários (*commodities*) como presença no comercio internacional. Através dos avanços tecnológicos eles podem ser transformados em produtos com maior valor agregado, que poderiam ter um impacto maior no mercado e serem decisivos na elevação de produtividade, sendo assim o nióbio poderia ser comercializados em forma de produto manufaturado e não de *commodities*, com maior valor agregado.

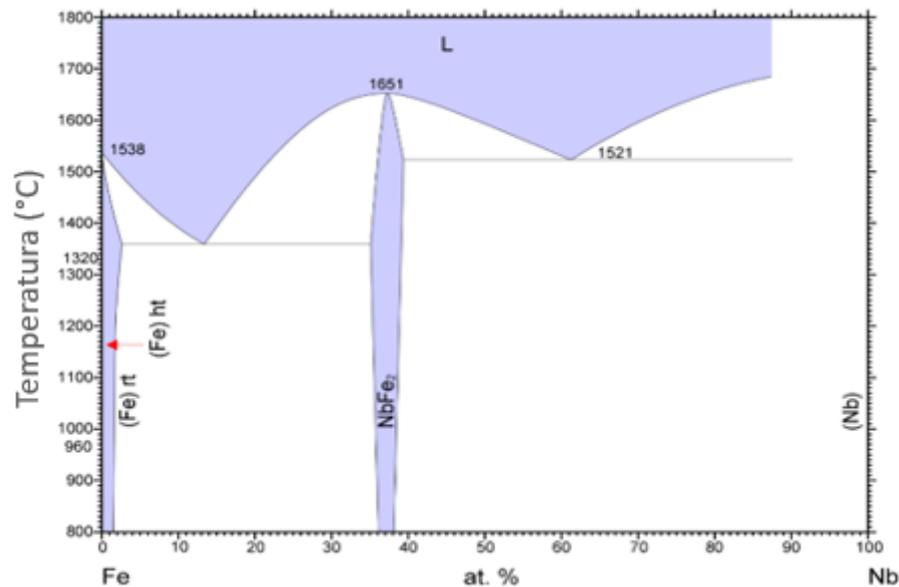
3.3. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Fe-Nb

Os primeiros diagramas de fases da liga Fe-Nb começaram a ser elaborados em meados de 1938. Com o passar tempo houve diversas mudanças neste diagrama, como o aparecimento de novas fases estáveis, descobrimento de fases metaestáveis e mudanças nos ranges de solubilidade destas fases.

Algumas das primeiras publicações sobre este diagrama foram feitas por Vogel e Ergans em 1938, a proposta feita por eles é bem aceita até os dias de hoje, principalmente quando consideramos as temperaturas das linhas liquidus e solidus na região rica em ferro. Embora não se tenha ainda neste momento a descoberta da fase intermetálica μ (Fe_7Nb_6) e um range de solubilidade muito restrito do nióbio na fase austenítica do ferro, este diagrama é bastante importante como base para as descobertas e aprimoramentos posteriores da história (SILVA, 2015). Na Figura 1 é apresentado uma parte do diagrama adaptado elaborado por Vogel, destacando o lado rico em ferro e a fase formada com composições entre 36 e 39% at. de Nb (Fe_2Nb).

Mais tarde com o desenvolvimento de outros diagramas alguns autores como Eggers e Peter propuseram resultados melhores para a região rica em ferro e até sugeriram uma nova fase intermetálica (Fe_xNb_y) na região que contém mais de 70% at. de Nb. Em 1960, Goldschmidt foi o primeiro a propor um diagrama completo que continha quatro fases intermetálicas e as possíveis solubilidades delas e dos elementos Fe e Nb. Destas quatro fases intermetálicas, duas delas foram as mais importantes: a Laves (Fe_2Nb - C14) e a σ ($\text{Fe}_{6.67}\text{Nb}_{6.33}$), que mais tarde se tornaria a fase μ (Fe_7Nb_6) (SILVA, 2015).

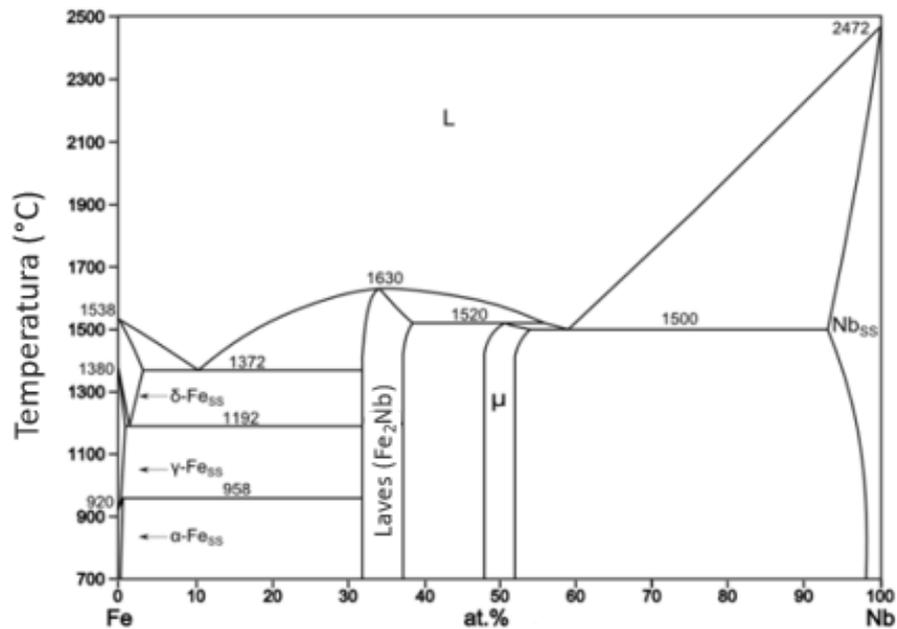
Figura 1- Parte do diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Vogel em 1938.



Fonte: Adaptado de VOGEL, 1938.

Em 1993, Bejarano et al. realizaram um estudo experimental sobre o equilíbrio das fases do sistema Fe-Nb nas composições de 20 a 100% at. de Nb. O diagrama feito por eles apresenta a pequena solubilidade do Nb no Fe, em torno de 1,56% at. em Fe- γ , a 1190°C e 0,73% at. em Fe- α a 960°C. Ele propõe seis fases estáveis identificadas: Fe- α , Fe- γ , Fe- δ , Laves(Fe₂Nb), μ (Fe_{6.67}Nb_{6.33}) e Nbss (solução sólida de Fe em Nb puro). A solubilidade encontrada para a fase Laves, neste diagrama, está aproximadamente entre 32% at. e 37% at. de Nb para temperaturas entre 1100°C e 1400°C. Esta fase tem estrutura hexagonal e os parâmetros de rede a e c estão compreendidos entre 4,835 - 4,840 Å e 7,881-7,895 Å, respectivamente. Já a fase μ possui uma estrutura tetragonal e tem solubilidade na região entre 48% at. e 52% at. Nb, para as temperaturas de 1100°C a 1400°C nesse diagrama. O diagrama proposto por eles é apresentado na Figura 2. As descobertas de Bejarano et al. foram muito importantes para o desenvolvimento do diagrama de fases atual da liga Fe-Nb (REZENDE, 1995).

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Bejarano em 1993.

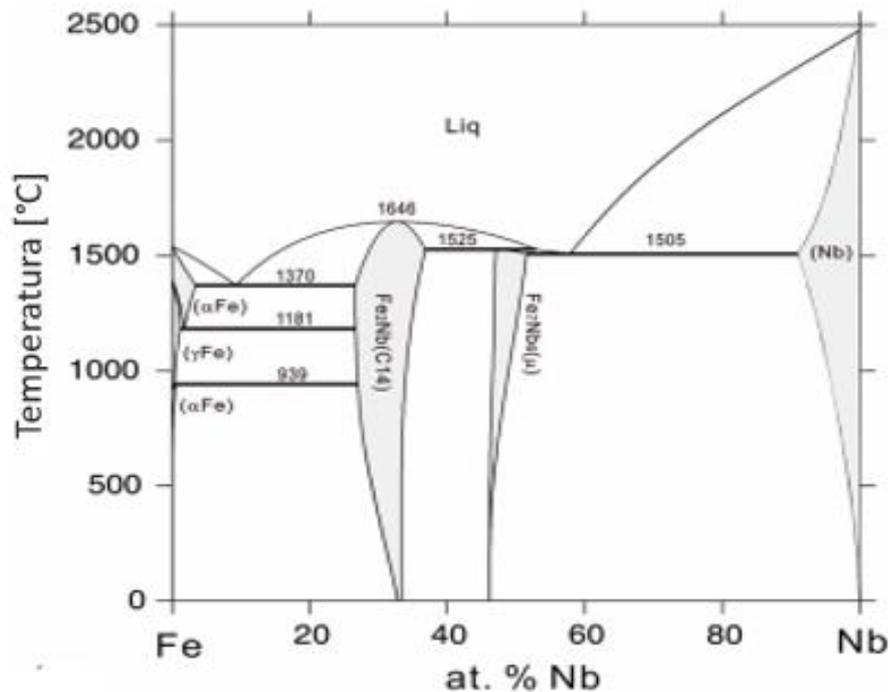


Fonte: Adaptado de ASM International.

Khvan & Hallstedt (2012) possuem um dos estudos mais recentes sobre o sistema Fe-Nb e seu diagrama de fases. Eles se basearam numa publicação anterior de Liu et al., que fizeram uma revisão completa de dados experimentais do sistema binário Fe-Nb publicados até 2011. O estudo de Khvan & Hallstedt (2012) apresentou poucas alterações referente a Liu et al., como por exemplo um aumento da solubilidade da fase CFC (cúbica de face centrada) do Fe (fase γ) e alterações nas entalpias de formação das fases intermetálicas de Laves e μ na temperatura de 25°C (298 K), que foram menores que as encontradas por Liu et al. (HE, 2017).

As duas fases intermetálicas estáveis no diagrama Fe-Nb, já mencionadas anteriormente, fase Laves e a fase μ podem ser observadas no diagrama da Figura 3. Este diagrama possui também dois pontos eutéticos, com composições de aproximadamente 10% at. de Nb e 60% at. de Nb, que podem ser encontrados entre a fase δ -Fe_{SS} e Laves (Fe₂Nb(C14) no diagrama) e entre a fase μ e Nb_{SS} respectivamente (SILVA, 2015).

Figura 3 - Diagrama da liga Fe-Nb recente.



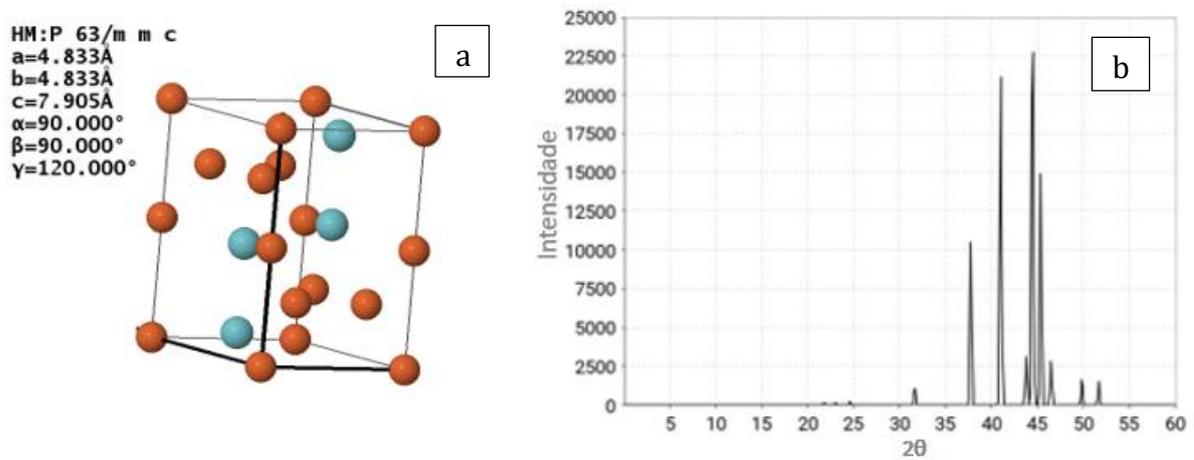
Fonte: Adaptado de HE, 2017.

Não há ainda muitos estudos na literatura sobre o diagrama de fases do sistema binário Fe-Nb abaixo de 800°C. O presente estudo visa apresentar e comparar os dados sobre a formação destas fases intermetálicas a temperaturas abaixo de 1000°C.

3.3.1. Fases Intermetálicas Laves (Fe_2Nb) e μ (Fe_7Nb_6)

Como se trata das duas únicas fases intermetálicas existente no diagrama de fases atualizado do sistema Fe-Nb (Figura 3) é importante o conhecimento de alguns dados de formação destas fases e alguns parâmetros cristalográficos. A fase Laves apresenta uma formação congruente com estrutura hexagonal, enquanto a fase μ uma estrutura tetragonal e formação peritética. Na Figura 4 observa-se a representação da estrutura cristalina e os parâmetros de rede da fase Laves (Figura 4-a), assim como as intensidades e ângulos em que aparecem os principais picos exibidos em um difratograma desta fase medido com tubo de Cu (Figura 4-b).

Figura 4 - Parâmetros fase Laves: (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede. (b) Difratoograma apresentado pela fase.



Fonte: Adaptado de Galvao da silva et al.

É importante observar que os 4 principais picos mais intensos desta fase aparecem em torno de $2\theta=44,04^\circ$, $2\theta=40,60^\circ$, $2\theta=44,90^\circ$ e $2\theta=37,28^\circ$. Outras informações importantes sobre a fase Laves são as posições de Wyckoff dos átomos assim como seus símbolos. Eles estão mostrados na tabela 3.

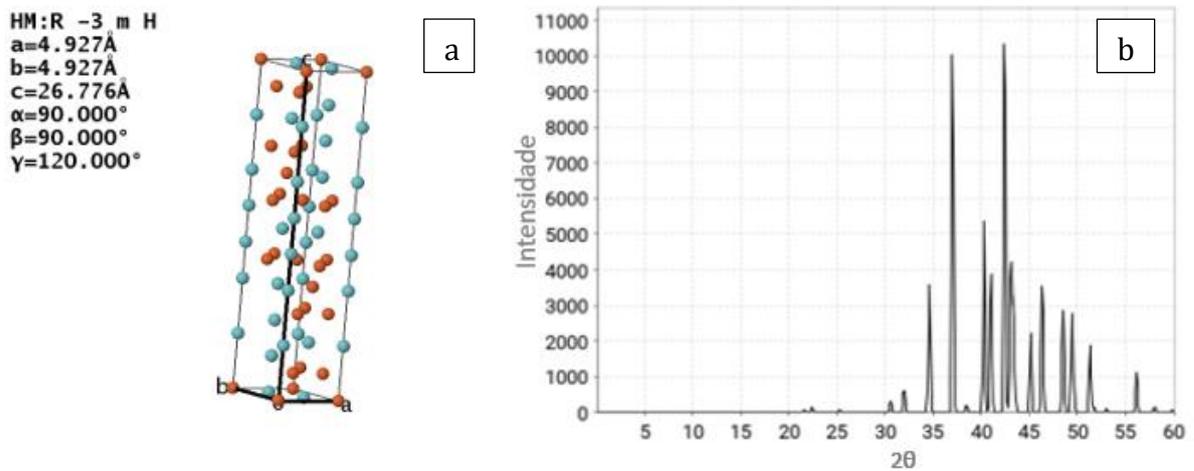
Tabela 3 - Símbolos e posições de Wyckoff da fase Laves.

Fase	Ocupação	Posições Wyckoff	x	y	z
Laves (Fe ₂ Nb)	Fe (1)	2a	0	0	0
	Fe (2)	6h	0,830	0,660	0,250
	Nb (1)	4f	0,333	0,667	0,063

Fonte: Adaptado de Galvao da silva et al

As mesmas informações listadas para a fase Laves estão exibidas na Figura 5 e na tabela 4 para a fase μ (Fe₇Nb₆), e como observado anteriormente para a fase Laves, os principais picos exibidos no difratograma da fase μ (Figura 5) aparecem em torno de $2\theta=41,86^\circ$, $2\theta=36,43^\circ$, $2\theta=39,72^\circ$ e $2\theta=42,74^\circ$.

Figura 5 - Parâmetros da fase μ : (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede da fase μ . (b) Difratograma apresentado pela fase μ .



Fonte: Adaptado et al. KRAAN, A.M.

Tabela 4 - Símbolos e posições de Wyckoff da fase μ

Ocupação	Posições Wyckoff	x	y	z
Fe (1)	3a	0	0	0
Fe (2)	18h	0,5	0,5	0,590
μ (Fe ₇ Nb ₆)	Nb (1)	0	0	0,167
	Nb (2)	0	0	0,335
	Nb (3)	0	0	0,445

Fonte: Adaptado et al. KRAAN, A.M.

3.4. METALURGIA DO PÓ

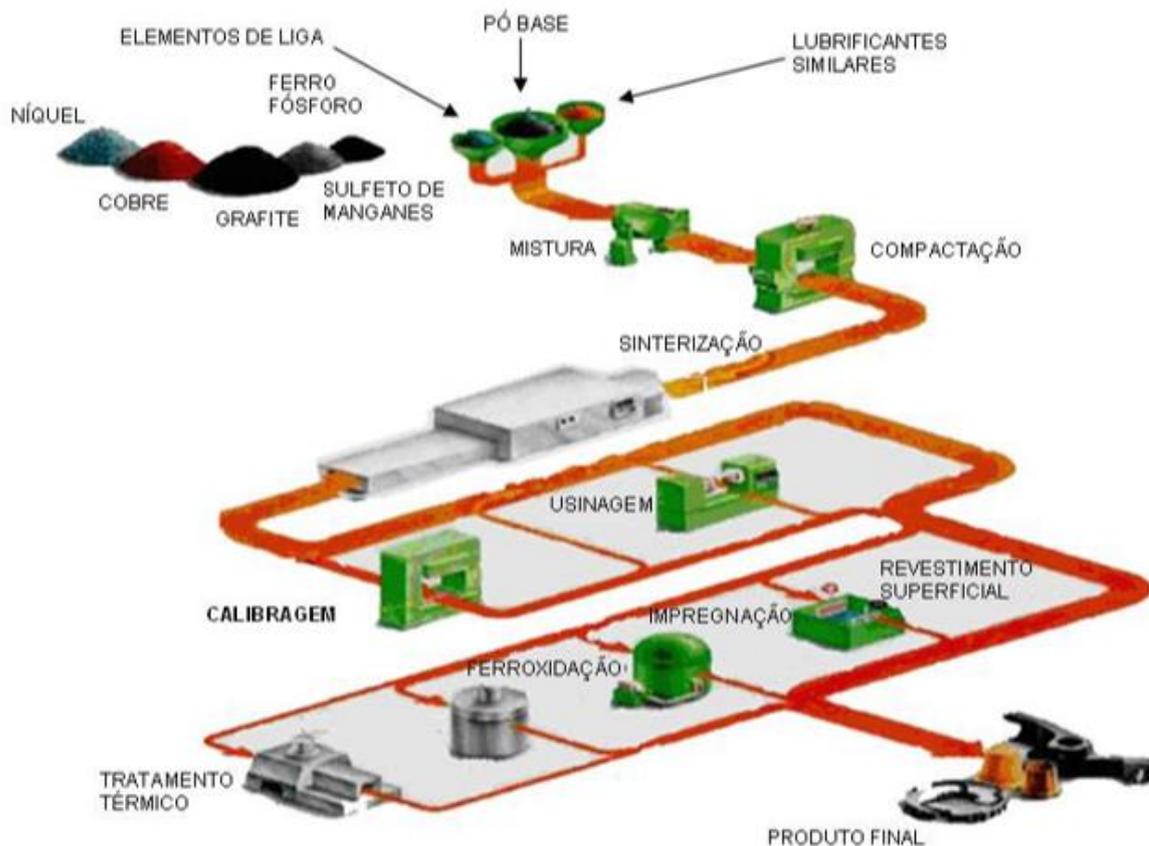
A Metalurgia do Pó (MP) é um processo de fabricação que utiliza como matéria prima pós, metálicos ou não metálicos, que após compactados e sinterizados se tornam produtos prontos ou semiacabados para a comercialização. Este processo metalúrgico distingue da metalurgia convencional, principalmente por agregar propriedades estruturais específicas ao novo compósito. O método da MP vem sendo muito utilizado atualmente devido algumas vantagens sobre outros processos como: um bom acabamento superficial da peça, boas propriedades mecânicas agregadas ao material final, uma composição química controlada e quase não há produção de resíduos. Além de ser aplicado como técnica alternativa para processos que consomem muita energia ou que necessitam produzir ligas de materiais com alto ponto de fusão, como é o caso de peças de tungstênio (fusão em 3410°C) e molibdênio (fusão

em 2610°C), (ASM METALS HANDBOOKS, 1998; OBERACKER, 2003; SURYANARAYANA, 2001).

Outro fator importante do processamento de MP é a possibilidade de se produzir peças com alta complexidade geométrica concedendo uma homogeneidade e uma precisão dimensional superior àquelas obtidas por outros processos de fabricação como usinagem ou forjamento, devido principalmente à economia de matéria-prima, operações e uso de energia. Este processo oferece também um menor impacto ambiental, por ser uma tecnologia mais limpa e por possibilitar, em algumas situações, a produção utilizando diretamente uma sucata como matéria prima. Esta sucata podem ser cavacos originados na usinagem, por exemplo, no caso do alumínio, o processo de metalurgia do pó consegue reutilizar aproximadamente 95% deste material, enquanto processos metalúrgicos convencionais este reuso chega a aproximadamente 54% apenas (GRONOSTAJSKI, 2006).

Por apresentar um alto índice de automação, o processo de MP tem se desenvolvido muito nas indústrias, assim como no setor acadêmico, nas pesquisas das universidades, envolvidos na fabricação de componentes aplicados em condições críticas de temperatura, corrosão e resistência ao desgaste. Este tipo de processo permite a substituição de processos como: fundição, forjamento, fundição de precisão, estampagem, usinagem e outros. É importante salientar que a eficiência econômica desse processo perante a outros, geralmente se garante numa produção de larga escala, em torno de mais de 10.000 peças, (GNANAMOORTHY, 2007; CHMURA, 2006). A metalurgia do Pó é um processo que se resume basicamente em cinco etapas cruciais: a obtenção dos pós do material, a moagem, a compactação destes pós, a sinterização e uma possível etapa complementar, que pode ser uma usinagem, uma calibração etc. Na Figura 6 é apresentado o processamento de uma forma geral. Existem casos em que não há a necessidade de a peça passar por etapas complementares, então o produto já estaria finalizado após a sinterização.

Figura 6 - Processo de metalurgia do pó resumido em etapas.



Fonte: Recompó - Rede Cooperativa de Metalurgia do Pó.

Cada etapa do processo tem grande influência no produto final, primeiramente, os pós metálicos que são a matéria-prima da MP podem ser obtidos de diversas formas e podem influenciar no seu produto final considerando os seguintes aspectos deste pó: pureza e composição química, microestrutura da partícula, tamanho do grão e composição granulométrica, porosidade da partícula, densidade aparente, velocidade de escoamento, compressibilidade e resistência a verde. Então é de suma importância para a correta utilização e aperfeiçoamento técnico de componentes o conhecimento das matéria-prima (KLAR; SAMAL, 2007).

3.4.1. Obtenção dos Pós Metálicos

Como matéria-prima crucial para o processo, os pós podem ser obtidos por meio de vários processos e são de extrema importância, pois uma boa qualidade e uniformidade dos pós são resultado desta obtenção. Existem diversos processos de obtenção dos pós, entre eles estão: Reações Químicas (redução de óxidos) e Decomposição; Decomposição Eletroquímica

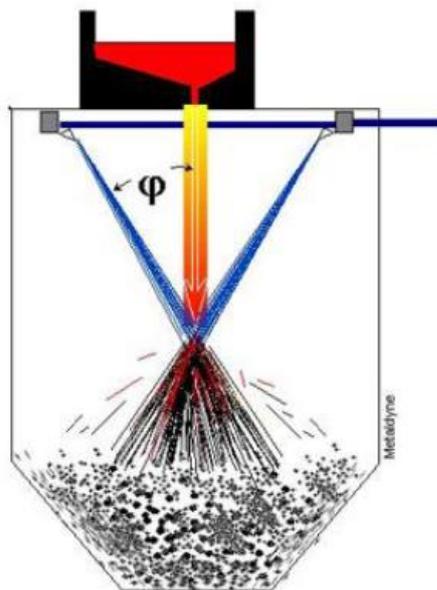
(eletrodeposição); Processamento Mecânico no estado sólido (moagem de alta energia - MAE) e Atomização de metais fundidos, (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Entre os tipos de processos, o processamento mecânico no estado sólido ou moagem de alta energia é o mais indicada para a produção de pós de metais duros ou óxidos, enquanto os processos eletrolíticos e químicos são muito utilizados para se obter pós de elevada pureza, porém não possuem um alto rendimento. Já o método de atomização de metais fundidos vem sendo um dos mais utilizados e é adotado pelos maiores produtores da América do Norte, principalmente para a obtenção de pós-ferrosos. Este método foi criado na década de 1960 pela *A.O. Smith Company* e aperfeiçoado para um amplo espectro de pós elementares direcionados às necessidades específicas da metalurgia do pó (ASM Metals Handbook 1998).

3.4.1.1. Método de Atomização de metais fundidos

O processo de atomização é amplamente utilizado podendo produzir em larga escalas pós metálicos de tamanhos que variam de 10 a 1000 μm . Neste processo o metal fundido é vazado por um orifício de um recipiente (cadinho), sendo atingido por jatos pulverizados de água, ar ou gás, que desintegram e resfriam rapidamente este metal líquido. Após deixar o bocal o metal líquido se solidifica em partículas, devido a ação dos jatos e o resfriamento natural causado pela a expansão do metal, finalizando por caírem em um coletor onde se obtém pós com diferentes granulometrias. (ASM METALS HANDBOOK, 1990; HÖGANÄS, 2013). NA Figura 7 é representado o funcionamento deste processo de forma resumida.

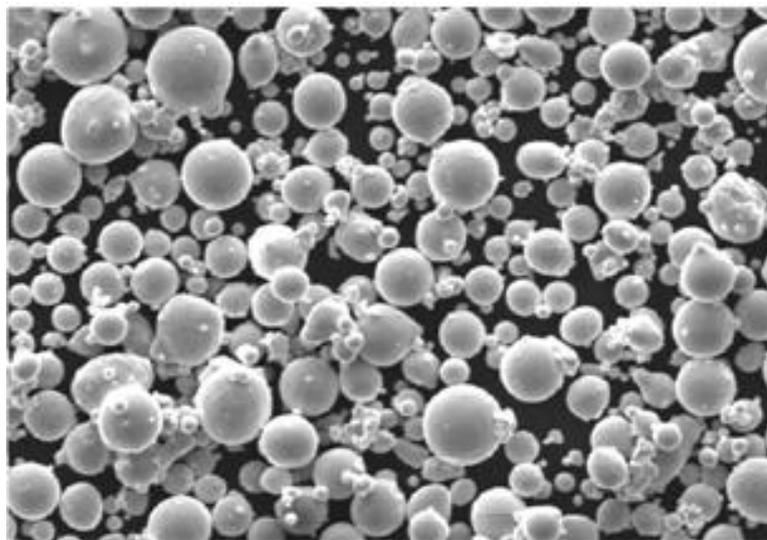
Figura 7 - Sistema de atomização de metais fundidos.



O tamanho e a forma das partículas resultantes do processo de atomização variam em funções de alguns parâmetros como: espessura do filete do metal fundido que é despejado, pressão da água ou gás que sai dos bicos injetores, geometria do conjunto de pulverização e características do metal fundido, viscosidade; tensão superficial e densidade. A partir disso, podem ser obtidos diversos tamanhos e formas das partículas, geralmente o processo que utiliza a água no jato pulverizador são preferidos para obtenção de um formato irregular de partícula, pois há uma extração extremamente rápida de calor e são comumente utilizados para metais com um ponto de fusão abaixo de 1600°C. Já a atomização a gás é um processo largamente utilizado para obtenção de pós de formato esférico, boa escoabilidade, baixo percentual de oxigênio e elevada pureza. (TONGSRI *et al*, 2013; HÖGANÄS, 2013).

Os pós obtidos pela atomização com a pulverização a gás adquirem uma forma esférica, devido ao rápido resfriamento da partícula, uma alta densidade aparente, boa compressibilidade e são indicados quando se pretende obter peças com média e alta densidade. A geometria, a pressão e a velocidade do fluido que saem dos bicos injetores controlam a forma e o tamanho das partículas. Na Figura 8 observa-se a morfologia de do pó da liga Ni718 obtido por esta técnica (HÖGANÄS, 2013).

Figura 8 - MEV do pó da liga Ni718 obtido por atomização a gás.



Fonte: EPMA (2015).

3.4.2. Moagem de Alta Energia (MAE)

O mecanismo de moagem de alta energia ou MAE (High Energy Ball Milling) possui duas vertentes apresentadas na literatura: a primeira é chamada de Moagem Mecânica – MM (*Mechanical Milling*) e a segunda consiste no que chamamos de Síntese Mecânica – MA

(*Mechanical Alloying*). Os dois tipos de moagem se diferenciam, principalmente, pelo tipo de matéria-prima e o objetivo a ser atingido após a moagem:

- *Mechanical Milling* (MM) – Utiliza como matéria-prima pós de metais puro, sucatas, intermetálicos ou ligas já formadas. O objetivo é obtenção de uma composição uniforme dos pós e uma diminuição no tamanho de partículas do material sem requerer a transferência de material para a homogeneização.
- *Mechanical Alloying* (MA) – A matéria-prima deste tipo de moagem são pós de composições diferentes onde se busca obter a difusão entre os elementos para a formação de uma nova liga homogênea, assim como a diminuição do tamanho de partículas (SURYANARAYANA, 2001).

A vantagem da MM sobre a MA está no tempo de processamento, porque, como neste tipo de processo os pós estão inicialmente ligados e que o objetivo é somente a mistura homogênea e a diminuição do tamanho de partícula, a moagem dura em média a metade do tempo requerido pela MA para a obtenção do mesmo efeito, (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.2.1. *Mechanical Alloying* (MA)

Segundo Suryanarayana (2001), durante a MA ocorre a formação de uma fase metaestável, que torna possível a obtenção de ligas semelhantes às de materiais solidificados pelos métodos convencionais, com a diferença de que este processo não possui a etapa em que o metal se encontra no estado líquido, como é encontrado normalmente na fundição etc. as transformações na MAE ocorrem no estado sólido, devido principalmente a difusão entre os pós dos elementos.

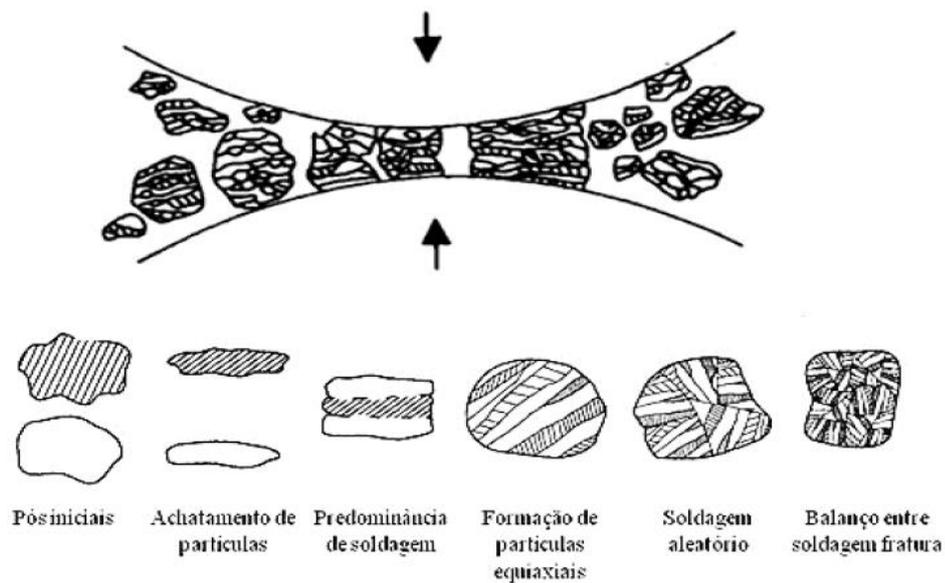
Mechanical Alloying é um processo que foi desenvolvido primeiramente para produzir superligas à base de níquel e ferro com dispersão de óxido para aplicações na indústria aeroespacial. Sendo assim um processo descoberto e desenvolvido no ambiente industrial para depois entrar no ambiente acadêmico. O processo vem sendo bastante utilizado atualmente para metais, ligas e cerâmicas refratárias e, em menor grau, vidros condutores de íons ou vitrocerâmicas (SURYANARAYANA, 2001).

Resumidamente no processo de moagem as partículas sofrem sucessivas deformações plásticas, seguidas de soldagens a frio e tornam a se fragmentar e dar continuidade a este ciclo. Essas deformações plásticas são causadas pelo impacto das partículas de pós com esferas de material duro, que ficam inseridas num jarro, normalmente de mesmo material das bolas, o qual

gira ou vibra, dependendo do moinho, produzindo esta energia para o sistema (SURYANARAYANA, 2001).

A rotação ou vibração do moinho fazem com que as esferas se choquem sucessivas vezes com as paredes do vaso em conjunto com o particulado gerando uma prensagem do pó a cada impacto e, por um intenso processo cíclico de transferência de energia torna-se possível a nanoestruturação dos materiais moídos, devido a ação simultânea entre atrito, abrasão e compressão sofridos pelo material, este mecanismo de colisão é apresentado na Figura 9 (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Figura 9 - Detalhe do mecanismo de colisão do processo da *Mechanical alloying* (MA).



Fonte: (GILMAN; BENJAMIN, 1983; THUMMLER; OBERACKER, 1995).

A possibilidade de se haver formação de liga na MA é devido a difusão entre os elementos moídos e a altíssima energia envolvida no sistema. Quando não ocorre a formação da fase na moagem, esta alta energia é conservada no sistema e faz com que a temperatura e o tempo de tratamento térmico sejam menores do que nos métodos convencionais. Sendo assim essa forma alternativa de obtenção de liga pode trazer benefícios em termos energéticos e também ambientais, visto que em uma fundição, por exemplo, se produz gases e resíduos prejudiciais ao meio ambiente.

3.4.2.1.1. Sistema de misturas do Processo

Uma das principais variáveis dentro do processo de moagem é o tipo de material que será moído e o sistema ao qual pertence. Existem três tipos de combinações diferentes possíveis de comportamento dos metais e ligas que são:

- Sistema Dúctil - Dúctil;
- Sistema Dúctil - Frágil;
- Sistema Frágil - Frágil.

Como as próprias definições deixam claro, estes sistemas envolvem materiais com características frágeis e dúcteis. No presente trabalho entraremos com mais detalhe no sistema dúctil – dúctil, que é o sistema de interesse.

3.4.2.1.1.1. Sistema Dúctil-Dúctil

No processamento de pós de um sistema que contém dois materiais dúcteis, os componentes sofrem sucessivas soldagens a frio, encruamento ou deformações plásticas e fraturas e através de um processo de microforjamento formam-se plaquetas e/ou flocos deste material. Estas transformações sucessivas sofridas pelo particulado geram agregados que posteriormente fraturam, ocorrendo assim um refinamento da microestrutura das partículas envolvidas no processo (GILMAN; BENJAMIN, 1983; SURYANARAYANA, 2001).

Benjamin & Volin (1983) foram os precursores a descrever o mecanismo de moagem com elementos dúcteis, segundo eles o processo de moagem deve ser dividido em 5 estágios:

- Primeiro estágio: nesta etapa as partículas dúcteis se encontram equiaxiais e achatadas advindas do microforjamento se transformando então em flocos (MURTY; RANGANATHAN, 1998).

- Segundo estágio: neste momento ocorre um aumento no tamanho médio das partículas, assim como o aumento da área superficial das mesmas, resultantes do processo de soldagem a frio, e a microestrutura passa a ter uma forma de sanduíche.

- Terceiro estágio: com um aumento no tempo de moagem na terceira fase começa uma diminuição no tamanho das partículas, devido as fraturas, e as partículas voltam a obter o formato equiaxial, tornando-se também mais resistentes. O encruamento começa ocorrer agora por causa do aumento do número de discordâncias na microestrutura do material, aumento este, que dificulta a deformação plástica, resultando num material cada vez mais frágil até atingir seu limite de ruptura e se fragmentar em menores partículas (SURYANARAYANA, 2001).

- Quarto estágio: pela soldagem as partículas agora possuem orientação aleatória, em que um número de colônias de orientação dispersa se desenvolve em cada partícula compósita (que já apresenta outras soldagens a frio).

- Quinto estágio: neste último estágio a dureza e o tamanho das partículas possuem a tendência de atingir um nível de saturação, o qual nos remete a uma frequência entre soldagem e fratura equilibrada. Ocorrendo uma diminuição interlamelar em cada partícula envolvida na moagem (GILMAN; BENJAMIN, 1983; SURYANARAYANA, 2001; THUMMLER; OBERACKER, 1993).

3.4.2.2. Variáveis do Processo de MAE

As variáveis dentro da moagem de alta energia são estabelecidas principalmente pelo o que se necessita obter como resultado. Por exemplo, para que a formação de liga e as transformações de fases aconteçam é necessário induzir uma altíssima energia ao sistema, esta energia é produzida pelas esferas de moagem em contato com as paredes dos jarros e com o material. E ela é controlada pelos seguintes parâmetros (SURYANARAYANA,2001, SHASHANKA; CHIARA, 2015):

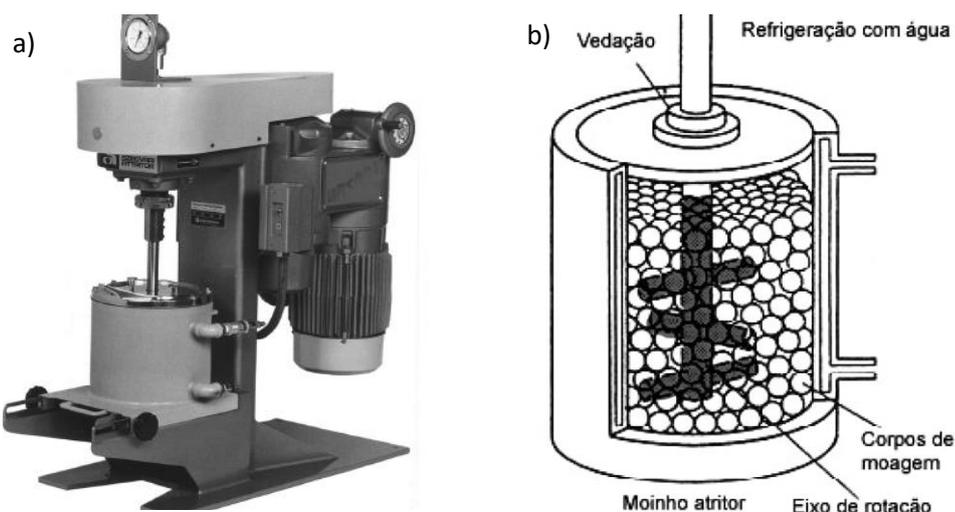
- Tipos de moinhos;
- Rotação da moagem;
- Tempo de moagem;
- Razão entre massa de material e massa de esferas;
- Atmosfera de moagem;
- Agentes Controladores de Processos (PCA's).

Quanto aos tipos de moinhos, existem vários tipos que são empregados, tanto nas indústrias quanto nos ambientes de pesquisa, os quais diferem-se entre si em capacidade, velocidade de operação e controle de operações, conseqüentemente influenciando na temperatura e na contaminação dos pós durante a moagem. A utilização de certo tipo de moinho, geralmente, é estabelecida pelo objetivo final que se pretende alcançar na moagem de alta energia. Os principais equipamentos utilizados na MAE são: o moinho Attritor, Spex e o planetário.

O moinho tipo Attritor (Figura 10) normalmente é utilizado para volumes e tempos de moagem moderados, na ordem de algumas horas. Este equipamento possui um cilindro com um eixo interno constituído de hastes horizontais ao longo dele e este conjunto fica em contato com esferas dentro do cilindro. Quando ligado o eixo central do cilindro começa a girar provocando a movimentação das hastes em contato com as esferas e o material em forma de

pó, ocorrendo assim a ação de forças de cisalhamento e impactos sucessivos que acarretam o processo de moagem. A capacidade de moagem deste moinho vai de 0,5 kg de pó podendo chegar a 40kg/h no ambiente industrial, entretanto não é possível se obter uma alta rotação com este tipo de equipamento, o que gera uma baixa energia (SURYANARAYANA, 2001; ZOZ et al., 1997).

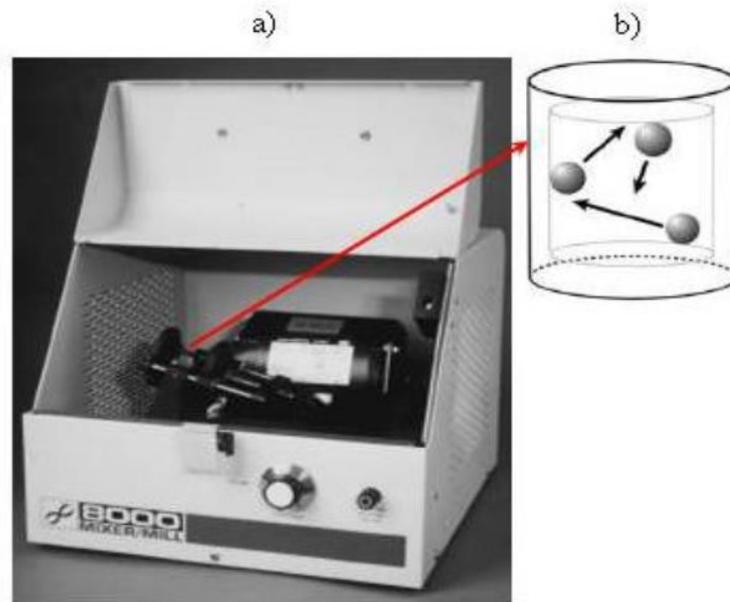
Figura 10 - (a) Moinho Attritor (b) esquema de funcionamento.



Fonte: SURYANARAYAMA, 2001.

O moinho chamado de Spex (Figura 11) é muito eficiente em termos de energia na moagem, porém são bem limitados no volume de material moído por vez, um valor em torno de 10-20g somente. A utilização deste tipo de moinho se dá, geralmente, na investigação em laboratório e para finalidade de seleção de ligas estudadas (SURYANARAYAMA, 2001). Este equipamento consiste em um jarro, contendo os pós precursores e as esferas, que é acoplado a uma braçadeira que produz um forte movimento repetitivo em três direções ortogonais em altas frequências, proporcionando ao sistema fortes impactos com muita energia envolvida, acarretando a MAE (MAURICE, 1995).

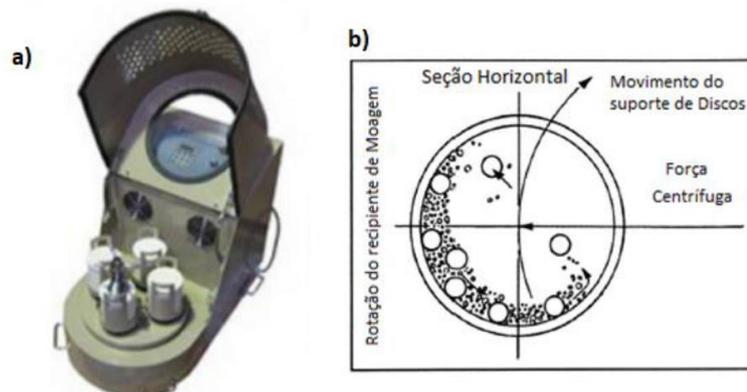
Figura 11 - (a) Moinho Spex e (b) Mecanismo de funcionamento.



Fonte: SURYANARAYAMA, 2001.

O moinho de Bolas Planetário (Figura 12) é o mais utilizado devido a sua versatilidade, ele recebeu este nome porque o movimento executado pelos jarros é similar aos movimentos de rotação e translação dos planetas. Neste tipo de moinho os suportes dos jarros são dispostos sobre uma base de rotação e rotacionam simultaneamente em torno de seu próprio eixo, produzindo assim o movimento translação. O mecanismo gera uma força centrífuga, que provoca a interação das esferas, contidas no interior dos jarros, com o material e as paredes dos jarros com uma alta velocidade linear que faz com que a moagem ocorra. Apesar da alta velocidade linear gerada, o moinho planetário produz uma frequência de impactos e uma energia menor do que o Spex (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 12 - (a) Moinho Planetário e (b) mecanismo de funcionamento.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, 2001.

A rotação de moagem ou velocidade é uma variável importante, quanto maior seu módulo, maior é a energia transferida para a moagem, porém há uma certa limitação quanto a velocidade máxima que deve existir em alguns equipamentos, devido a força centrífuga envolvida, que pode fazer com que as esferas colem nas paredes dos jarros de moagem, inibindo assim os impactos entre esferas e o pó precursor. Apesar disto, se há um aumento na rotação, a temperatura interna do sistema também aumenta acarretando uma maior difusão das partículas, homogeneização e melhora na formação de ligas, aumentando assim também a tensão na estrutura cristalina das partículas (VAROL, 2015; SURYANARAYANA, 2001; SCHWARZ, 1996).

Um problema recorrente em moagem com altas velocidades é o aquecimento dos jarros e dos materiais. Esse superaquecimento gerado nos materiais devido a elevados tempos de moagem causam uma maior soldagem a frio e aglutinação das partículas. Esse problema é solucionado por intervalos de moagem por alguns minutos, para que haja um resfriamento neste material.

O tempo de moagem está entre os parâmetros mais importantes de moagem. Geralmente este tempo é estipulado considerando um equilíbrio entre a fratura e soldagem a frio que se pretende obter dentro do sistema. A variação deste parâmetro ocorre também em função do tipo de moinho utilizado, da velocidade, da relação massa/esfera, do material e temperatura dentro dos jarros. Um aumento no tempo de moagem provoca a maior diminuição do tamanho das partículas, mas também pode acarretar algumas situações indesejáveis, como: a contaminação do material moído, o aparecimento de fases indesejáveis ou até a amorfização da estrutura cristalina de um pó metálico (MADAVALI et al., 2014; SURYANARAYANA, 2001; TORRES; SCHAEFFER, 2010).

Outra variável que influencia, principalmente, na granulometria e estrutura das partículas é a razão entre massa do material e massa de esferas, ou razão de carga, dentro dos jarros de moagem. Com uma relação entre massas maior se produz mais colisões, aumentando assim a energia interna do sistema de moagem e as transformações físicas sobre o material, reduzindo assim o tempo necessário de moagem. A razão massa/bola pode variar de uma proporção baixa, por exemplo, 1:1 até 1:200. Moinhos de pequena capacidade utilizam uma relação de até 1:15 ou 1:20, no entanto, nos casos de moinhos com grande capacidade, como os industriais, podem ser utilizadas razões de 1:50 ou mesmo 1:100. O diâmetro das esferas utilizadas também influencia na interação com o material na forma de pó, por isso é aconselhável utilizar esferas de todos os tamanhos para que haja um equilíbrio entre as colisões

e para que se obtenha a diminuição da granulometria desejada (IVANOV; SURYANARAYANA, 2000).

A contaminação do produto final na moagem ou do particulado durante a MAE está intimamente relacionada a atmosfera de moagem. A presença de oxigênio ou nitrogênio no recipiente de moagem alteram as propriedades mecânicas nos materiais e suas fases, pela formação de óxidos, além de prejudicarem a sinterização, pois a oxidação é altamente exotérmica e acaba liberando uma boa parte da energia necessária na ocorrência da difusão atômica. Por isso é importante que a moagem ocorra em uma atmosfera inerte, com o uso de argônio dentro dos jarros, por exemplo (SURYANARAYANA, 2000).

Uma outra forma de contaminação do material durante a moagem é a utilização dos Agentes Controladores de Processos (PCA's). Porém a aplicação desses agentes é muito importante para alguns tipos de moagem, sendo muito utilizada nas moagens dos materiais dúcteis, por exemplo (RANGANATHAN, 1998).

3.4.2.2.1. Agentes Controladores de Processos (PCA's)

A aplicação dos PCA's visa reduzir e controlar o mecanismo de soldagem a frio e a formação de aglomerados, sendo adsorvido sobre as superfícies das partículas de materiais dúcteis. Estes PCA's podem estar em diferentes estados físicos: sólido, líquido ou gasoso. Geralmente os PCA's são materiais orgânicos, como ácido esteárico, metanol, tolueno, hexano, entre outros. Na maioria das vezes a utilização de PCA's varia de 1 a 3 % do total da carga em massa de pó (ÇANAKCI; VAROL; OZSAHIN, 2013). A ação que eles exercem sobre as partículas é basicamente como um lubrificante ou agentes tensoativos, diminuindo as tensões superficiais entre as partículas dos pós, retardando um pouco o processamento de moagem, porém resultando em uma granulometria menor e uma alta energia interna no material. Existe a possibilidade dos agentes ficarem incorporados no interior das ligas, podendo formar alguns carbeto e óxidos como contaminantes, além da formação de fases indesejáveis no produto final (RANGANATHAN, 1998; SURYANARAYANA, 2001; ASM METALS HANDBOOK, 1990).

A soldagem a frio, durante a moagem, ocorre por conta do aumento da ductibilidade do material à medida que aumenta a temperatura na atmosfera dos jarros, ou ainda pela alta taxa de deformação plástica sofrida pelos elementos moídos. Quando estes elementos são materiais dúcteis a soldagem a frio, dependendo de sua intensidade, pode ser prejudicial ao processo, por isso se faz necessário a utilização dos PCA's, que agem diretamente no controle desta soldagem

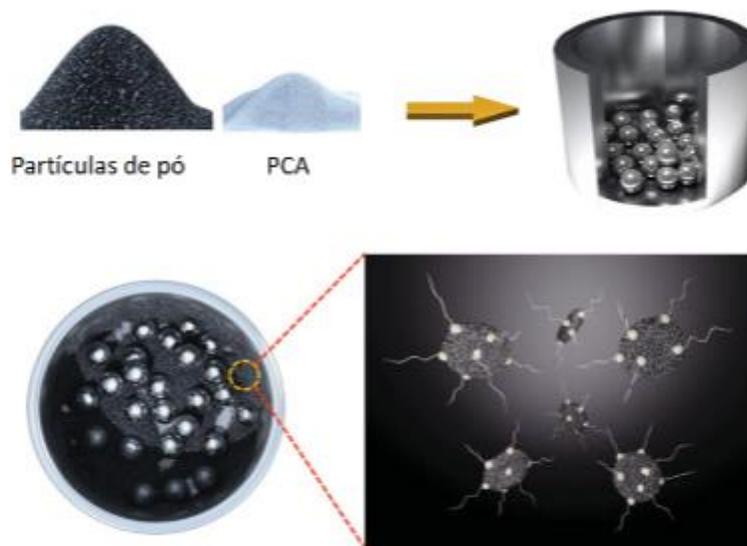
e ainda influenciam nas morfologias e tamanhos de partículas obtidos (SURYANARAYANA, 2001).

Em geral os PCA's se decompõem durante a moagem, interagindo com o pó formando compostos, que são incorporados nas partículas na forma de inclusões e/ou dispersões. Com esta decomposição, existe a possibilidade dos elementos C, H e O contidos nos PCA's reagirem com o pó dos metais das ligas, formando alguns carbeto e/ou óxidos. A formação de carbeto uniformemente dispersos na matriz material nem sempre é prejudicial, pois podem ajudar a aumentar a resistência mecânica dos materiais que estão sendo moídos. Já a formação de óxidos não é recomendável, porque podem fragilizar demais a estrutura dificultando as outras etapas do processo, principalmente alterando a taxa de difusão durante a sinterização.

Os PCA's afetam também as formações de fases no processo de MA, alterando os níveis de solubilidade sólida e os níveis de contaminação. Esta alteração vai depender das características de soldagem a frio das partículas do pó, estabilidades química e térmica do PCA utilizado, e da atmosfera de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

A adsorção envolvida neste processo é explicada pela atuação dos PCA's como agentes de superfície ativa, estes agentes tensoativos adsorvidos nas superfícies das partículas interferem na soldagem a frio, diminuindo a tensão superficial do material sólido e minimizando a geração de aglomerados do material. O mecanismo de interação dos PCA's com os pós, Figura 13, depende do estado físico destes agentes e de sua cadeia carbônica (NOURI, A. et al, 2004).

Figure 13 - Ilustração esquemática da interação do PCA com as partículas do material.



3.4.3. Compactação dos pós

A compactação mecânica dos pós é a última etapa antes da sinterização, ela consiste na introdução de uma quantidade predeterminada de pó que é colocada na cavidade de uma matriz montada em uma prensa de compressão, a qual pode ser mecânica ou hidráulica. A compactação ocorre por deslocamento de um ou dois punções a temperatura ambiente, a uma pressão exercida com um valor mínimo necessário para produzir o que chamamos de compactado a verde. A peça compactada tem o formato final ou aproximado do produto que será fabricado e é muito frágil, o manuseio inadequado pode “esfarelar” ou quebrar este compactado (SCHWARZKOPF, 2012; KLAR; SAMAL, 2007).

Na etapa da de compactação, as partículas sofrem uma deformação plástica formando uma espécie de “solda fria”. A pressão aplicada neste processo envolve a transmissão de tensões geradas das paredes da matriz em direção ao material em pó e é distribuído para todas outras partículas que compõe o sistema, através de processos cinemáticos como movimentação, o escorregamento, a rotação e a deformação (AYDIN; BRISCOE; OZKAN, 1997).

Segundo alguns autores, como Seelig & Wulff (1946), é possível dividir a etapa da compactação em alguns estágios:

Estágio 1 – Início da compactação, com a ocorrência de escorregamento e rearranjo das partículas sem que haja deformações plásticas ou fraturas destes.

Estágio 2 – Início de deformação locais e fraturas das partículas nos pontos de contato.

Estágio 3 – Ocorrem deformações elásticas no compacto devido às maiores pressões no processo de compactação.

Estágio 4 – Etapa de ejeção do compacto da matriz. Neste estágio as dimensões do compacto podem aumentar em torno de 5%.

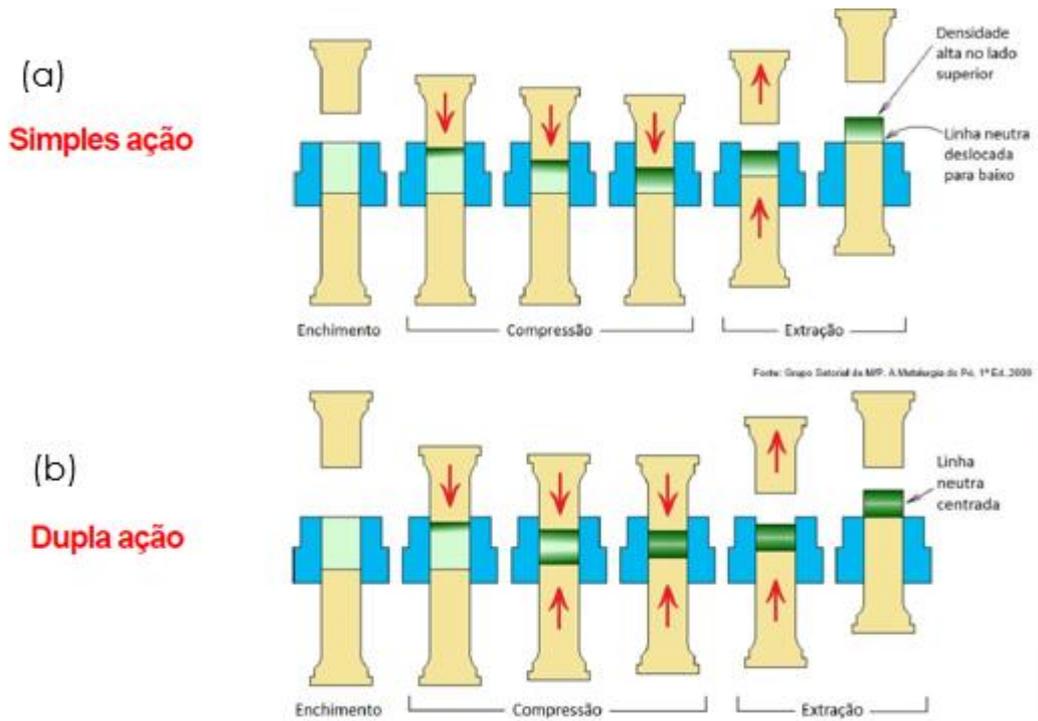
Existem alguns elementos que são utilizados como lubrificantes na hora da prensagem, estes elementos são adicionados diretamente nos pós e/ou na matriz no momento da compactação. Eles evitam o desgaste na matriz e proporcionam uma compactação mais eficiente. Alguns exemplos destes elementos são: estearato de zinco, parafina, estearato de sódio.

Os meios mais conhecidos e utilizados na compactação são: prensagem uniaxial (simples ou dupla ação), prensagem isostática e prensagem isostática a quente.

- Prensa Uniaxial: Existem dois tipos de prensagem uniaxial, simples ação e dupla ação. No primeiro caso (Figura 14-a) apenas um punção é móvel e o outro é fixo, sendo assim a região de baixo da peça, que está em contato com a parte fixa, possui uma compactação

menos eficiente formando o que chamamos de linha neutra na peça, esta linha é a região em que o compactado fica mais frágil e menos denso consequentemente. Já a prensagem com dupla ação possui os dois punções móveis minimizando a região mais frágil da peça e deslocando a linha neutra para o centro da peça, visto que ela sofre pressão dos dois lados na hora da compactação (Figura 14-b).

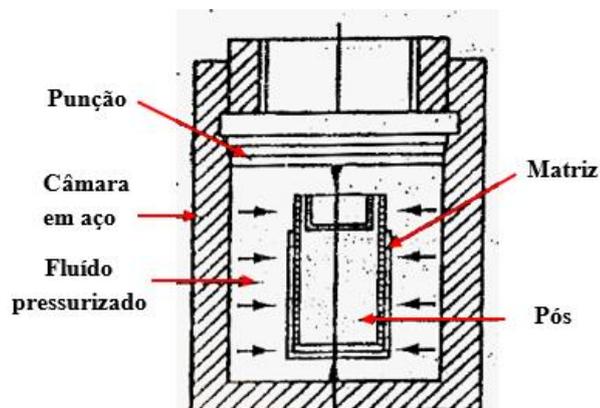
Figura 14 - Mecanismo da prensagem uniaxial: (a) Simples ação e (b) Dupla ação.



Fonte: Grupo Setorial de M/P. A Metalurgia do Pó, 1ª Ed. 2009.

- Prensa Isostática: A prensagem isostática tem uma eficiência maior do que a uniaxial, devido a todo sistema mais complexo envolvido (Figura 15). Neste tipo de prensagem o equipamento possui uma câmara interna, onde se encontra a matriz envolta de um fluido, que é pressionada por um fluido também pressurizado, por um punção. E esse fluido consegue transferir pressão em todas as direções na matriz, reduzindo o gradiente de densidade da peça compactada, produzindo uma peça com densidade melhor (REED; WALKER; VERMA, 1999).

Figura 15 - Mecanismo de funcionamento da prensagem isostática.



Fonte: (REED; WALKER; VERMA, 1999).

- Prensa Isostática a quente: Neste tipo de compactação o sistema é praticamente o mesmo descrito acima, porém incluindo a temperatura no processo, o que é um grande diferencial, visto que a utilização de temperatura nesta etapa descarta a necessidade da fase posterior de sinterização da peça, ou seja, depois deste tipo de compactação o produto já está acabado ou semi-acabado, tendo que passar talvez pelas etapas complementares somente. Apesar do sistema de prensagem ser similar à prensagem isostática, a implementação do sistema de temperatura envolve bastante complexidade, pois existe muitos equipamentos complementares para se ter o controle da temperatura durante o processamento do pó, como por exemplo uma bomba de refrigeração e um painel controlador de temperatura, assim como compressor, bomba de vácuo etc.

3.4.4. Sinterização.

A última etapa do processamento de pós é uma das mais importantes, pois é o que dá a caracterização ao produto final na metalurgia do pó. Na sinterização o compactado a verde é aquecido até altas temperaturas, próximas do ponto de fusão da matriz, normalmente $2/3$ dela ou 80%. Além da temperatura, controla-se também a velocidade de aquecimento e/ou resfriamento (rampas de aquecimento), o tempo de permanência a certa temperatura e a atmosfera do forno. Isto se faz muito importante, pois são nestas rampas de aquecimento que os elementos adicionados em outras etapas do processo são eliminados do produto final. O tempo mantido em certa temperatura melhora a coesão entre as partículas do compactado, pois quanto mais próximas estas temperaturas do ponto de fusão, elas promovem a obtenção de força coesiva máxima entre as partículas em um curto espaço de tempo, geralmente segundos. Porém

nem sempre estas temperaturas podem ser atingidas por outros inconvenientes desse processo (KLAR; SAMAL, 2007; GERMAN, 2005).

Durante o processo de sinterização ocorrem basicamente cinco fenômenos: ligação entre as partículas, crescimento desta ligação, fechamento dos canais que interligam os poros, arredondamento dos poros e densificação ou contração dos poros. A contração dos poros pode chegar a 40% do volume, sendo uma redução linear de 16%. Para que estas etapas ocorram da maneira mais eficiente possível há o controle da maioria dos parâmetros do processo. Um destes parâmetros a ser controlado rigidamente é a atmosfera do forno, para que se minimize e previna reações químicas entre o compactado a verde e os gases da atmosfera, evite oxidação; o que dependendo da composição do material é de extrema importância, remova impurezas superficiais e internas existentes e forneça um ou mais elementos químicos para se ligarem ao compactado (ASM METALS HANDBOOKS, 1992).

Geralmente separa-se a sinterização em dois tipos: sinterização fase sólida (SFS) e sinterização com fase líquida (SFL).

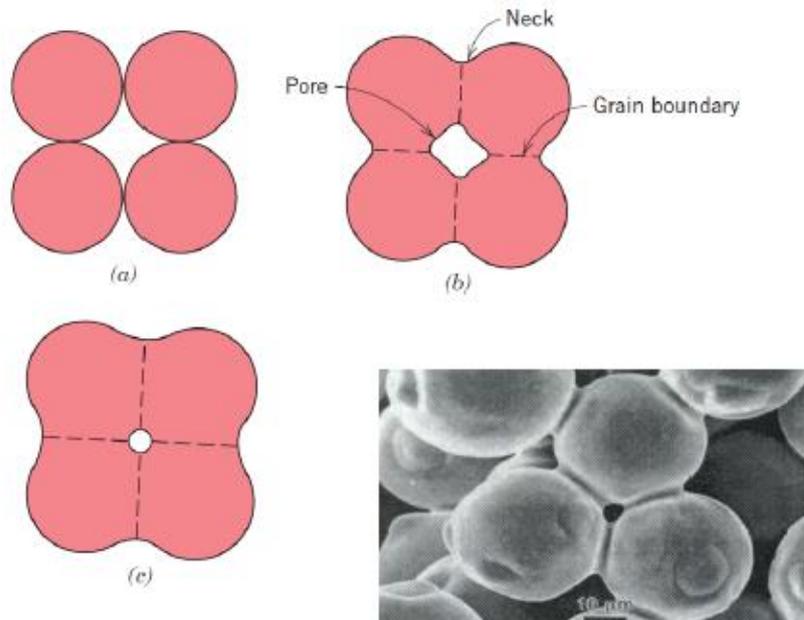
3.4.4.1. Sinterização fase sólida

A sinterização fase sólida está intimamente ligada com a força motriz do processo, que se define como a redução da energia livre nas interfaces e superfícies do compactado de partículas ativadas termicamente. Para que este fenômeno ocorra é necessário o deslocamento da matéria das partículas em direção a porosidade do compactado, preenchendo-a. dá-se o nome de Deslocamento Difusional, que resumidamente se trata da aproximação dos centros das partículas, onde há um rearranjo entre elas, nota-se também a contração do componente de formação de uma interface e a diminuição do tamanho do poro, entre estas partículas, assim como da área superficial (GERMAN, 1996; KAYSSER, 1991).

Para Kaysser (1991) o deslocamento difusional pode ser devido em três etapas:

- Primeira etapa: Ocorre transporte entre partículas com a formação de “pescoços”, que promovem uma redução do tamanho dos poros e da área superficial até um valor correspondente de 1/3 do diâmetro das partículas (Figura 16-a);
- Segunda etapa: Os “pescoços” aumentam e a porosidade existe apenas em junções triplas de grãos adjacentes. A densidade aumenta cerca de 75% e há uma contração rápida com um lento crescimento de grão (Figura 16-b);
- Terceira etapa: No último estágio os canais de porosidade se fecham e sobram apenas alguns poros residuais (Figura 16-c).

Figura 16 - Sinterização fase sólida dividida em 3 etapas: (a) Etapa 1, (b) Etapa 2 e (c) Etapa 3.



Fonte: Adaptado do Callister, 8ªed. 2012.

Na Figura 16, além de observarmos as três etapas da sinterização fase sólida (SFS) podemos ver uma imagem microscópica do momento em que ocorre a formação e aumento dos “pescoços” provocando o que chamamos de empacotamento das partículas dentro da estrutura do material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados pós de alta pureza. O Nb foi obtido pelo processo HDH (hidrogenação-desidrogenação) com pureza > 99,9% wt. e tamanho de partícula de 2 a 10 µm, produzido na Escola de Engenharia de Lorena – USP. O Fe obtido por atomização foi doado pela empresa Höganäs possui pureza de 99,5%wt. e tamanho de partícula de 10 a 53 µm.

Os pós foram misturados com as composições estequiométricas de Fe-15% at Nb., de Fe-40 % at. Nb.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Moagem de alta energia

Para moagem dos pós-precursores foi utilizado um moinho planetário de alta energia da marca NOAH, modelo NQM-2, Figura 17, com atmosfera controlada de Argônio, e esferas de aço inox com diâmetro de esferas 10 mm, 11 mm e 14 mm. A relação massa/esfera foi de 1:15 e velocidade de rotação de 350 rpm (rotações por minuto), os tempos de moagem foram de 20, 40, 60 e 80 horas, com tempo de parada de 15 minutos e inversão de rotação de hora em hora.

Figura 17 - Moinho planetário de alta energia da marca NOAH, modelo NQM-2, do laboratório LPCM do Departamento de Engenharia Mecânica da UNIFEI.



Fonte: Autor.

Para evitar soldagem a frio e refinamento de grãos utilizou-se 3% em peso dos agentes controladores de processo (PCA's) metanol (CH_3OH) e hexano (C_6H_{14}) ou 1% em peso de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), a tabela 5 mostra as propriedades dos agentes utilizados. Foram retiradas amostras em todos os tempos citados, para análises de DRX e MEV.

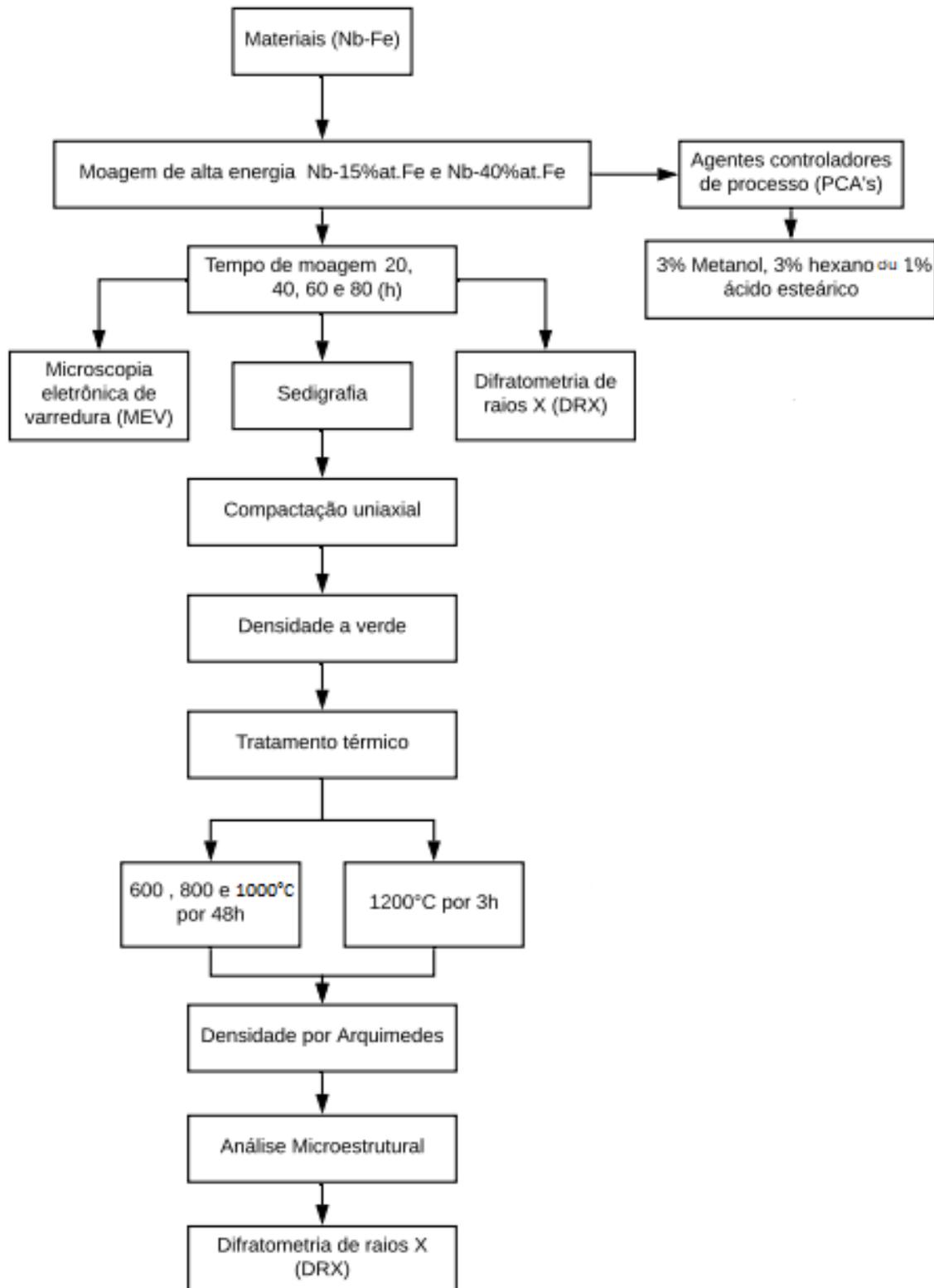
Tabela 5 - Propriedades dos PCA's: Metanol Hexano e Ác. Esteárico.

Propriedades físicas correspondentes dos PCAs				
PCA	Formula Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor saturado a 20°C (kPa)
Metanol	CH_3OH	-98	65	13,02
Hexano	C_6H_{14}	-95	68	16,16
Ácido Esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	69	232	$\ll 0,1$

Fonte: Adaptado de Suryanarayana, 2001; Sigma Aldrich, 2018.

Os procedimentos realizados estão apresentados resumidamente no fluxograma exibido na Figura 18.

Figura 18 - Fluxograma dos procedimentos realizados.



4.2.2. Análise de Tamanho de Partícula

Para avaliar o tamanho e distribuição de partículas foi utilizado o granulômetro da marca *Microtrac Bluewave S3500®* da UNIFEI, que é composto por 2 lasers com comprimentos de onda no vermelho (780 nm) e no azul (405 nm), que fazem a medida deste parâmetro, para as análises via úmida.

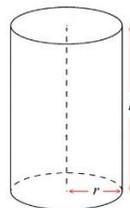
4.2.3. Compactação dos pós por prensagem uniaxial

Compactou-se os pós por prensagem uniaxial com uma matriz cilíndrica de 8mm de diâmetro. Durante a execução do ensaio de prensagem foi aplicada uma carga correspondente a 779 MPa, que foi mantida por 30 segundos e então liberada. Este processo foi realizado 3 vezes a fim de compactar o pó de forma mais eficiente através da redução da porosidade pela acomodação das partículas do material.

4.2.4. Densidade a verde

A densidade dos compactos a verde será determinada utilizando a relação massa/volume. A Figura 19 representa o formato final das amostras. Utilizando-a juntamente com as equações 1 e 2 fez-se o cálculo da densidade a verde.

Figura 19 - Formato das amostras.



Fonte: Autor.

$$Volume (v) = \pi * r^2 * h \quad (\text{Equação 1})$$

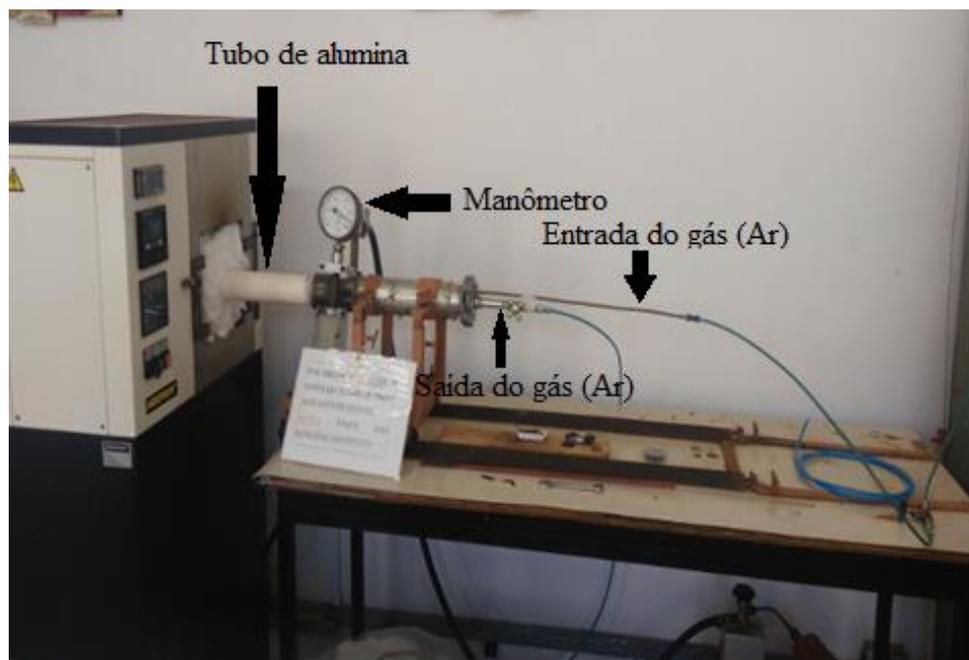
$$Densidade = \frac{Massa}{Volume (v)} \quad (\text{Equação 2})$$

4.2.5. Tratamento térmico

Para a estabilização das fases Laves (Fe_2Nb) e μ (Fe_6Nb_7) utilizou-se um forno de atmosfera inerte de Ar, Nabertherm modelo Schaltplan - 1700°C do laboratório LMM da UNIFEI. O procedimento consistiu em programar uma rampa de aquecimento de 5°C/min até que atingisse 400°C, mantendo-se nesta temperatura por 60 minutos, a fim de que todos os

PCA's se volatilizassem das amostras. Após este primeiro estágio, a rampa foi alterada para 20°C/min até que atingisse 600°C, 800°C, 1000°C e 1200°C, onde os tempos de permanência foram 48 horas para as três primeiras temperaturas e 3 horas para a última, para que ocorresse a difusão atômica entre as partículas em contato e a consequente tratamento térmico para estabilização das fases. A Figura 20 apresenta o forno utilizado para o processo.

Figura 20 - Forno Tubular para Tratamento Térmico.



Fonte: Autor.

4.2.6. Densidade por Arquimedes

Realizou-se a medição de densidade segundo norma ASTM C20. Os corpos verdes foram inseridos em água destilada por um tempo de 24h. Em seguida, as densidades em g/cm³ foram obtidas através de uma balança Shimadzu modelo AUY220 pertencente ao laboratório LPCM.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise de morfologia e composição dos pós obtidos após moagem de alta energia e amostras tratadas, utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de marca *Carl Zeiss EVO® MA15* da UNIFEI, no modo elétron secundário (SEM) e EDS.

4.2.8. Difratometria de raios X (DRX)

Para identificar se houve formação de fase com ou sem tratamento térmico foi utilizado Difrátômetro de Raios X PANalytical X'Pert Pro® da UNIFEI. Para realização das análises por

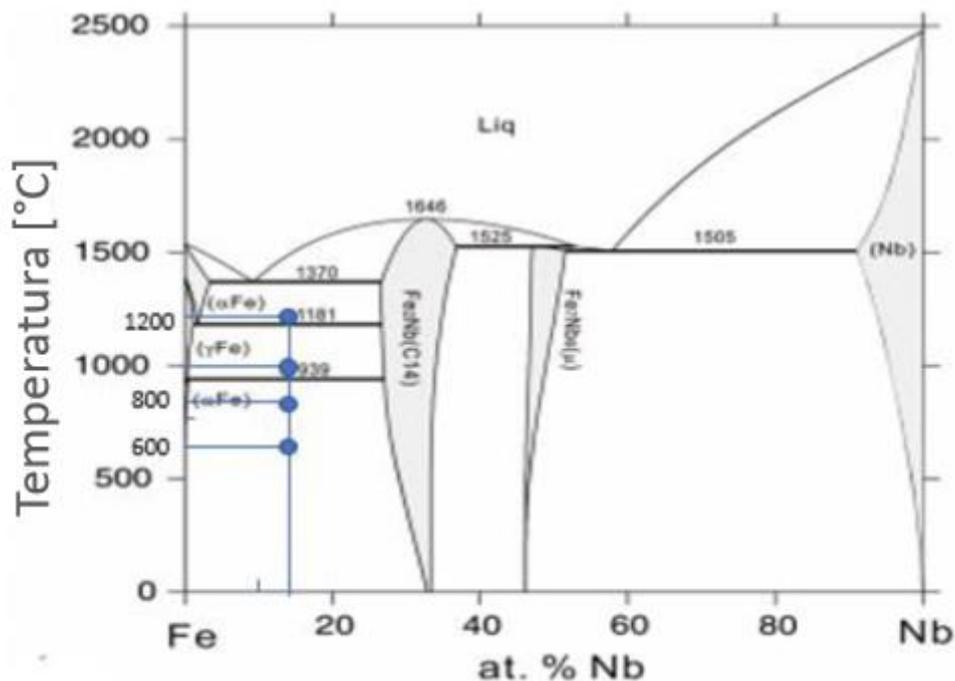
DRX foram utilizados os seguintes parâmetros: tempo 1s, passo de $0,02^\circ$, varredura de 2θ de 20 a 90° e $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). Os picos foram identificados pelo software Powdercell.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa do trabalho de pesquisa foram estabelecidos diversos parâmetros para a produção da primeira composição da liga, Fe15Nb em % at., com o objetivo de analisar e selecionar as melhores condições de formação da liga por *Mechanical Alloying* via MAE e dar continuidade, utilizando-se os melhores parâmetros, com a produção da segunda liga, Fe40Nb em % at.

O diagrama de fases da Figura 21 apresenta a composição analisada nesta primeira etapa nas quatro temperaturas de interesse (600°C , 800°C , 1000°C e 1200°C). É possível observar também as fases que são esperadas após o processo, que são Fe- α e a fase Laves (Fe- α e Fe_2Nb (C14) respectivamente no diagrama).

Figura 21 - Diagrama de fases com os pontos indicando a composição e as temperaturas de análises.



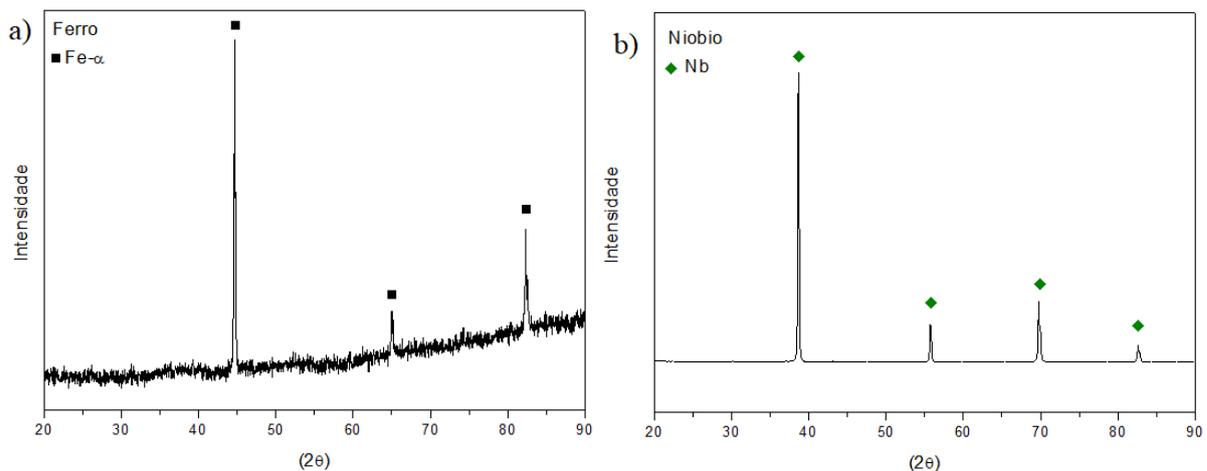
Fonte: Adaptado de HE, 2017.

Através do método da Regra da Alavanca as porcentagens esperadas para cada fase são de 53,6% at. da fase Laves e 46,4% at. Fe- γ para uma temperatura de 1000°C e 50% at. de Laves

e 50% at. de Fe- α para 1200°C, com composições da Laves sendo 28,4% at. de Nb e 71,6% at. de Fe.

Os pós precursores de Fe e Nb foram submetidos à difratometria de raios X, e os resultados obtidos estão na Figura 22- a e b. A identificação dos picos na figura comprova a composição e a pureza de cada um destes elementos precursores.

Figura 22 - Difratogramas dos pós precursores: (a) Ferro e (b) Nióbio.



Fonte: Autor.

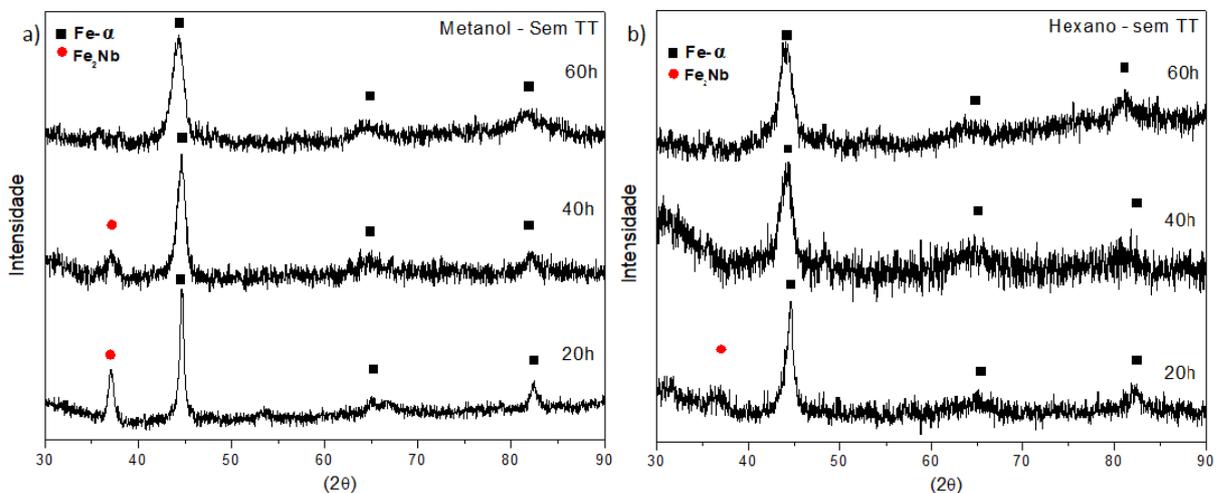
5.1. MOAGEM DA LIGA Fe15Nb

5.1.1. Identificação das fases

Os parâmetros de moagem desta liga dispuseram de três diferentes tipos de PCA's e de três tempos diferentes de moagem. Os tempos estipulados foram 20, 40 e 60 horas e os PCA's foram o metanol, o hexano e o ácido esteárico. A partir dos resultados desta moagem, os pós foram submetidos à análise de difratometria de raios X, na qual observou-se os resultados apresentados pelos diferentes parâmetros utilizados.

Na Figura 23 observa-se primeiramente os difratogramas das amostras moídas com metanol e hexano. Na Figura 23-a a amostra foi moída com metanol durante 20 horas e apresentou alguns picos mais estreitos e mais intensos, que se referem a fase Fe- α $2\theta = 44,66^\circ$ contida na estrutura. Também se identificou um pico com menos intensidade na região de $2\theta = 37,28^\circ$, que é um dos principais picos da fase Laves (Fe₂Nb).

Figura 23 – Difratoograma das amostras com diferentes tempos de moagem e sem tratamento térmico: (a) Amostra de metanol como PCA e (b) Amostra com hexano como PCA.



Fonte: Autor.

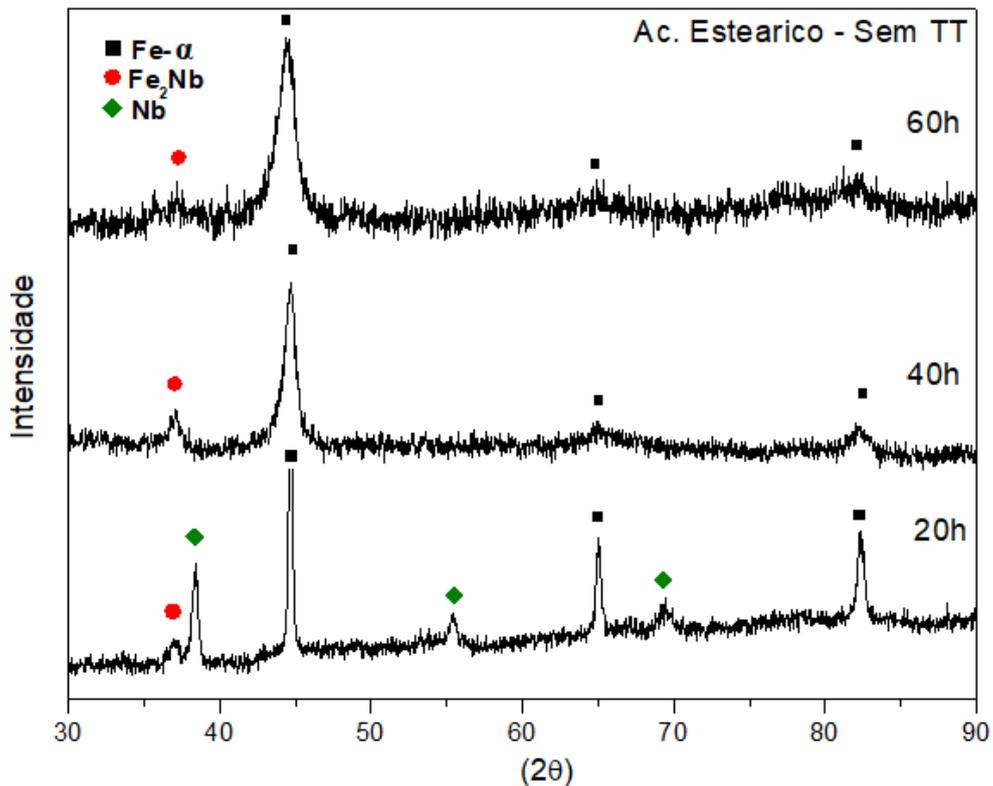
Já na Figura 23-b observou-se com 20 horas de moagem, os mesmos picos intensos de Fe- α , porém o pico referente à fase de Laves aparece com menos evidência do que aquele observado na Figura 23-a. A instabilidade do sistema durante o processo de MAE causa deformações nas partículas que podem induzir o maior ordenamento de planos cristalinos que não são os prioritários nos equilíbrios de fases.

Fazendo uma análise conjunta das Figuras 23-a e 23-b, fica evidente o aparecimento da fase Laves ainda na amostra de metanol com 40 horas de moagem e o desaparecimento da mesma, na amostra de hexano. Isto se dá, pela amorfização desta fase, juntamente com toda estrutura cristalina, conforme o tempo de moagem aumenta. Isto é comprovado, tanto pelo desaparecimento do pico da fase Laves nas amostras moídas por 60 horas, quanto pelo alargamento do pico principal do Fe- α , o qual será detalhado na Figuras 25.

Levando-se em conta a mesma análise feita para a Figura 23, com os PCA's metanol e hexano, será analisada a difratometria de raios X realizada na amostra contendo o ácido esteárico como PCA. Neste difratograma, Figura 24, pode-se observar que no tempo de

moagem de 20 horas há o aparecimento de Nb, elemento que até então, estava totalmente solubilizado nas condições anteriores.

Figura 24 - Difratoograma da amostra com Ácido Esteárico como PCA e diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

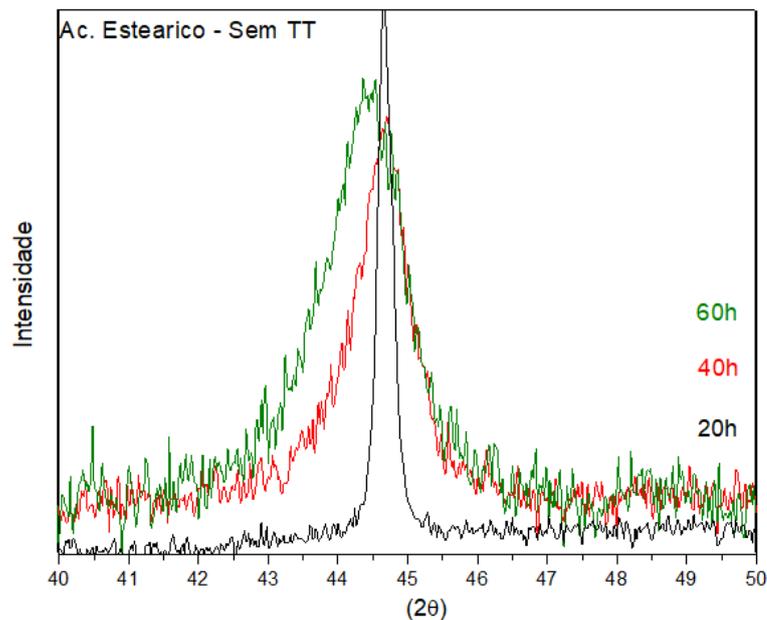
Este resultado deixa evidente que o ácido esteárico tem uma menor eficiência ao metanol e hexano, devido o retardamento da solubilização do Nb dentro da estrutura, apesar de apresentar um resultado semelhante a partir da moagem de 40 horas. Assim como observado nas amostras de metanol e hexano, houve o aparecimento da fase Laves já na moagem de 20 horas e a amorfização na estrutura com 60 horas.

Nos três difratogramas exibidos até aqui, existe um fenômeno em comum ocorrendo com os picos (alargamento e deslocamento) conforme se aumenta o tempo de moagem. Para

explicá-lo de maneira mais clara foi detalhado o principal pico de Fe- α do difratograma da Figura 24.

Na Figura 25, observa-se um alargamento da base do pico, detalhado entre $2\theta=40^\circ$ e 50° , conforme há o aumento do tempo de moagem (de 20h até 60h), isto é consequência da solubilidade do nióbio no ferro dentro da estrutura.

Figura 25 - Detalhe do principal pico de Fe- α enfatizando o alargamento e deslocamento do mesmo.



Fonte: Autor.

O deslocamento de pouco mais de $0,5^\circ$ do pico para a esquerda, exibido em verde no difratograma, é resultante da mudança do parâmetro de rede da estrutura do material à medida. À medida que há a inclusão do Nb solubilizado na estrutura, como o raio atômico do Fe e do Nb possuem valores próximos, esta diferença no parâmetro de rede acaba sendo mínima.

5.1.2. Granulometria e morfologia das partículas

Os resultados obtidos na difração a laser são observados no gráfico da Figura 26, que apresenta a evolução da distribuição, assim como o tamanho médio das partículas, em função do tempo de moagem de cada amostra. As análises realizadas com as amostras com PCA's são apresentadas em comparação a uma amostra sem PCA moída pelos mesmos tempos.

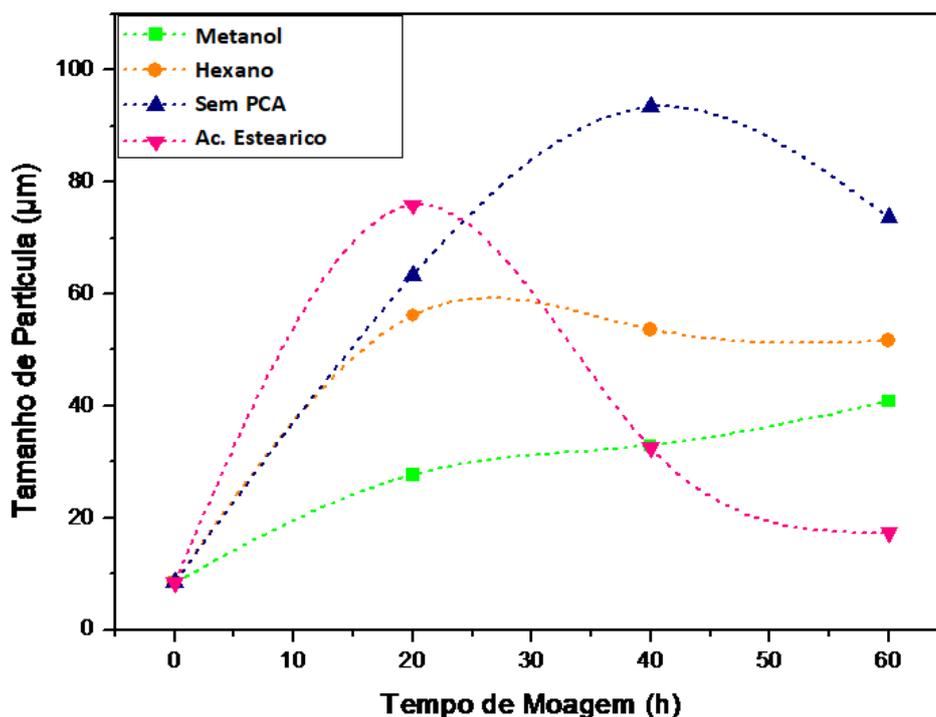
Pode-se observar no gráfico que a amostra sem PCA utilizada como padrão para a comparação apresenta um tamanho de partícula muito superior a todos os outros pós, na ordem de $80\ \mu\text{m}$ ao final das 60 horas de moagem, isto mostra uma tendência maior de aglomeração

das partículas desta amostra e a predominância da soldagem a frio na MAE. Isto fica evidente quando se observa a inversão da curva azul no gráfico, que ocorre somente após 40 horas de moagem. Quando se analisa as amostras que utilizaram os agentes controladores de processo, esta inversão na curva acontece a partir das 20 horas de moagem. A inversão da curva ocorre quando há o aumento nas fraturas, que ocorrem por conta do encruamento excessivo nas partículas soldadas anteriormente, alcançando um equilíbrio entre estes dois processos (soldagem a frio e fraturas) dentro do sistema.

A amostra com metanol, exibida na cor verde do gráfico, apresenta um comportamento interessante, visto que apesar de possuir um tamanho de partícula de 40 μm ao final de 60 horas de moagem, desde o começo do processo, ela apresenta uma variação menor do tamanho de partícula, apresentando aproximadamente 30 μm de variação. Este comportamento se deve ao fato que este PCA age nas partículas de forma a não permitir uma soldagem a frio intensa entre elas, devido à rápida adsorção e envolvimento das partículas pelo metanol, que se inicia nas primeiras horas de moagem. Embora o hexano seja um agente controlador no estado líquido e tenha um comportamento similar ao metanol no processo, a amostra moída com este PCA expressa uma ação mais lenta, ocorrendo assim maior soldagem a frio até as 20 horas de MAE e depois apresentando uma diminuição no tamanho de partícula, exibindo uma curvatura mais moderada, porém com um resultado de tamanho de partícula ao fim das 60 horas de 45 μm .

O comportamento da amostra que foi moída com ácido esteárico, de cor rosa, deixa perceptível o mecanismo de ação deste PCA, que é o único agente em forma sólida. Neste caso, a função de lubrificante e a adsorção executada por ele difere dos outros PCA's. Os sucessivos impactos envolvidos na MAE causam a quebra da molécula de Ác. Esteárico, onde há dissipação de energia do sistema, diminuindo assim eficiência do processo, não evitando a soldagem a frio. Além disto, como a lubrificação não é eficiente e o Ácido Esteárico não envolve completamente as partículas, o encruamento ocorrido no material acontece de forma mais acentuada causando uma fragmentação abrupta depois de certo tempo na moagem, como descrito por Nouri & Wen (2014) em seu trabalho. Por conta disto, nota-se no gráfico um aumento bem acentuado no tamanho de partícula, até as 20 horas de MAE e em seguida um decréscimo rápido neste tamanho, atingindo inclusive o menor tamanho de partícula entre todas as amostras ao fim do processo, menor que 20 μm (GERMAN, 1994). Mais adiante veremos que isso influencia também na morfologia do material.

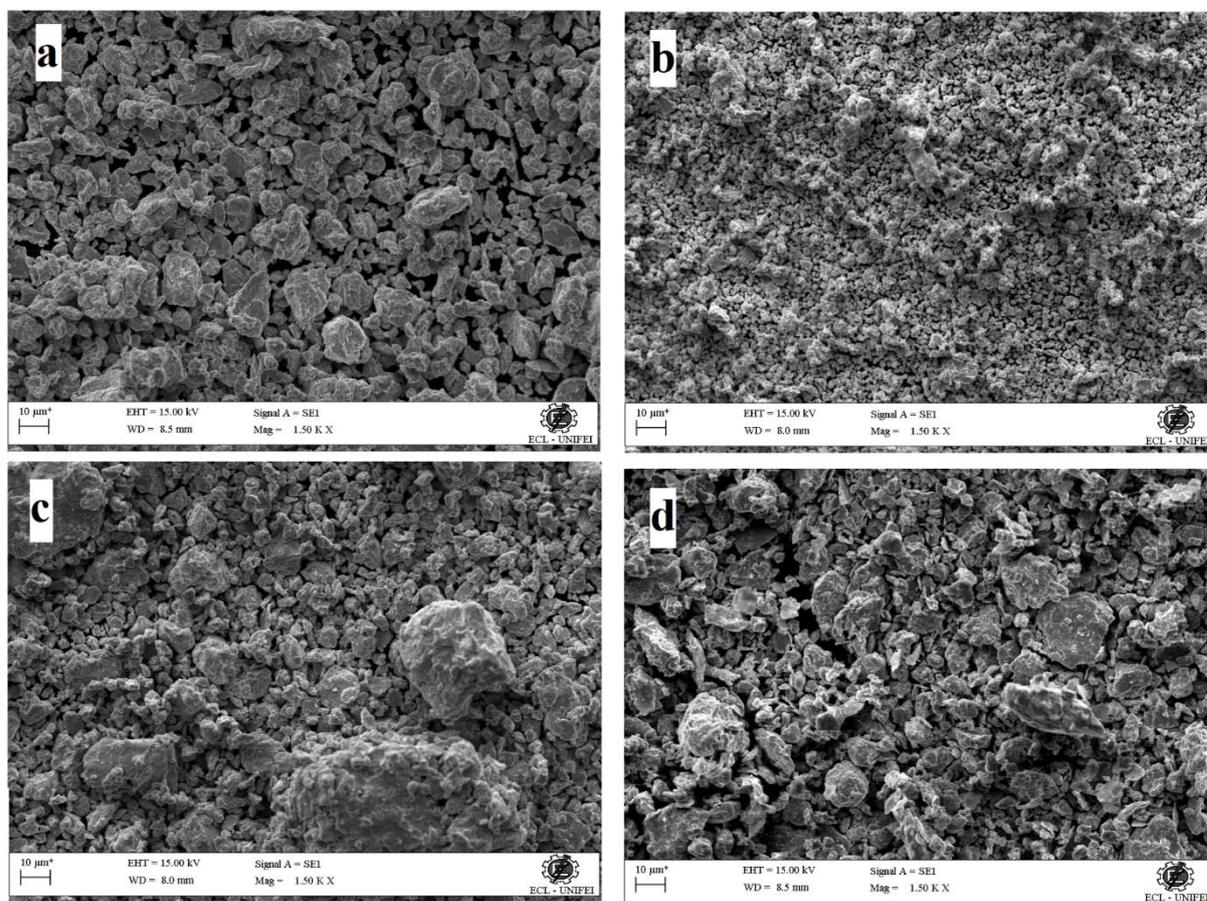
Figura 26 - Evolução do tamanho médio de partículas de todas amostras em função dos tempos de moagem.



Fonte: Autor.

Os pós obtidos após moagem em todas as condições foram submetidos também à análise por MEV. Nesta etapa foram observadas a morfologia e a distribuição que os pós obtiveram após 60 horas de moagem. Na Figura 27-a, que apresenta a amostra sem PCA, pode-se notar um maior tamanho médio de partículas que ocorre devido à inexistência da lubrificação das partículas durante a MAE e uma distribuição de partículas homogênea. A amostra com adição de metanol, Figura 27-b, apresenta tamanhos de partículas inferiores a todas as outras, até mesmo menores que da amostra de Ác. Esteárico. Isto não pode ser observado no gráfico da Figura 26, pois durante a difração a laser podem existir aglomerados de partículas. Esta amostra ainda apresenta uma distribuição de partículas homogênea. A Figura 27-c, amostra de hexano, exibe tamanhos de partículas variados e distribuídos de maneira heterogênea. A amostra de ácido esteárico, Figura 27-d apresentou também partículas de tamanho variado e distribuição heterogênea.

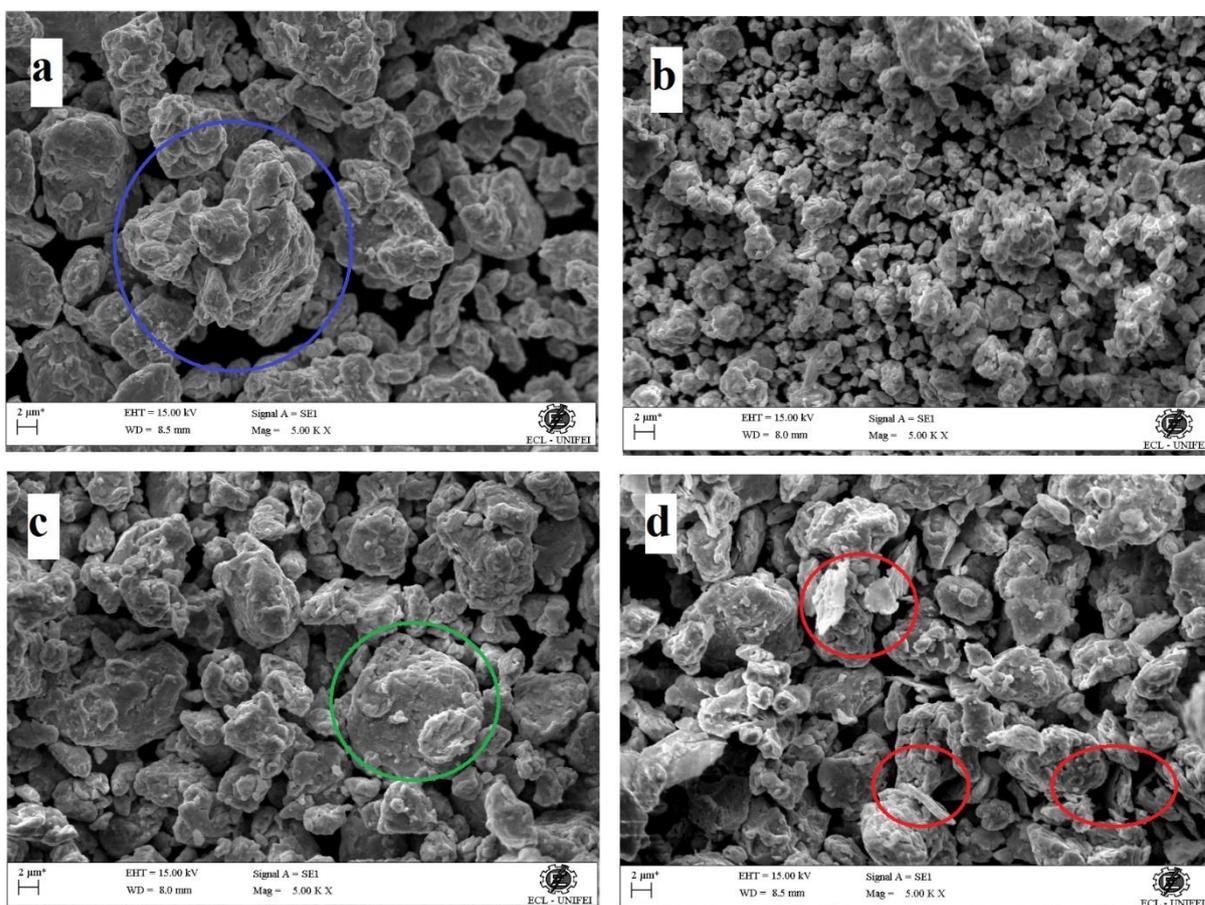
Figura 27 - Imagens da morfologia e distribuição das partículas executadas no MEV com um aumento de 1500X: (a) amostra sem PCA, (b) amostra de metanol, (c) amostra de hexano e (d) amostra de Ác. Esteárico.



Fonte: Autor.

Para um maior detalhamento destas morfologias apresentadas, foram capturadas imagens das amostras com um aumento de 5000X na Figura 28. No detalhe em azul na Figura 28-a nota-se um aglomerado de partículas da amostra sem PCA, assim como uma morfologia tendendo à forma esférica. Já na Figura 28-b, a amostra de metanol exibe um particulado fino e de formação irregular. Na amostra de hexano, Figura 28-c, verifica-se partículas maiores às outras amostras, detalhada em verde, com formação irregular e alguns aglomerados. Já nos detalhes em vermelho, observados na amostra com Ácido Esteárico, Figura 28-d, é possível a visualização de partículas pontiagudas com formação acicular. Este tipo de morfologia ocorre devido a este PCA ser o único no estado sólido, que não adsorve e envolve totalmente as partículas e favorece muito a soldagem a frio no início da moagem, fazendo com que a fratura aconteça de forma mais abrupta.

Figura 28 – Morfologia das amostras analisadas no MEV: (a) amostra sem PCA, (b) amostra de metanol, (c) amostra de hexano e (d) amostra de ácido esteárico.



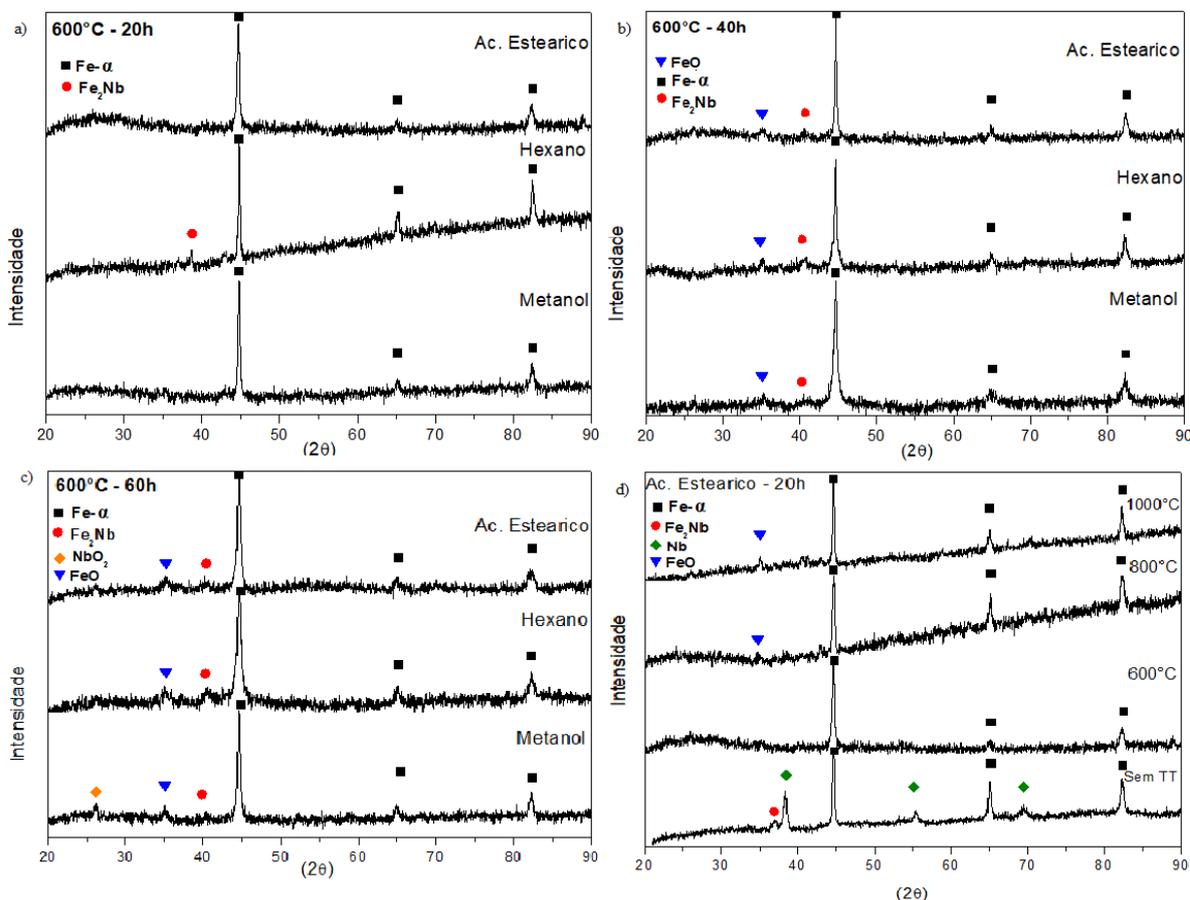
Fonte: Autor.

5.2. TRATAMENTO TÉRMICO DA LIGA Fe15Nb.

Após a moagem, as amostras foram tratadas em três temperaturas diferentes, 600°C, 800°C e 1000°C, que foram estabelecidas levando em conta a escassez do conhecimento na literatura sobre o comportamento das ligas do sistema Fe-Nb a temperaturas abaixo de 1200°C. O tempo estabelecido para estes tratamentos foi de 48 horas.

Em um primeiro momento, com intenção de descartar alguns parâmetros para melhor detalhar os resultados, observou-se que à uma temperatura de 600°C de tratamento térmico não há indícios relevantes da formação de fases esperadas para todas as amostras. Os difratogramas apresentados na Figura 29-a, 29-b e 29-c, evidenciam esta não formação das fases pretendidas da liga, que se deve à uma energia insuficiente no sistema para a ocorrência da formação. Nota-se que mesmo nos pós moídos com 60 horas, que devem apresentar uma maior energia interna, esta formação não acontece.

Figura 29 – Difractogramas: (a) todos os PCA's moídos por 20h com TT a 600°C, (b) todos os PCA's moídos por 40h com TT a 600°C, (c) todos os PCA's moídos por 60h com TT a 600°C e (d) amostra com Ác. Estearico moída por 20h sem TT e tratada a 600°C, 800°C e 1000°C.



Fonte: Autor.

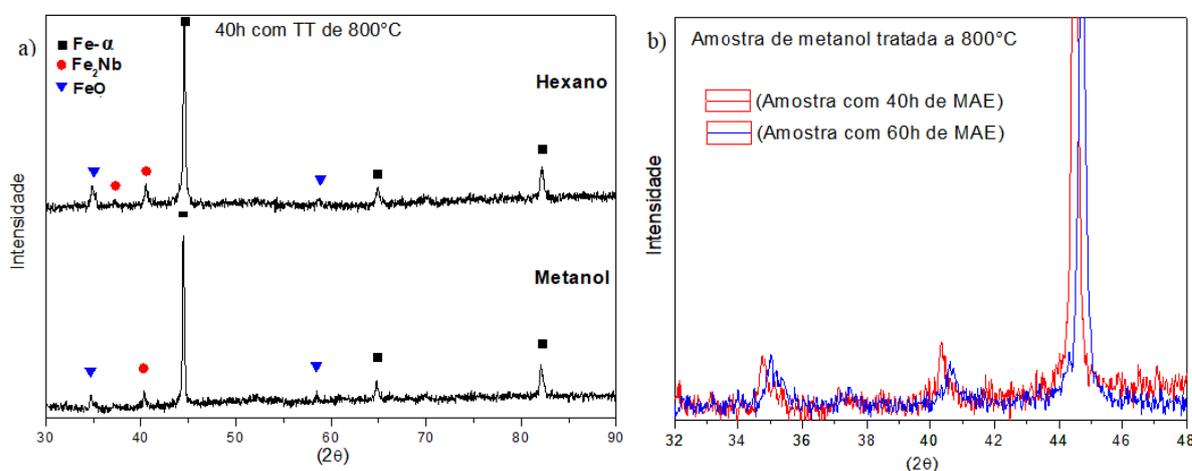
No difratograma da Figura 29-d é apresentada a mesma ineficiência na formação das fases esperadas, porém com análise direta das amostras que possuem o ácido esteárico como agente controlador. Pode-se observar que a fase Laves não possui nenhum indício de formação entre as amostras tratadas. Ela aparece apenas na amostra sem tratamento térmico e ainda assim com uma intensidade mínima, pico $2\theta=37,28^\circ$. Mesmo sem ocorrência da formação das fases, a amostra tratada a 1000°C possui uma pequena formação de óxido de ferro, o que ocorreu também para os difratogramas (b) e (c) da Figura 29. No caso da amostra moída com metanol por 60 horas e tratada a 600°C, Figura 29-c, houve, também, o surgimento do óxido de nióbio na estrutura.

A partir do que foi exposto, optou-se por focar as análises de resultados nas amostras tratadas a 800°C e 1000°C e que utilizam como PCA's somente o metanol e o hexano.

Quando consideramos o tratamento de 800°C, os resultados obtidos através da difratometria de raios X dos pós moídos com 40 e 60 horas são praticamente os mesmos. É possível observar na Figura 30 comparações dos difratogramas entre os tempos de moagem e entre as amostras moídas com metanol e hexano.

Nota-se na Figura 30-a que, embora as fases identificadas e as intensidades dos picos sejam semelhantes, a amostra de hexano possui um pico a mais da fase Laves ($2\theta=37,28^\circ$) dentro de sua estrutura, porém é evidente que o pico indesejável do óxido de ferro formado é mais intenso nesta amostra.

Figura 30 - Difratogramas das amostras tratadas a 800°C: (a) comparação entre metanol e hexano com 40h e (b) comparação da amostra de metanol com 40h e 60h de MAE.



Fonte: Autor.

Conforme os resultados obtidos por Vélez et al. (2013) em seu trabalho, as amostras de ferro e nióbio com a mesma composição exposta aqui (15% at. de nióbio) e submetidas ao processo de metalurgia do pó, moídas com alta energia, também apresentaram certa porcentagem de oxidação. A hipótese mais provável é que a tendência de oxidação aumenta nos materiais obtidos por MAE e sinterizados por dois motivos:

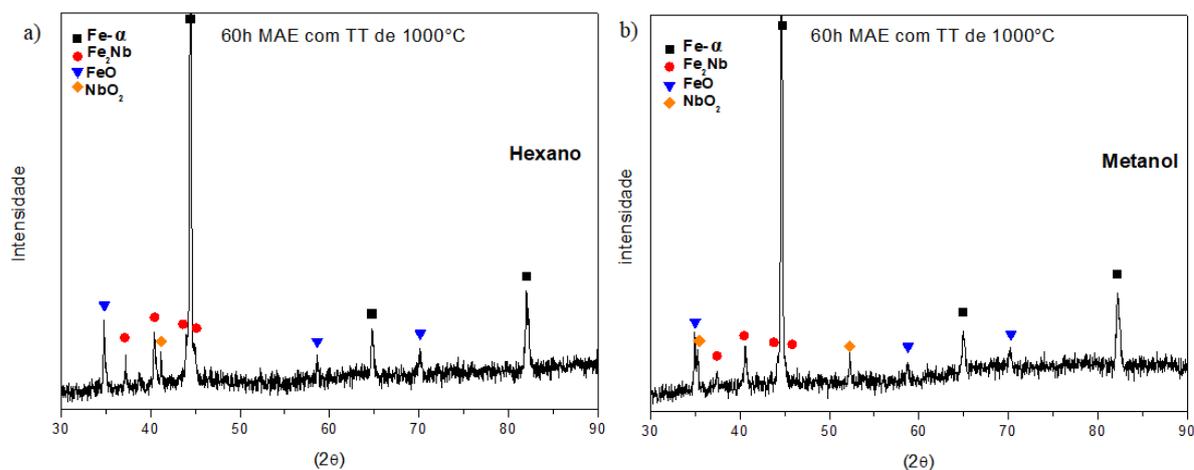
1. Durante a moagem há uma diminuição no tamanho das partículas envolvidas no processo. Isto causa um aumento na área superficial destas partículas, o que aumenta a probabilidade de oxidação, visto que não se consegue extrair completamente o oxigênio dos jarros utilizados no moinho planetário de alta energia.
2. Na sinterização ou tratamento térmico do material, apesar de executado sob uma atmosfera inerte, a exposição do material ao oxigênio, em pequenas proporções é inevitável, em se tratando de materiais compostos com o nióbio, que é um metal refratário, aumentam-se ainda mais as chances da ocorrência de oxidação.

No caso do trabalho desenvolvido por Vélez et al. (2013), a oxidação ocorreu formando óxido de nióbio e no presente trabalho houve a formação de óxido de ferro.

Já na Figura 30-b a comparação apresentada, entre os tempos de moagem da amostra moída com metanol, é exibida apenas para comprovar o fato que a esta temperatura os tempos de moagem não apresentaram tantas diferenças referentes à formação e estabilização das fases encontradas. Pela sobreposição dos difratogramas apresentados é possível observar que as intensidades dos picos, assim como as larguras dos mesmos, não apresentam divergências relevantes. Porém há um deslocamento destes picos para a direita, em torno de $2\theta=0,5^\circ$, da amostra moída por 60 horas. Isto representa um maior ordenamento dos planos cristalográficos nesta rede cristalina, o que já era esperado com um pequeno aumento de energia interna adquirido com um maior tempo de moagem.

Mesmo os difratogramas exibidos na Figura 30 apresentando melhores resultados de formação de fase do que os demais, as amostras tratadas a 1000°C apresentaram os resultados mais satisfatórios, conforme observado na Figura 31, pois nesta temperatura consegue-se atingir um nível de energia interna maior no sistema, aproximando-se um pouco mais do ponto fusão da composição de Fe15Nb observada no diagrama de fases, que é de 1420°C . É importante notar que o aparecimento da fase de Laves, com picos relevantes, nos difratogramas das amostras tratadas a 1000°C (Figura 31-a e 31-b), já vem a ser algo de impacto, visto que não há um conhecimento aprofundado da liga deste sistema a esta temperatura. Se considerarmos que no trabalho de Vélez et al. (2013) foram obtidas as formações das mesmas fases em uma temperatura de 700K (em torno de 427°C) com a MAE de 30 horas, utilizando um tempo TT de 72 horas, podemos afirmar que a moagem de mais longa, como por exemplo 60 horas e um aumento de temperatura significativo, faz reduzir de pelos 24 horas o tempo necessário de tratamento térmico para a formação desta liga nesta composição.

Figura 31 - Difratomogramas das amostras tratadas a 1000°C por 48h com 60h MAE: (a) Hexano como PCA e (b) Metanol como PCA.



Fonte: Autor.

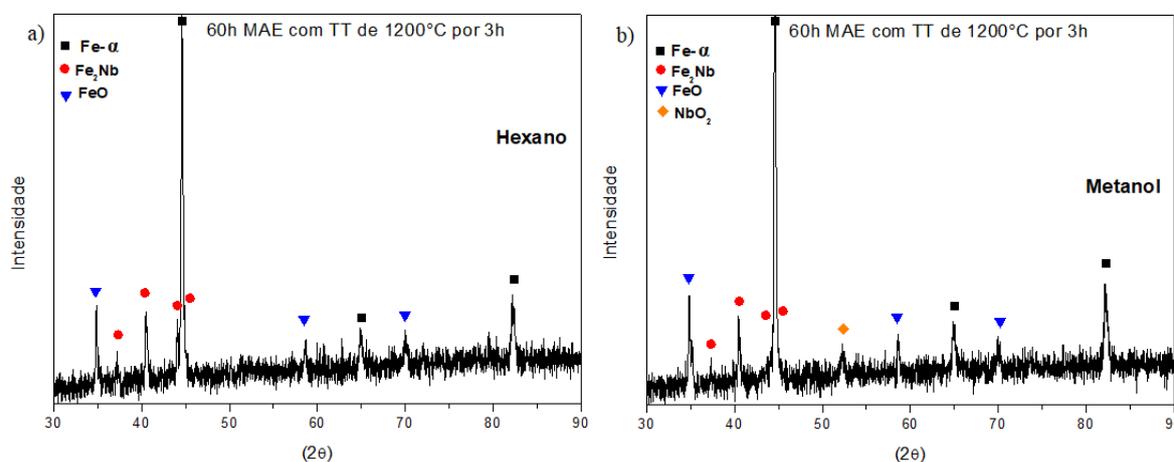
Na Figura 31-a, com hexano, observa-se de forma mais evidente a formação da fase Laves da liga, com os quatro picos principais no difratograma: $2\theta=44,04^\circ$, $2\theta=40,60^\circ$, $2\theta=44,90^\circ$ e $2\theta=37,28^\circ$. Dois destes picos, em torno de $2\theta=44^\circ$, encontram-se extremamente próximos do pico principal do Fe- α , o que acaba dificultando a visualização dos mesmos. Apesar disto, o tratamento a 1000°C já apresenta muito melhor esta separação, do Fe- α e fase Laves, por causa do aumento de cristalinidade da estrutura do material, que ocasionam mudanças nos parâmetros de rede. Na Figura 31-b, a amostra moída com metanol apresenta quatro dos principais picos da fase Laves, porém com uma intensidade menor do que os observados na Figura 31-a, de hexano. Nota-se também uma maior presença do óxido de nióbio. Uma hipótese possível para isto se deve ao fato de que o metanol contém oxigênio em sua estrutura e durante sua volatilização no tratamento térmico, o oxigênio é liberado na atmosfera do forno, aumentando assim a formação deste óxido, visto que o Nb possui uma grande tendência de se ligar a este elemento. As análises da próxima composição do sistema Fe-Nb, Fe40Nb, presente neste trabalho poderá apresentar mais dados para comprovação desta hipótese, devido à maior porcentagem de Nb da liga.

Com a finalidade de comparação e discussões, foi realizado mais um tratamento térmico com esta liga moída com 60 horas, agora utilizando a temperatura de 1200°C e reduzindo o tempo de tratamento a 3 horas apenas. O resultado obtido apresentou questões importantes relacionado ao processo e formação de fases.

Os difratogramas da Figura 32 comprovam a maior eficiência do hexano como PCA em termos de formação de fases nas amostras. É possível observar na Figura 32-a que houve o aparecimento de 4 dos principais picos da fase Laves na estrutura, enquanto na Figura 32-b com

metanol é possível observar os mesmos picos, porém com intensidades inferiores e uma formação menos definida.

Figura 32 - Difratogramas das amostras de 60 horas de MAE tratadas a 1200°C - (a) hexano como PCA e b) metanol como PCA.



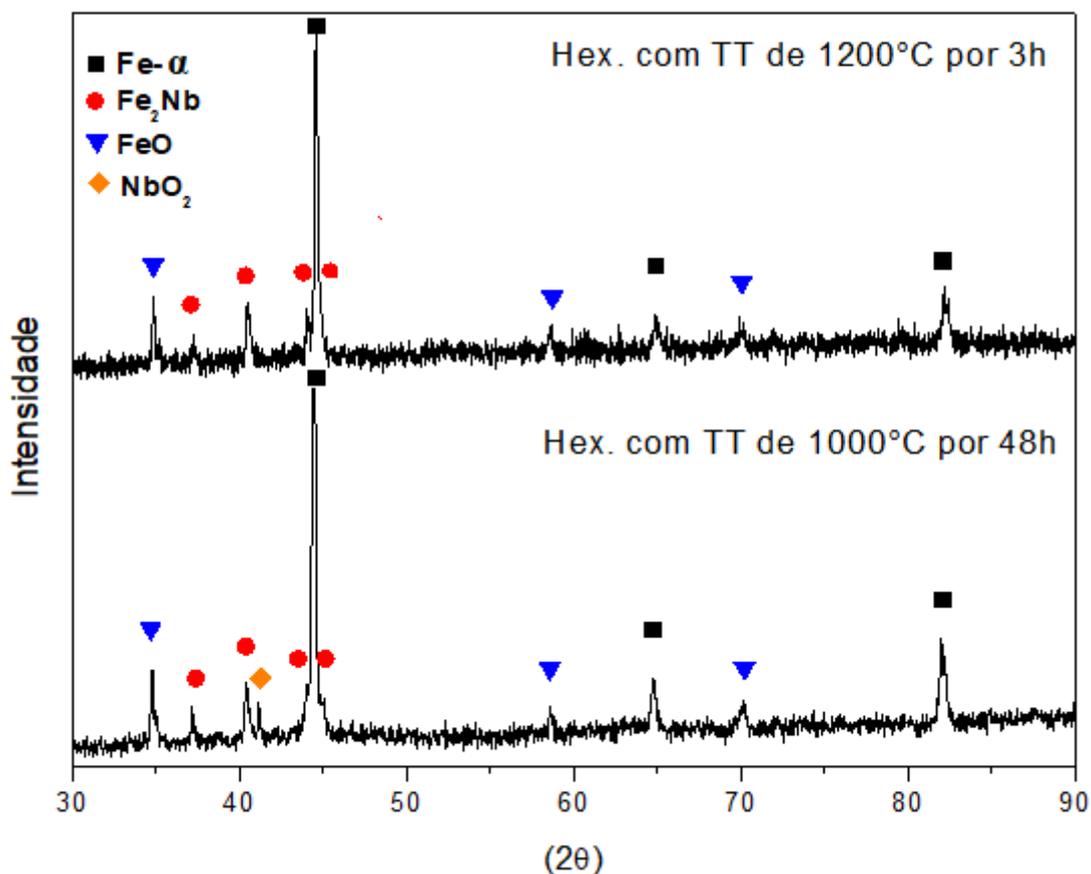
Fonte: Autor.

É importante observar ainda nesta Figura que na amostra moída com o metanol aparece novamente o óxido de nióbio na estrutura, o que acaba dificultando ainda mais a formação da Laves, pois o oxigênio existente na atmosfera do forno acaba reagindo com o nióbio e/ou ferro antes mesmo da ocorrência de formação da fase Laves.

O aumento de 200°C de temperatura e a grande redução do tempo de tratamento térmico para 3 horas fizeram aparecer a fase de Laves de forma bem evidente na amostra de hexano como PCA. Os picos relativos a esta fase possuem intensidades relevantes comparados com a mesma amostra tratada a 1000°C por 48h horas, Figura 33. Pode-se concluir que o aumento de 200°C no TT proporciona um aumento considerável de energia interna no sistema, fazendo com que esta fase se forme de maneira mais acentuada e em um tempo extremamente menor (45h a menos).

Nota-se na Figura 33 que a amostra tratada a 1000°C por 48 horas apresentou também o óxido de nióbio na estrutura, enquanto o tratamento de 3 horas não apresentou a formação do mesmo. Uma hipótese provável é que o tempo reduzido de 3 horas não proporcionou condições apropriadas para a oxidação deste elemento, ou o tempo prolongado de 48 horas favorece a oxidação por questões de vedação do forno (que utiliza um sistema de fluxo de argônio) ou devido à impossibilidade de um controle rígido da atmosfera inerte durante o tratamento. Um processo de tratamento térmico mais adequado seria utilizando um forno estanque, pois possibilitaria uma atmosfera inerte com vedação total.

Figura 33 - Comparação dos difratogramas das amostras moídas por 60h com hexano tratadas a 1000°C por 48h e a 1200°C por 3h.



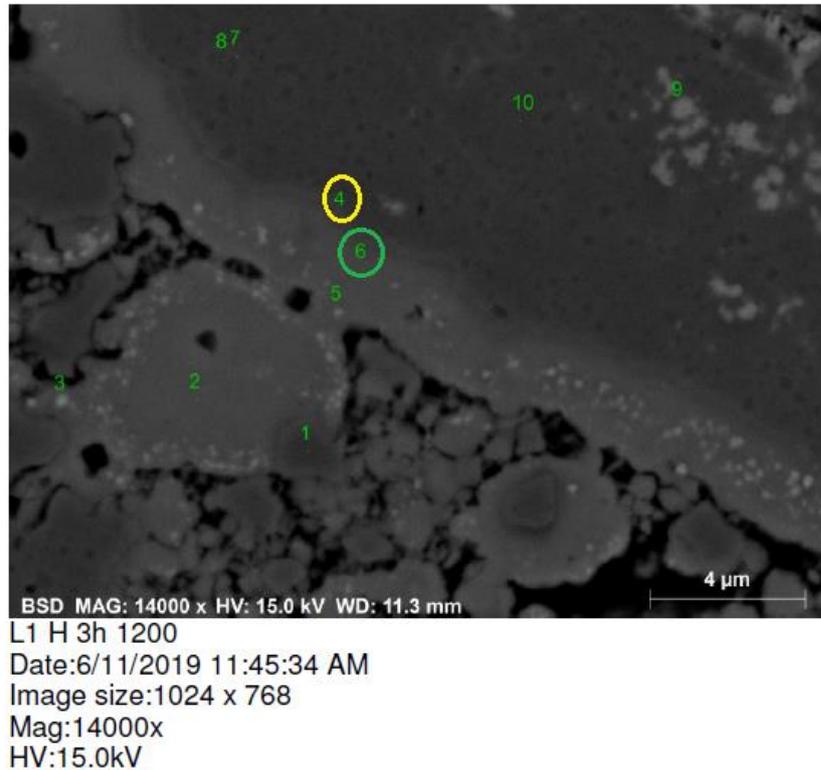
Fonte: Autor

Utilizando a amostra de hexano tratado a 1200°C por 3 horas, exibida no difratograma da Figura 32-a, foi realizado uma análise no MEV com método EDS para a possível identificação das fases aparentes nos difratogramas. Nesta análise identificou-se a fase Fe- α , encontrada no ponto 4 na Figura 34, que é praticamente constituída de Fe (com composição de 93,56% at.), e a fase Laves com composição de 29,38% at. de Nb, ponto 6 na Figura 34.

Esta composição de Laves é muito similar à composição encontrada por Voss et al. 2010. Em seu trabalho Voss encontrou uma composição da fase Laves de 28,9% at. de Nb no diagrama, em uma amostra fundida com tratamento de 1200°C para a região bifásica estudada.

Figura 34 - Amostra de hexano em *bulk* tratada a 1200°C por 3h detalhando as composições encontradas nos pontos assinalados, ponto 4 e ponto 6 na análise de EDS.

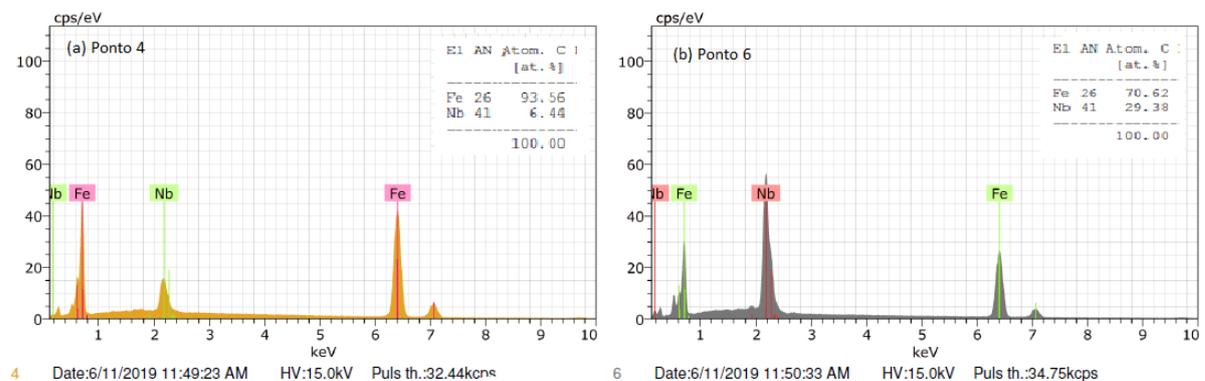
EDS
Unifei / IEM / LCE



Fonte: Autor

Nas Figuras 35-a e 35-b são apresentadas as composições encontradas nos pontos 4 e 6 respectivamente, na análise de EDS da amostra.

Figura 35 - Composições das fases encontradas no ponto 4 (a) e ponto 6 (b) exibidos na imagem de EDS (Figura 34)



Fonte: Autor

5.3. DENSIDADES A VERDE E ARQUIMEDES

Por questão de comparação foram medidas as densidades das amostras tratadas a 1000°C por 48h e as tratadas a 1200°C por 3 horas. Foram verificadas as densidades a verde, medidas logo após a moagem de alta energia e compactação das amostras, e as densidades após tratamento térmico, pelo método de Arquimedes. Os resultados obtidos estão expostos na tabela 6. Pode-se observar que os resultados de densidade a verde apresentados pelas amostras sem PCA e com hexano como PCA foram os mais baixos entre todos, 4429 kg/m³ e 4297 kg/m³ respectivamente. Além disso é importante observar que após o tratamento térmico o pior resultado apresentado na densidade por Arquimedes foi da amostra sem PCA, devido à maior granulometria obtida após a moagem, possuindo poros maiores que as outras amostras. Em contrapartida a amostra de metanol apresentou o maior valor de densidade por Arquimedes entre todas. Embora o valor de sua densidade a verde tenha um valor inferior do que a do ácido esteárico, após o tratamento estes valores se invertem, devido ao melhor ancoramento e difusão das partículas da amostra de metanol observado em seu maior valor de variação apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Densidades das amostras não tratadas e com tratamento térmico de 1000°C por 48 horas.

Densidades das amostras de Fe15Nb tratadas a 1000°C e não tratadas			
Amostras	Densidade a verde (kg/m ³)	Densidade por Arquimedes (kg/m ³)	Varição: A verde / Arquimedes
Sem PCA	4429	4839	410
Metanol	5019	5520	501
Hexano	4297	4919	621
Ác. Esteárico	5058	5410	352

Fonte: Autor

Já as amostras tratadas a 1200°C apresentaram resultados semelhantes para os PCA's, metanol e hexano. Observando-se a tabela 7, é possível notar que as duas amostras apresentaram densificações a verde muito próximas, de 4945 kg/m³ e 5006 kg/m³, respectivamente, mas após o tratamento as densidades por Arquimedes se distanciam um pouco uma da outra de um valor de 130 kg/m³, com o metanol apresentando um resultado de 5388 kg/m³, e evidenciando a melhor difusão das partículas ocorrida.

Tabela 7 - Densidades das amostras não tratadas e com tratamento térmico de 1200°C por 3 horas.

Densidades das amostras de Fe15Nb tratadas a 1200°C e não tratadas			
Amostras	Densidade a verde (kg/m ³)	Densidade por Arquimedes (kg/m ³)	Variação: A verde / Arquimedes
Metanol	4945	5388	443
Hexano	5006	5257	251

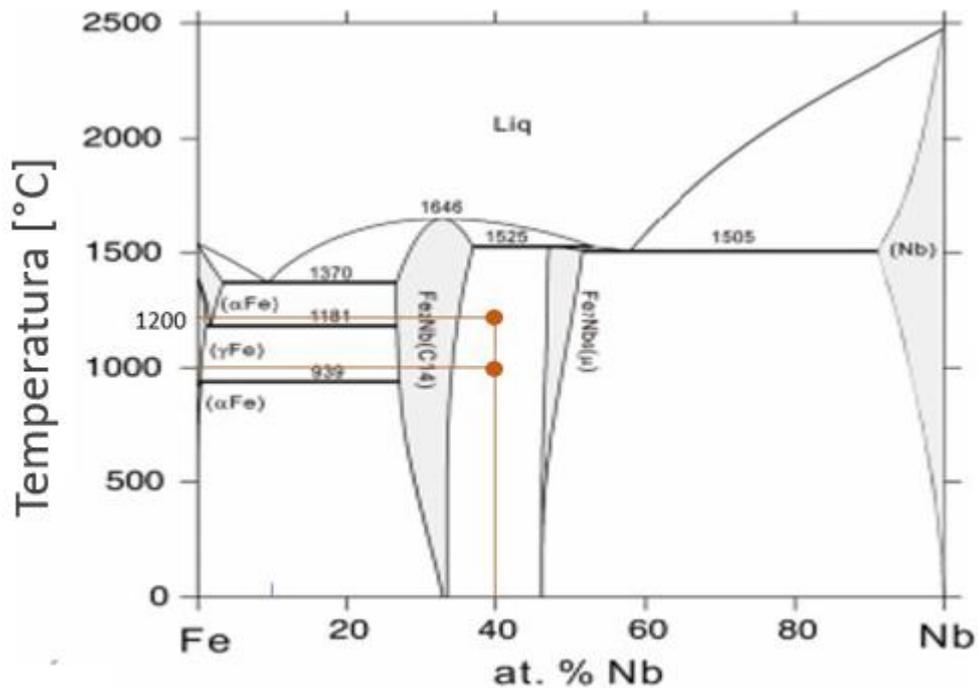
Fonte: Autor

Ainda com relação as tabelas 5 e 6 nota-se que após o tratamento térmico de 1200°C as amostras apresentaram menores variações do que as tratadas a 1000°C, isto possivelmente acontece pela diferença no tempo de tratamento térmico. Considerando o aumento de temperatura de 200°C, esperava-se atingir uma variação de densidade superior, devido a maior energia interna agregada ao sistema dentro do forno. Porém o tempo curto de exposição no tratamento térmico de 3 horas não possibilitou que a difusão ocorresse de maneira completa proporcionando uma maior densificação das amostras.

5.4. LIGA Fe40Nb

Na segunda etapa de resultados as análises foram feitas utilizando a liga Fe40% at. Nb. Nesta composição as duas fases esperadas após o processo são a fase Laves (Fe₂Nb) novamente e a fase μ (Fe₇Nb₆), as duas fases intermetálicas do sistema Fe-Nb. Observando os resultados da primeira composição estudada (Fe15Nb), optou-se pelos experimentos contendo as amostras moídas com metanol e hexano apenas e com tempos de moagem de 60 horas e 80 horas, devido à maior porcentagem de Nb contida na composição. O foco dos tratamentos térmicos foram as temperaturas de 1000°C por 48 horas e de 1200°C por 3 horas. O diagrama de fases da Figura 36 evidencia a região e as temperaturas analisadas para esta liga.

Figura 36 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb com a composição e temperaturas analisadas para a liga Fe40Nb.



Fonte: Adaptado de HE, 2017.

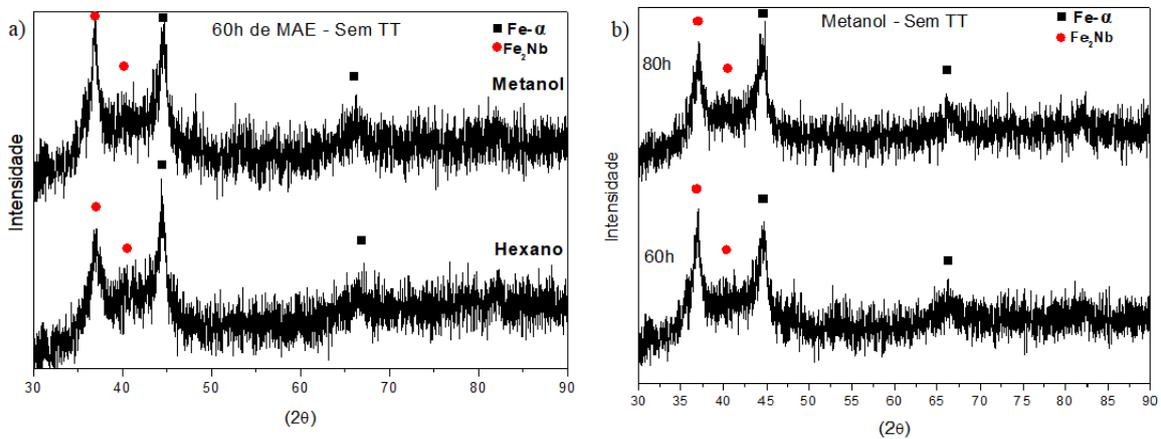
As composições das fases esperadas para esta região estudada foram calculadas pela Regra da alavanca e os resultados estão em torno de 54,5% da fase Laves e 45,5% da fase μ .

5.4.1. Moagem da liga Fe40Nb

5.4.1.1. Identificação das fases

Os resultados obtidos após a moagem desta segunda liga apresentam algumas divergências em relação à primeira liga. Pelos difratogramas apresentados na Figura 37-a fica visível o aparecimento de dois picos principais em todas as amostras analisadas. Estes picos são por volta de $2\theta = 44,6^\circ$ e $2\theta = 37,2^\circ$, que correspondem ao Fe- α e a fase Laves, respectivamente. Além disto, fica evidente que os picos formados nas amostras moídas com metanol possuem um pico de Laves maior do que nas amostras que utilizaram hexano. Os picos aparecem largos e não muito definidos, devido ao processo de moagem de alta energia e os relativos intervalos de solubilidade que estas fases apresentam (vide diagrama de fases da Figura 36). Analisando a Figura 37-b nota-se que os tempos de 60 e 80 horas de moagem não diferem tanto em termos de intensidade de picos, porém com 80 horas se obtém um pico mais alargado, como já esperado e discutido para liga Fe15Nb.

Figura 37 - Difratogramas comparativos da liga Fe40Nb - (a) MAE de 60h com metanol e Hexano e (b) Metanol moído por 60 e 80h.

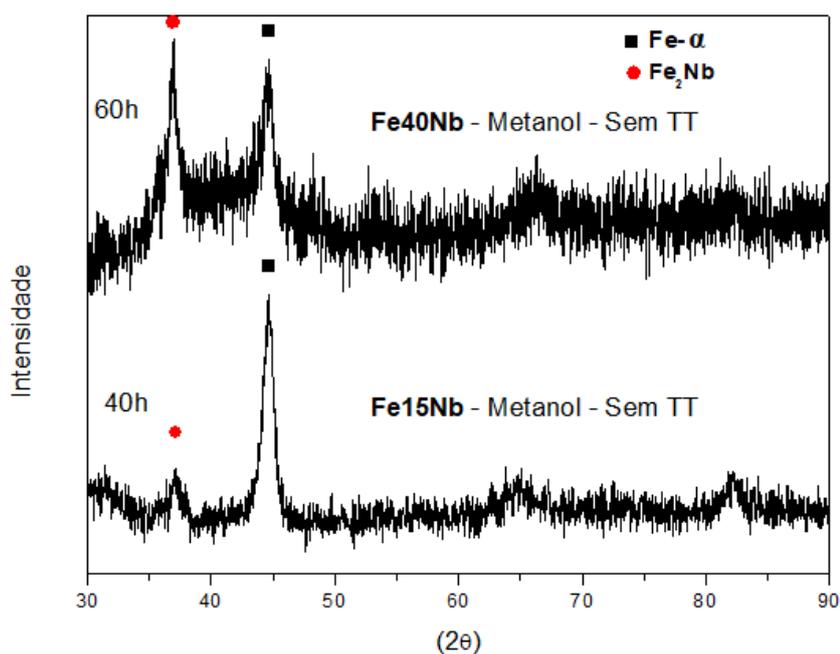


Fonte: Autor.

Observa-se ainda que entre os picos principais há uma região mais elevada nos difratogramas que coincidem também com outros picos da fase Laves.

Apesar das divergências de intensidade e largura apresentadas, os picos aparentes nestes difratogramas, Figura 37, são os mesmos apresentados pelas amostras da liga Fe15Nb, como pode ser observado na Figura 38, que apresenta os difratogramas da amostra de Fe15Nb moída por 40 horas com metanol em comparação com uma amostra da liga Fe40Nb moída por 60 horas com o mesmo PCA.

Figura 38 - Comparação dos picos das amostras da liga Fe15Nb e Fe40Nb sem tratamento térmico.



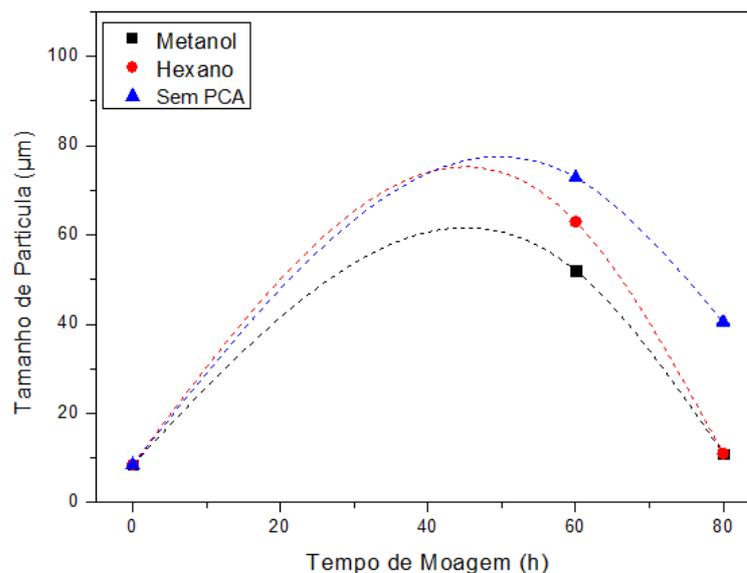
Fonte: Autor.

O fato da intensidade e do estreitamento do pico de Fe- α , observado na liga de Fe15Nb, serem maiores do que na liga Fe40Nb é devido à diferença de composições das duas ligas, tempos de moagem e o posicionamento de cada uma delas no diagrama de fases do sistema, visto que para a segunda liga (Fe40Nb), a quantidade de Fe no material é bem menor. É possível observar ainda, que o difratograma da segunda liga apresenta um ruído mais elevado no *background*, isto se deve a perda de cristalinidade da estrutura, tendendo a amorfização. Juntamente com a hipótese de se obter partículas nanocristalinas num sistema com longos tempos de MAE.

5.4.1.2. Granulometria e morfologia das partículas da liga Fe40Nb

Os pós desta liga submetidos à difração a laser logo após a moagem apresentaram uma grande diminuição relacionada aos tamanhos médios de grão ao final do processo de 80 horas de moagem, como pode ser observado no gráfico da Figura 39. Nota-se no gráfico que, com 60 horas de MAE, as 3 amostras ainda apresentam grandes tamanhos médios de partícula, entre 45 e 70 μm , porém não se pode levar esta constatação como assertiva, visto que há tendência de aglomeração das partículas durante o processo. O que se pode afirmar é que ao final do processo de 80 horas os tamanhos das partículas das amostras que utilizaram PCA's possuem valores em torno de 10 μm e a amostra moída sem PCA possui valores bem superiores, em torno de 40 μm .

Figura 39 - Evolução do tamanho médio de partículas das amostras em função dos tempos de moagem.



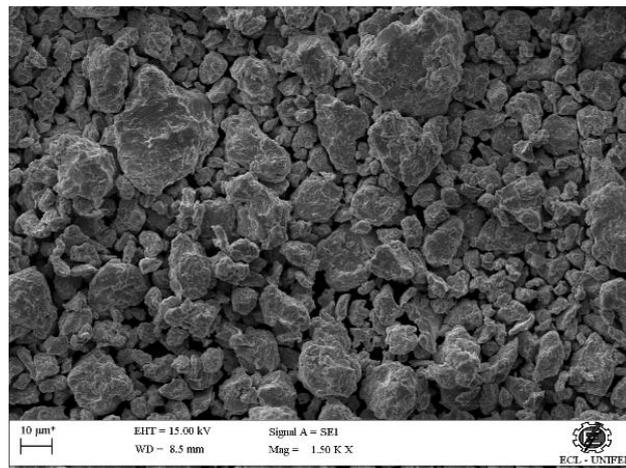
Fonte: Autor.

A difração a laser, isoladamente, não se mostrou uma técnica adequada na medição de tamanho médio de partículas, devido à aglomeração (não solucionada com o uso

de defloculantes). Por isto esta técnica somada às análises do MEV pode apresentar resultados mais precisos sobre o tamanho médio de partículas, assim como suas distribuições e aglomerados nas amostras.

A morfologia das amostras da liga Fe40Nb também apresentaram resultados similares aos obtidos para a liga Fe15Nb. Na Figura 40, observa-se um grande tamanho médio de partículas da amostra da liga sem PCA, moída por 60 horas.

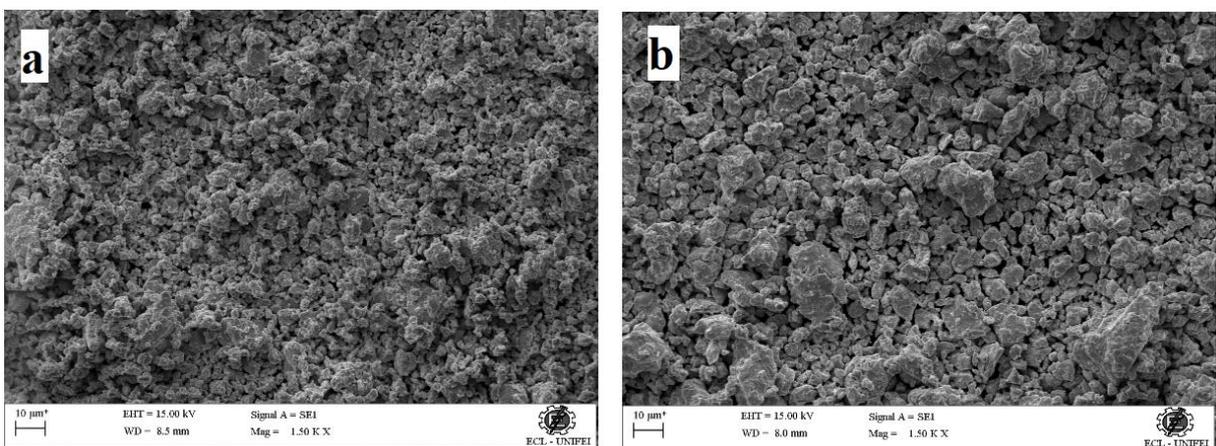
Figura 40 - Imagem da amostra sem PCA moída por 60 horas obtida em MEV com ampliação de 1500X.



Fonte: Autor.

Já na Figura 41-a e b, observa-se que os PCA's funcionaram de maneira eficiente na diminuição dos tamanhos de partículas, provendo uma distribuição mais homogênea destas partículas nas amostras de metanol e hexano do que a observada na amostra sem PCA, com 60 horas de moagem.

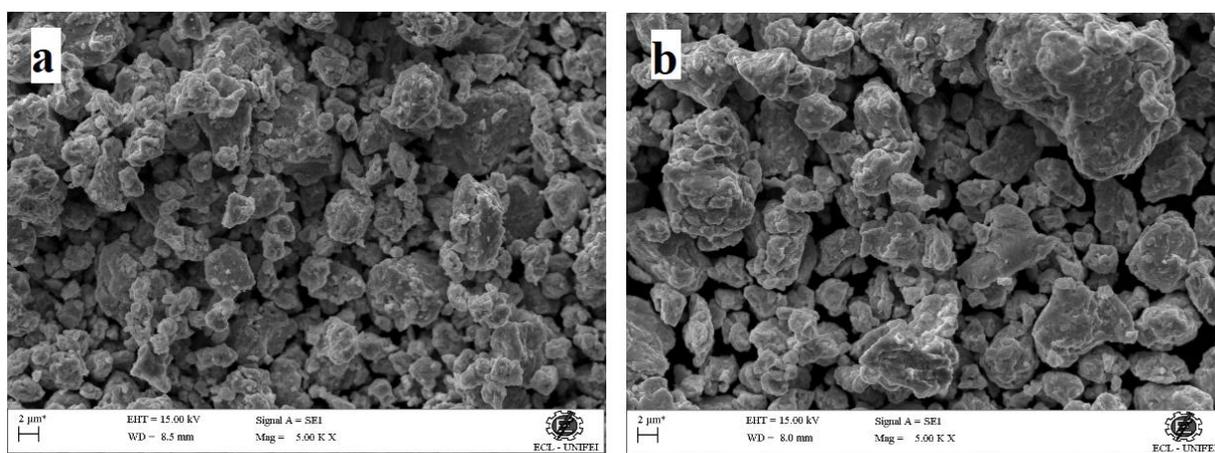
Figura 41 - Imagens das partículas obtidas em MEV com ampliação de 1500X para as amostras: (a) de metanol e (b) hexano, moídas por 60 horas.



Fonte: Autor.

Com relação às morfologias encontradas nestas duas amostras que utilizaram PCA's, pode-se observar que elas são bem semelhantes entre si e com relação à morfologia encontrada na liga Fe15Nb (todas irregulares), porém com maior quantidade de aglomerados, possivelmente por conter uma porcentagem maior de nióbio. A Figura 42 apresenta esta morfologia descrita para a amostra de metanol, Figura 42-a, e amostra de hexano, Figura 42-b, moídas por 60 horas, assim como o tamanho destas partículas, para o metanol e para o hexano, levando-se em conta agora esta pequena porção observada com 5000X de ampliação. Nota-se ainda que é mantida a geometria irregular das partículas, como observado também na primeira liga estudada.

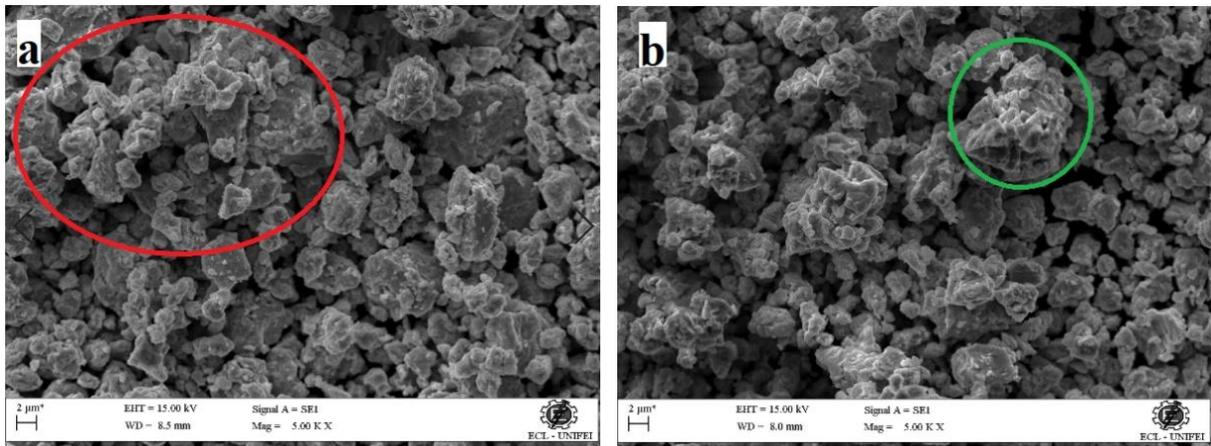
Figura 42 – Morfologia apresentada pelas amostras moídas com 60 horas: (a) amostra com metanol (b) amostra com hexano.



Fonte: Autor.

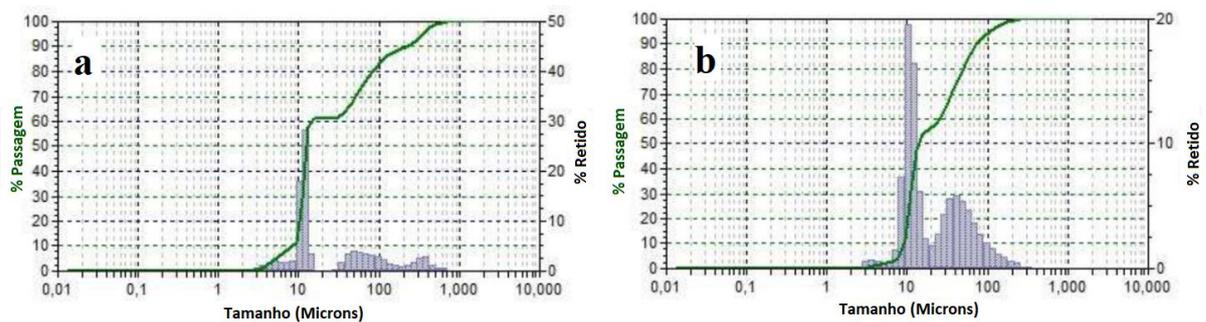
Fazendo-se uma comparação das morfologias entre as amostras desta liga com PCA metanol moídas com 60 horas e 80 horas, Figura 43, pode-se notar que 20 horas a mais na moagem não proporciona mudanças significativas nos tamanhos médios de partículas, porém as Figuras 43-a e b apresentam aglomerados de tamanhos diferentes, destacados nas cores vermelha e verde. O gráfico exibido na Figura 39 evidencia também que com 60 horas de MAE existem ainda muitos aglomerados nas amostras. Isto pode ser comprovado analisando-se a Figura 44 que apresenta as gaussianas exibidas nos dados obtidos na análise granulométrica destas amostras. Na Figura 44-a os picos apresentam-se de forma trimodal para as amostras moídas com 60 horas, enquanto na Figura 44-b, a amostra de 80 horas de moagem apresenta uma curva bimodal.

Figura 43 – Morfologias das amostras de metanol: (a) com 60 horas de MAE e (b) com 80 horas de MAE.



Fonte: Autor.

Figura 44 – Gaussianas extraídas da análise granulométrica das amostras de metanol: (a) com 60h de moagem e (b) 80h de moagem.



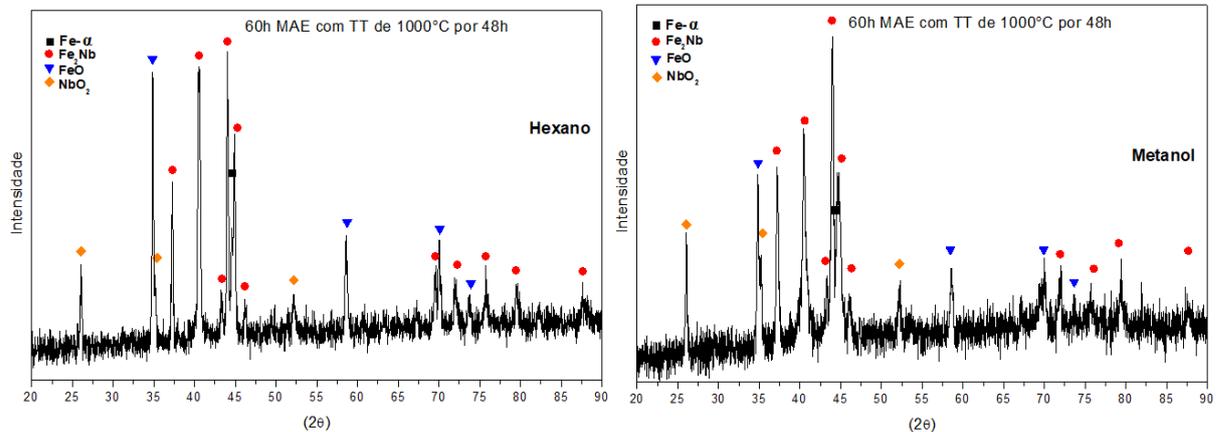
Fonte: Autor.

5.4.2. Tratamentos Térmicos da liga Fe40Nb

As amostras moídas desta segunda liga foram submetidas a um tratamento térmico de 1000°C por 48 horas. Conforme já citado anteriormente, esperava-se a formação da fase Laves e da fase μ nesta composição, com base no diagrama de fases. Porém os difratogramas apresentaram resultados diferentes. O que foi observado na difratometria de raios X foi uma formação acentuada da fase Laves, formações de óxidos, tanto de ferro quanto de nióbio, um resquício do Fe- α e nenhuma formação da fase μ esperada. Na Figura 45 observa-se estas fases formadas nas amostras que foram moídas por 60 horas com os dois tipos de PCA's. Nota-se que o hexano, mais uma vez, apresentou melhores resultados de formação das fases, especificamente da fase Laves, apresentando maior quantidade de picos desta fase e com mais intensidade e definição do que a outra amostra, e uma menor formação de óxidos, neste caso de

NbO_2 , o que comprova a hipótese citada para a primeira liga, de que o metanol, por conter oxigênio em sua cadeia estrutural, libera maior quantidade deste elemento durante todo o processo de tratamento térmico, propiciando assim a formação de mais óxidos nas amostras.

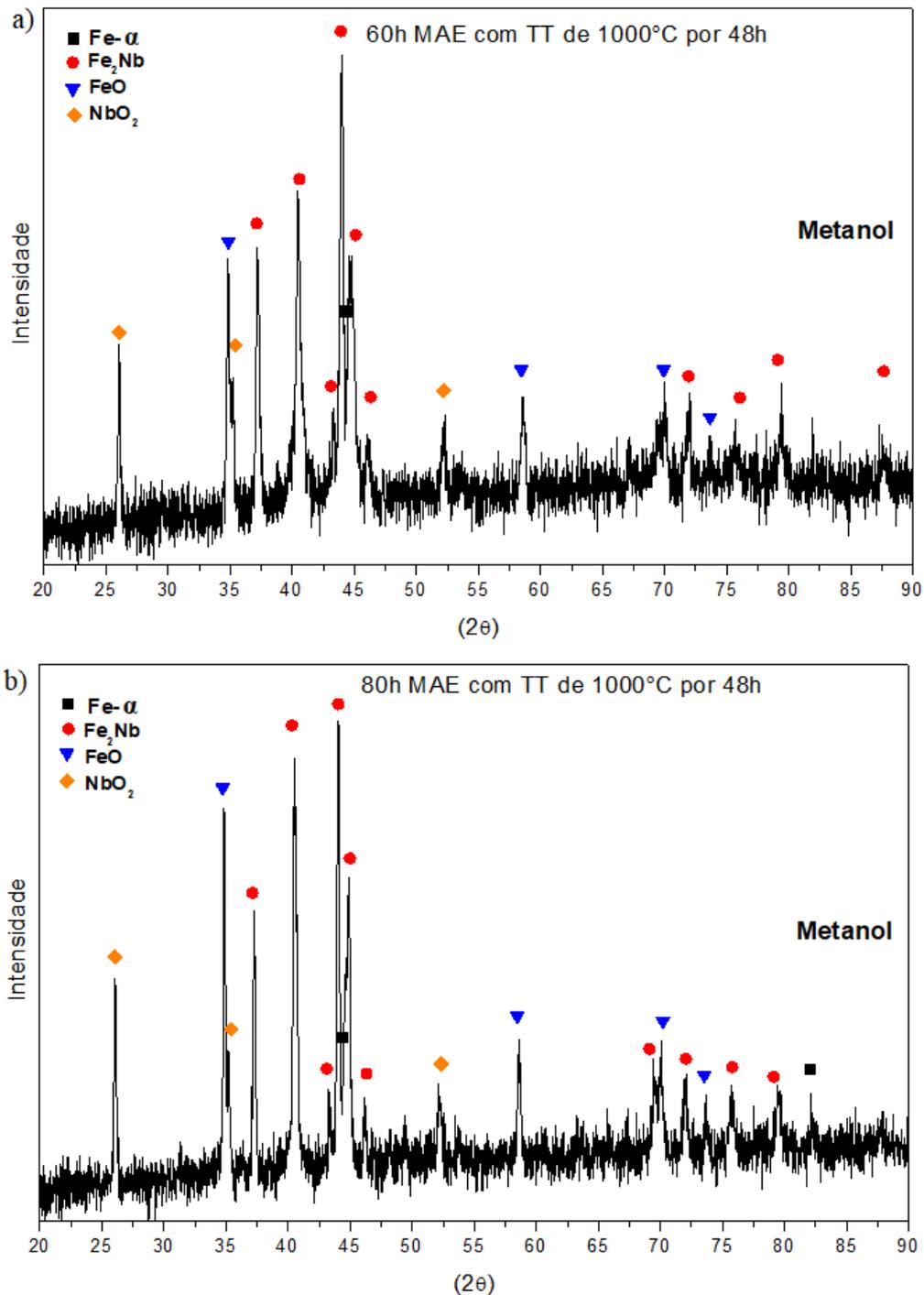
Figura 45 - Difratogramas das amostras de Fe40Nb tratadas a 1000 °C por 48 h.



Fonte: Autor.

As amostras com 80 horas de MAE desta composição também passaram por este tratamento e os resultados não apresentam tantas divergências. Considerando que com 20 horas a mais de moagem de alta energia se espera um sistema com mais energia interna, a tendência é que se formem fases mais bem definidas. Sendo assim, observa-se na Figura 46 a diferença entre a amostra de metanol moída com 60 horas, Figura 46-a, e 80 horas, Figura 46-b, tratadas da mesma maneira. Como esperado, a amostra moída com 80 horas apresentou uma formação maior da fase de Laves e de maneira mais definida nos picos, e o pico principal do Fe- α diminuiu por consequência disto. Há também um aumento da oxidação do material.

Figura 46 - Amostras tratadas a 1000°C por 48h - (a) 60h de MAE e (b) 80h de MAE.

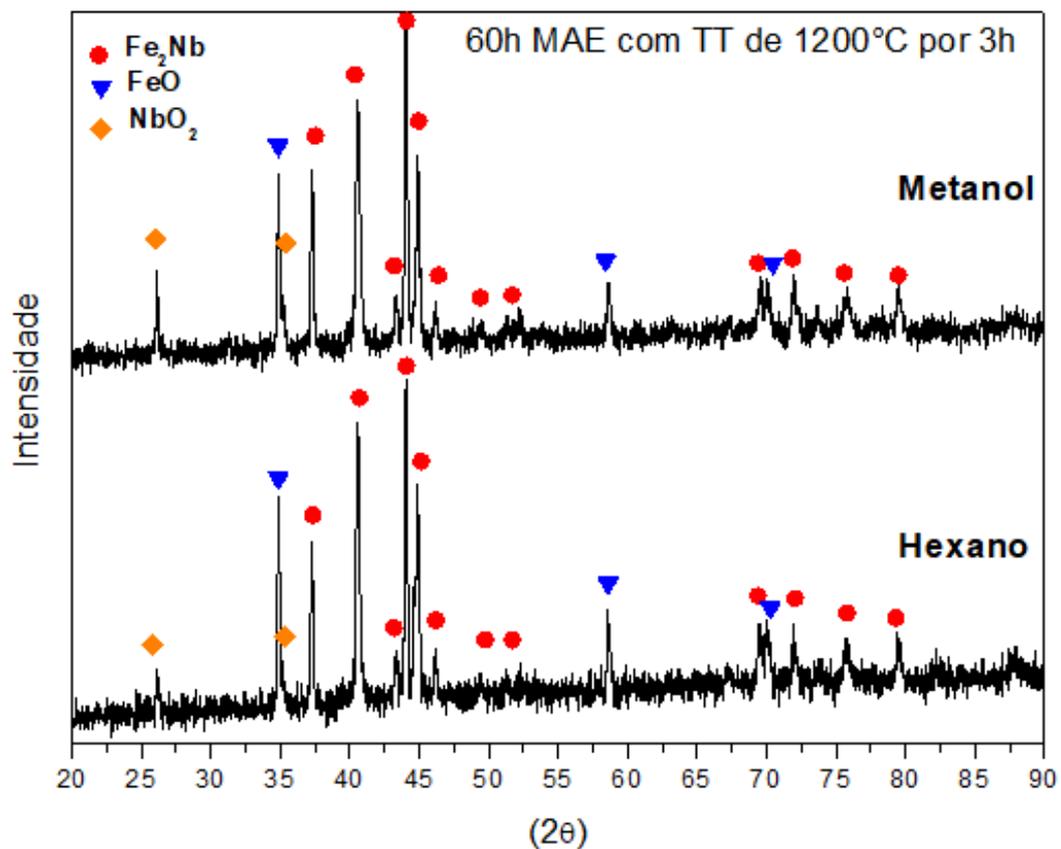


Fonte: Autor.

Como estabelecido nas análises da primeira liga, foi realizado um tratamento térmico com as amostras da liga Fe40Nb de 60 horas de MAE a 1200°C por apenas 3 horas, por questões de comparações e entendimento detalhado do processamento. As análises executadas comprovam as hipóteses levantadas anteriormente, de que, primeiramente, o aumento de 200°C na temperatura acima de 1000°C de tratamento térmico faz com que se reduza de forma abrupta

o tempo necessário para a formação das fases, e que o menor tempo de exposição na atmosfera de tratamento diminui a formação dos óxido, principalmente o óxido de Nb, presente nas amostras. As evidências das afirmações acima podem ser observadas nos difratogramas exibidos na Figura 47. Outro ponto interessante sobre os difratogramas da Figura 47 é que eles não apresentam nenhum pico de ferro, o que até então não havia acontecido.

Figura 47 - Amostras de metanol e hexano tratadas a 1200°C por 3h.



Fonte: Autor.

Como pode-se notar, nenhuma das amostras desta segunda liga estudada (Fe_{40}Nb) formou a fase μ (Fe_7Nb_6), que era esperada nesta composição. A hipótese da literatura mais provável para esta explicação é que, como houve uma formação de óxidos anormal no sistema durante o tratamento térmico, houve uma mudança brusca na estequiometria das fases formadas, pois o oxigênio consumiu boa parte dos elementos (Fe e Nb) necessários para a formação das fases dentro da estequiometria correta observada no diagrama de fases da liga. Com isso é possível que o deslocamento da liga Fe_{40}Nb tenha sido grande ao ponto de ultrapassar todo o limite de solubilidade da fase Laves observada no diagrama Fe-Nb. Esta mesma alteração ocorre também na primeira liga estudada, mas de forma menos acentuada.

6. CONCLUSÕES

- Na moagem pode-se constatar a formação das fases esperadas para a liga Fe15Nb nas primeiras horas da MAE, porém, houve a amorfização parcial ou total da fase Laves junto com a estrutura do material após o período de moagem de 40 horas. Já na segunda liga analisada, Fe40Nb, observou-se o aparecimento das fases Laves e Fe- α , com mais evidência e amorfização da estrutura mais lenta no processo em comparação a primeira liga.
- Nas ligas tratadas, foi possível identificar as fases em equilíbrio de maneira mais clara, principalmente nas amostras tratadas a 1000 °C e 1200 °C. Houve, nesta etapa do processo, a oxidação dos elementos Fe e Nb. Na liga Fe15Nb, o aparecimento dos óxidos, possivelmente deslocou a estequiometria das fases formadas. Este deslocamento ficou mais evidente na liga Fe40Nb, pois não ocorreu a formação da fase μ , esperada para esta composição, e houve ainda o aparecimento da fase Fe- α , a qual não deveria ocorrer.
- As morfologias apresentadas pelos PCA's metanol e hexano foram similares, revelando os melhores resultados na diminuição dos tamanhos médios de partículas e em suas geometrias. O ácido esteárico, apesar de ser eficiente em diminuir o tamanho de partícula, apresentou uma morfologia acicular, que não favorece o ancoramento das partículas na etapa de compactação e dificulta a difusão durante o tratamento térmico.

Pelos dados obtidos, verifica-se que as fases necessárias para formação das ligas foram encontradas na MAE e estabilizadas durante os tratamentos térmicos. Entretanto, na liga Fe40Nb, a fase μ não foi formada, pois o nióbio necessário para a formação da fase combinou-se com o oxigênio inerente ao processo, formando óxido de nióbio, ao invés de se ligar ao elemento ferro, e formar a fase μ .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM METALS HANDBOOKS. **Powder Metal Technologies and Applications**. Materials Park, Ohio: ASM International - v.7, 1998.

ASM HANDBOOK. **Powder Metal Technologies and Applications**”, Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998.

ASM METALS HANDBOOKS. **Properties and Selection: nonferrous alloys and special – purpose materials – v.2**, 1990.

AYDIN, B. J.; BRISCOE; OZHAN, N. Modeling of powder compaction: a review. **Materials Research Society Bulletin**, vol. 22, nº 12, pp. 45–51, 1997.

BRUCKMANN, Monica. Recursos Naturais e a Geopolítica da Integração Sul-Americana. In: Governança global e integração da América do Sul / organizadores: André Rego Viana, Pedro Silva Barros, André Bojikian Calixtre. – Brasília: Ipea, 2011.

CANAKCI, A.; VAROL, T.; OZSAHIN, S. **Analysis of The Effect of a New Process Control Agent Technique on The Mechanical Milling Process Using a Neural Network Model**: Measurement and modeling. *Measurement*, v. 46, n. 6, p. 1818–1827, 2013.

ÇANAKÇI, A.; VAROL T. "A novel method for the production of metal powders without conventional atomization process", **Journal of Cleaner Production**, pp.312-319, 2015.

DAMASCENO, E. C. **Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia**, Série Estudos e Documentos - CETEM/MCT, 2006.

DHANASEKARAN, S.; GNANAMOORTHY, R. Abrasive wear behavior of sintered steels prepared with MoS₂ addition. **Wear**, v. 262, n. 5-6, p. 617-623, 2007.

DINIZ, E. **Análise da influência do nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas da barra chata temperada e Revenida para aplicação em feixes de mola**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, 2005.

DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2012. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=2263> > acesso em 24 de novembro de 2018.

DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2015. Disponível em: < http://www.anm.gov.br/dnpm/informes/informe-mineral-2_2015.pdf > acesso em 24 de novembro de 2018.

DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2017. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-inal/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2016-metalicos>> acesso em 25 de novembro de 2018.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice** -. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science** -. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1994.

GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. **Mechanical Alloying**. p. 279–300, 1983.

GRONOSTAJSKI, J.; CHMURA, W.; GRONOSTAJSKI, Z. Phases created during diffusion bonding of aluminum and aluminum bronze chips. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. Vol. 19, Issue1, November 2006.

GUO, X.-Z.; YANG, H. **Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment**. Journal of Zhejiang University. Science, v. 5, n. 8, p. 950–5, 2004.

HE, C. **Thermodynamic Assessment of the Fe-Al-Nb System with Updated Fe-Nb Description**, June 2017, ASM International 2017.

HÖGANÄS; **Production of Sintered Components**. **Höganäs Handbook for Sintered Components**, v. 3, p 25 a 48, 2013.

IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. Materials and Process Design through Mechanochemical Routes. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, July 2000, Volume 8, Issue 3, pp 235–244.

KAYSSER, W. A. **Powder Metallurgy – an overview**. Editores: Jenkins, I., Wood, J. V., cap. 12 e 13. The Institute of Metals, Londres, 1991.

KLAR, E.; SAMAL, P. & ASM International. **Powder metallurgy stainless steels: Processing, microstructures, and properties**. Materials Park, Ohio: ASM International (2007).

MADAVALI, B. et al. **Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling**. Powder Technology, v. 256, p. 251–256, 2014a.

MADAVALI, B. et al. **Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling**. Powder Technology, v. 256, n. April, p. 205–235, 2014b.

MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. **Metallurgical Materials Transactions.**, 26A, p. 2437-44, 1995.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, Volume 43, 1998 - Issue 3.

NOURI, A. et al. **Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation**, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, 39:2, 81-108, 2004.

REED, J. S.; Walker W. J. Jr.; Verma, S. K. Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules. **Journal of American Ceramic Society**, v.82, 1999.

REZENDE, M. F.S. **Estudo de fases do sistema Fe-Co-Nb e correlações de suas propriedades estruturais e magnéticas**, Belo Horizonte - MG, UFMG, 1995.

SCHWARZKOPF, P.; GOETZEL, C. G.; STERN, G. **Powder Metallurgy: Its Physics And Production** Paperback – April 14, 2012.

SCHWARZ, R. B. Introduction to the view point set on: mechanical alloying. **Scripta Metallurgica.**, v. 34, n. 1, p. 1-4, 1996.

SEELIG, R. P. & WULFF, J. (1946). The pressing operation in the fabrication of articles by powder metallurgy. **Trans. AIME** 166, 492 a 505.

SHASHANKA, R. D. CHAIRA, D. **Optimization of milling parameters for the synthesis of nano-structured duplex and ferritic stainless-steel powders by high energy planetary milling**, Powder Technology 278 (2015) 35 – 45.

SILVEIRA, J. W. **Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econômico**, Rio de Janeiro, UFRJ, 2013.

SILVA, A.A.A.P. **Modelagem termodinâmica e experimentos críticos no sistema Al-Fe-Nb**. 2015. 168p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W.; **Nióbio**, Química Nova na Escola, v.35, p. 68-69, 2013.

SUK-JOONG L.KANG. **Sintering, Grain Growth, and Microstructure**. Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, n. ISBN 978-0-7506-6385-4., p. 9–18, 2005.

SURYANARAYANA, C., “Mechanical alloying and milling”, **Progress in Materials Science**, v. 46, pp. 01-184, 2001.

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. **Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni**. Revista Matéria, p. 88–95, 2010.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials. v. 34, 2003.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Michigan: The Institute of Materials, 1993, p.332.

TONGSRI, R.; YOTKAEW, T.; KRATAITONG, R.; WILA, P.; SIR-ON, A.; MUTHITAMONGKOL, P.; TOSANGTHUM, N. Characterization of Cu₆Sn₅ intermetallic 139 powders produced by water atomization and powder heat treatment. **Materials Characterization** 86 (2013) 167 – 176.

Vélez, G.Y.; Pérez Alcázar, G.A.; Zamora, L. E.; Tabares, J.A. **Structural and Magnetic Study of the Fe₂Nb Alloy Obtained by Mechanical Alloying and Sintering**. Springer, 2013.

VOSS, S.; PALM, M.; STEIN, F.; RAABE, D. Phase Equilibria in the Fe-Nb System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.32(2), p.97-104, 2011.

ZOZ, H.; ERNST, D.; MIZUTANI, T.; OKOUCHI, H. Shmoyer CMIOOs, semicontinuously Mechanical Alloying hi a production scale usmg cycle operation - Part I. **Advances on Powder Metallurgy.**, v. 2, p. 35-42, 1997.