

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

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES NO SISTEMA Al-Fe-Nb PELO PROCESSO
DE *MECHANICAL ALLOYING*

MARCELA SILVA LAMOGLIA

Itajubá, novembro de 2022

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

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES NO SISTEMA Al-Fe-Nb PELO PROCESSO
DE *MECHANICAL ALLOYING*

MARCELA SILVA LAMOGLIA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto, Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Itajubá, novembro de 2022

Dedico este trabalho à memória de meu vovô
Carlinhos, pelo exemplo de sabedoria, respeito e
educação. Por todos os nossos queridos momentos
repletos de carinho, gargalhadas, acolhimento e
aconchego. E por todos os belos ensinamentos,
imenso amor e carinho oferecidos.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Dete e Douglas, ao meu amado irmão Heber, por confiarem em mim, por toda ajuda e apoio.

Ao Prof. Dr. Antonio por todo apoio e conhecimento oferecidos, disposição a ensinar e confiança no meu trabalho.

Ao meu companheiro de vida, Guilherme, por todo carinho, pela cumplicidade, por sempre me incentivar e acreditar no meu potencial, e pelo apoio essencial para a finalização deste trabalho.

Aos meus colegas de pesquisa, que me ajudaram com conselhos e amizade de sempre.

Aos técnicos Marcos, Claudemiro e Jonas e aos alunos de IC, Lucas e Jonas, por todo o entusiasmo, ajuda, e dedicação durante a fase experimental.

Aos professores Geovani, Silmara, Sebastião e ao incrível professor Genésio, por todos os excelentes conselhos.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL), ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por permitir a utilização de seus equipamentos, e especialmente ao colega Ângelo por realizar algumas análises para o desenvolvimento deste projeto.

A empresa Höganäs, por fornecer matéria-prima e incentivar a pesquisa no país.

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.

Ao professor José Marcos Sasaki, titular do departamento de física da Universidade Federal do Ceará, que contribuiu com todo seu vasto e rico conhecimento na área de difratometria de raios X, me ajudando de prontidão, durante a pandemia, de forma remota.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

“Quando a gente ensina, a gente continua a viver na pessoa que foi ensinada!”

Rubem Alves.

RESUMO

O conhecimento das fases de equilíbrio do sistema Al-Fe-Nb, e o entendimento de suas microestruturas, são importantes para o desenvolvimento de diversas famílias de ligas, como as superligas à base de nióbio para aplicações a altas temperaturas, as ligas de metais leves empregadas principalmente em carrocerias de automóveis e aços com adições de alumínio, as quais requerem materiais com baixa densidade e alta resistência a corrosão para aplicações aeroespaciais e aeronáuticas. Entretanto, os processos de fusão a arco e indução, utilizados comumente para fabricação dessas ligas apresentam algumas restrições, como por exemplo, as elevadas temperaturas e longos tempos de processo, altas pressões de vapor que geram significativas perdas de massa por evaporação, assim como diferenças significativas entre as temperaturas de fusão dos elementos e a impossibilidade de se obter materiais em escala nanométrica. Portanto, o processo de *Mechanical Alloying* (MA) torna-se uma alternativa viável, que permite sintetizar diferentes tipos de fases, como soluções sólidas supersaturadas, e fases intermetálicas, a partir dos pós elementares, numa reação em estado sólido, em um moinho de bolas de alta energia, que propicia tempos mais curtos de processo quando comparados aos convencionais para obtenção de fases em ligas com materiais refratários. E conseqüentemente, os tratamentos térmicos (TT) subsequentes a MA, para formação e/ou estabilização de fases, em temperaturas bem menores aos empregados a estabilização de fases após fusão. Com isso, é possível viabilizar o estudo do equilíbrio de fases em regiões pouco ou ainda não exploradas do diagrama, como a região rica em Nb, em temperaturas abaixo de 1000 °C. Baseado nessa premissa, nesse estudo, foram produzidas amostras nos sistemas binários Fe-Nb e Nb-Al em composições estabelecidas nos campos bifásicos e no sistema ternário Al-Fe-Nb em regiões de alta concentração de Nb com composições que apresentam seções isotérmicas com equilíbrio de três fases distintas. Nos experimentos iniciais, para definição dos parâmetros de *Mechanical Alloying*, utilizou-se pós elementares de Al (min. 99,9%), Fe (min. 99,8%) e Nb (min. 99,8%), com três diferentes agentes controladores de processo (Metanol, Hexano e Ácido Esteárico), em quatro diferentes tempos de moagem (20, 40, 60 e 80 horas). A MA foi realizada em um moinho planetário de alta energia, com atmosfera inerte de gás argônio, a uma rotação de 350 rpm. Foram analisadas as morfologias dos pós, a distribuição de tamanho de partícula, a formação de fase, as reduções do tamanho de cristalito e os parâmetros de rede. Após realizada as definições dos parâmetros de processo, aplicou-se as para todas as composições estudadas. Os tratamentos térmicos após MA, foram realizados nas temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 48 horas. Analizou-se à morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura modo Elétrons Secundários (MEV/ES). E identificou-se as fases por difratometria de raios X, assim como a fração volumétrica das fases por refinamento Rietveld. Obteve-se a formação de fases em alguns sistemas a partir da MA, como para a amostra Nb-60Al (%at.), que apresentou 33,0 %v. da fase NbAl₃ na condição moída e 40,3% v. após TT a 1000 °C. Já para o sistema ternário, na amostra Nb-55Al-5Fe (%at.) foi possível alcançar o equilíbrio de fases esperado para sua seção isotérmica. Ademais, foi possível observar que em todos estudos, fases intermetálicas foram obtidas, como exemplos, a Laves (Fe₂Nb) a partir do TT a 600 °C para composição Fe-15Nb (%at.), as fases Nb₂Al e Nb₃Al para TT a 800 °C na composição Nb-23Al (%at.), e as fases Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃ após TT a 600 °C para composição Nb-17Al-3Fe (%at.).

PALAVRAS-CHAVE: *Mechanical Alloying*. Sistema Al-Fe-Nb. Equilíbrio de fases. Baixas temperaturas de tratamento térmico.

ABSTRACT

The knowledge regarding balance phases of Al-Fe-Nb system, and the understanding of its microstructures, are important for development of several families of alloys, such as niobium-based super-alloys for use in high temperatures, light metal alloys used mainly in vehicles bolide, and aluminum added steels, which request low density and high-resistance to corrosion materials, used in aerospace and aeronautic applications. Although, arc fusion and induction processes commonly used for manufacturing of these alloys present some restrictions, such as high temperatures, lengthy times of process, high steam pressure that cause severe mass loss by evaporation, significant fusion temperatures of elements and the impossibility to obtain materials in nanometric scale. Thus, the Mechanical Alloying (MA) process becomes a viable alternative, which allows to synthesize different phase types, as well as supersaturated solid solutions, and intermetallic phases, from elementary powders, in a solid state reaction, into high-energy ball milling that offers shorter process time when compared to conventional methods for obtaining of phases in alloys with refractory materials. Consequently, heat treatments subsequent to MA for phase formation and/or stabilization, in significant lower temperatures than those used for phase stabilization after fusion are reached. Thereby, it is possible to makes viable the study of phase balance in regions yet or few explored in diagram, such as Nb rich region, in temperatures under 1000 °C. Based on this premise, in this study there were produced samples in Fe-Nb and Nb-Al samples, with compositions that present isothermal sections with balance of three distinctive phases. In initial experiments, in order to define Mechanical Alloying parameters, powders of Al (min. 99.9%), Fe (min. 99.8%) and Nb (min. 99.8%) were used, with three different process control agents (methanol, hexane and stearic acid), under four milling times (20, 40, 60 and 80 hours). The MA was conducted in a high-energy planetary mill, under inert atmosphere of argon gas, in a rotation of 350 rpm. The analysis focused on powder morphology, distribution of particle size, phase formation, reductions of crystallite sizes and lattice parameter. After set the process parameters, these were applied to all studied compositions. Heat treatment after MA were developed for 600 °C, 800 °C and 1000 °C temperatures for 48 hours. The morphology analysis was made with Scanning Electron Microscopy, in Secondary Electron mode (SEM/SE). The phases were obtained by X-ray diffractometry, and phase volumetric fractions by Rietveld refining. Phase formation was reached in some systems just after MA, such as for Nb-60Al (%at.) alloy, which presented 33.0 %v. of NbAl₃ phase for milled condition, and 40.3 %v. after heat treatment at 1000 °C. For ternary system, in Nb-55Al-5Fe (%at.) sample, it was possible to reach the expected phase balance for its isothermal section. Furthermore, it was possible to observe that for all studies, intermetallic phases were obtained, e.g. Laves from heat treatment at 600 °C for Fe-15Nb (%at.) composition, the phases Nb₂Al and Nb₃Al in heat treatment at 800 °C for Nb-23Al (%at.) composition, and phases Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃ after heat treatment at 600 °C for Nb-17Al-3Fe (%at.) composition.

Keywords: Mechanical Alloying. Fe-Al-Nb Systems. Phases equilibrium. Low temperatures heat tretment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações esquemáticas das possíveis morfologias para pós metálicos de acordo com German (1994).....	22
Figura 2 - Desenho representando o princípio simplificado de funcionamento de um moinho planetário para o processo de <i>Mechanical Alloying</i>	24
Figura 3 - Representação do processo de mistura dos pós durante as colisões com as esferas em um processo de MA (a) pós com diferentes formas e tamanhos, (b) morfologia das partículas muda com o aumento do tempo de MA e começa a ocorrer a soldagem a frio, (c) ao se processeguir a MA começa a fratura das partículas e (d) homogeneidade do pó, com morfologia mais arredondada.....	25
Figura 4 - Parâmetros de processo que influenciam o processo de <i>Mechanical Alloying</i>	27
Figura 5 - Representação esquemática da função do PCA no processo de MA.....	32
Figura 6 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Vogel & Ergang (1938) adaptado de Villars, Okamoto e Cenzual (2006)	33
Figura 7 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Bejarano et al. (1993) adaptado de Villars, Okamoto e Cenzual (2006)	34
Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb publicados por Liu <i>et al.</i> (2012) calculado com parâmetros otimizados por Voss et al. (2011)	36
Figura 9 - Entalpia de formação das fases do sistema Fe-Nb a 25 °C calculados com os parâmetros otimizados por Liu <i>et al.</i> (2012) juntamente com medições por DRC e DFT.....	38
Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al proposto por Jorda, Flükiger e Muller (1980)	44
Figura 11 - Comparação do diagrama de fases Nb-Al calculado por He, Stein e Palm (2015) (linha contínua), e Witusiewicz et al. (2008) (linha tracejada)	46
Figura 12 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al calculado com os parâmetros otimizados por Silva (2015)	46
Figura 13 - Entalpia de formação das fases do sistema Nb-Al a 25 °C calculados com os parâmetros otimizados por Witusiewicz et al. (2008) e demais valores medidos DRC.....	48
Figura 14 - Energia livre de Gibbs em função da composição para solução sólida, composto intermetálico e fase amorfa para o sistema Nb-Al	59
Figura 15 - Representação esquemática da evolução da fase e interface no sistema Nb-Al durante MA.....	63

Figura 16 - Proposta para o diagrama de fases do sistema Al-Fe calculada por Sundman <i>et al.</i> (2009)	64
Figura 17 - Seção isotérmica a 1000 °C proposta para o sistema Al-Fe-Nb por Raman (1966)	66
Figura 18 - Seção isotérmica a 800 °C proposta para o sistema Al-Fe-Nb por Burnashova, Ryabov e Markiv (1970)	67
Figura 19 - Seção isotérmica a 1000 °C e projeção liquidus proposta para o sistema Al-Fe-Nb por Bejarano <i>et al.</i> (1993).....	68
Figura 20 - Projeção <i>liquidus</i> calculada para o sistema Al-Fe-Nb juntamente com dados experimentais de Stein <i>et al.</i> (2015)	69
Figura 21 - Seção isotérmica calculada a (a) 1000 °C, (b) 1150 °C e (c) 1300 °C do sistema Al-Fe-Nb em comparação com dados experimentais por Palm (2009) e Stein <i>et al.</i> (2015).....	70
Figura 22 - (a) Equilíbrio de fases determinado experimentalmente a 1450 °C, incluindo dados para os sistemas de fronteira binários retirados de He, Stein e Palm (2015) e He, Qin e Stein (2017) e (b) seção isotérmica a 1450 °C	72
Figura 23 - Projeção <i>liquidus</i> da região rica em Nb do sistema ternário Al-Fe-Nb realizado por Stein & Philips (2018).....	72
Figura 24 - Fluxograma com as etapas de caracterização realizadas aos pós elementares	73
Figura 25 - Fluxograma dos processos realizados na amostra de composição Fe-15Nb (%at.)	74
Figura 26 - Fluxograma de todas as etapas realizadas para todas as amostras desse estudo....	75
Figura 27 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb destacando as regiões estudadas nas composições L1 (Fe-15Nb %at.), L2 (Fe-40Nb %at.) e L3 (Fe-75Nb %at.)	76
Figura 28 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al destacando as regiões estudadas nas composições A1 (Nb-12Al %at.), A2 (Nb-23Al %at.) e A3 (Nb-60Al %at.).....	76
Figura 29 - Diagrama de fases do sistema Al-Fe-Nb destacando as regiões estudadas nas composições TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), TL4 (Nb-5Al-15Fe %at.), TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.) e TL7 (Nb-30Al-21Fe %at.).....	77
Figura 30 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas das amostras de pós elementares de (a) micrografia do pó de alumínio, (b) distribuição granulométrica do pó de alumínio, (c) micrografia do pó de ferro, (d) distribuição granulométrica do pó de ferro, (e) micrografia do pó de nióbio e (f) distribuição granulométrica do pó de nióbio.....	83
Figura 31 - Difratoograma dos pós elementares de alumínio (Al), ferro (Fe) e nióbio (Nb)	84
Figura 32 - Variação do tamanho médio de partículas dos pós em função do tempo de MA..	85

Figura 33 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria a laser) das amostras de Fe-15Nb (%at.) preparadas por MA de 80 horas nas condições (a) micrografia da amostra sem o uso do PCA, (b) distribuição granulométrica da amostra sem o uso do PCA, (c) micrografia da amostra com PCA metanol, (d) distribuição granulométrica da amostra com PCA metanol, (e) micrografia da amostra com PCA hexano, (f) distribuição granulométrica da amostra com PCA hexano, (g) micrografia da amostra com PCA ácido esteárico, e (h) distribuição granulométrica da amostra com PCA ácido esteárico	88
Figura 34 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. sem adição de PCA após diferentes tempos de MA	91
Figura 35 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. sem PCA (referência).....	91
Figura 36 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA metanol, após diferentes tempos de MA.....	92
Figura 37 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA metanol	93
Figura 38 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA hexano, após diferentes tempos de MA.....	94
Figura 39 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA hexano.....	94
Figura 40 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA ácido esteárico, após diferentes tempos de MA	95
Figura 41 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA ácido esteárico	96
Figura 42 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Fe-Nb preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra L1 (Fe-15Nb %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra L1 (Fe-15Nb %at.), (c) micrografia da amostra L2 (Fe-40Nb %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra L2 (Fe-40Nb %at.), (e) micrografia da amostra L3 (Fe-75Nb %at.), e (f) distribuição granulométrica da amostra L3 (Fe-75Nb %at.)	99
Figura 43 - Difratoograma da amostra L1 (Fe-15Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	102
Figura 44 - Difratoograma da amostra L2 (Fe-40Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamento Térmico de 1000 °C.....	104

Figura 45 - Difratoograma da amostra L3 (Fe-75Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamento Térmico de 1000 °C.....	105
Figura 46 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Nb-Al preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra A1 (Nb-12Al %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra A1 (Nb-12Al %at.), (c) micrografia da amostra A2 (Nb-23Al %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra A2 (Nb-23Al %at.), (e) micrografia da amostra A3 (Nb-60Al %at.), e (f) distribuição granulométrica da amostra A3 (Nb-60Al %at.).....	108
Figura 47 - Difratoograma da amostra A1 (Nb-12Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	112
Figura 48 - Difratoograma da amostra A2 (Nb-23Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	114
Figura 49 - Difratoograma da amostra A3 (Nb-60Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	116
Figura 50 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Nb-Al preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), (c) micrografia da amostra TL4 (Nb-15Al-15Fe %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra TL4 (Nb-15Al-15Fe %at.), (e) micrografia da amostra TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.), (f) distribuição granulométrica da amostra TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.), (g) micrografia da amostra TL5 (Nb-30Al-21Fe %at.), e (h) distribuição granulométrica da amostra TL7 (Nb-30Al-21Fe %at.).....	118
Figura 51 - Difratoograma da amostra TL3 (55Al5Fe40Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	121
Figura 52 - Difratoograma da amostra TL4 (15Al15Fe70Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	123
Figura 53 - Difratoograma da amostra TL5 (17Al3Fe80Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	125
Figura 54 - Difratoograma da amostra TL7 (30Al21Fe49Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os processos de fabricação dos pós	22
Tabela 2 - Dados experimentais para produção do diagrama de fases Fe-Nb por Bejanaro	34
Tabela 3 - Dados experimentais para produção do diagrama de fases Fe-Nb por Voss <i>et al.</i> .	35
Tabela 4 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Fe-Nb	37
Tabela 5 - Entalpia de formação das fases estáveis sistema binário Fe-Nb	39
Tabela 6 - Parâmetros utilizados pelo processo de <i>Mechanical Alloying</i> para produção de ligas do sistema Fe-Nb.....	40
Tabela 7 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Nb-Al	47
Tabela 8 - Entalpia de formação das fases estáveis sistema binário Nb-Al	48
Tabela 9 - Parâmetros utilizados pelo processo de <i>Mechanical Alloying</i> para confecção de ligas do sistema Nb-Al.....	50
Tabela 10 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Al-Fe	65
Tabela 11 – Nomenclatura, composições das ligas estudadas nesse trabalho e porcentagem das fases em equilíbrio a 1000 °C por fusão (processo referência).....	75
Tabela 12 - Parâmetros usados na moagem para as amostras de Fe-15Nb (% at.)	78
Tabela 13 - Propriedades físicas e quantidade utilizada de PCAs.....	78
Tabela 14 - Porcentagem de distribuição dos tamanhos de partícula e tamanho médio em μm dos pós elementares de Al, Fe e Nb.....	83
Tabela 15 - Valores do parâmetro de rede do "BdEC" através do ICSD dos pós elementares de Al_{ss} , Nb_{ss} e $\text{Fe-}\alpha_{\text{ss}}$ reportados na literatura e obtidos a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas dos pós elementares.....	84
Tabela 16 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras e seus respectivos tamanhos médios em μm	89
Tabela 17 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras trabalhadas no sistema Fe-Nb e seu respectivo tamanho médio	100
Tabela 18 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do "BdEC" através do ICSD das fases encontradas nas amostras L1, L2 e L3.....	101
Tabela 19 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	102

Tabela 20 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra L1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	103
Tabela 21 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	104
Tabela 22 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra L2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	104
Tabela 23 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L3, para a condição Moída (por 80 h) analisadas por refinamento Rietveld.....	105
Tabela 24 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å), obtidos para as fases encontradas na amostra L3, para condição Moída (por 80 h) analisadas por refinamento Rietveld	106
Tabela 25 - Tabela com os valores obtidos pela análise semiquantitativa de EDS/MEV para amostra L3 tratada a 1000 °C	106
Tabela 26 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 h para todas as amostras	109
Tabela 27 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do "BdEC" através do ICSD das fases encontradas nas amostras A1, A2 e A3	109
Tabela 28 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	112
Tabela 29 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	112
Tabela 30 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	114
Tabela 31 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	115

Tabela 32 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	116
Tabela 33 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) e analisadas por refinamento Rietveld.....	117
Tabela 34 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras	119
Tabela 35 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do ICSD das fases encontradas nas amostras TL3, TL4, TL5 e TL7	120
Tabela 36 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	121
Tabela 37 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	121
Tabela 38 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL4, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	123
Tabela 39 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL4, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	123
Tabela 40 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL5, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	125
Tabela 41 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL5, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	125
Tabela 42 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL7, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	127
Tabela 43 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL7, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%at.: Porcentagem atômica

%V.: Fração volumétrica

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

CCC: Cúbica de Corpo Centrado

CFC: Cúbica de face centrada

DRX: Difractometria de Raios X

DTA: *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)

EDS: *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectrometria por Energia de Dispersão)

HDH: Hidrogenação-desidrogenação-hidrogrenação

LPCM: Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais

MA: *Mechanical Alloying*

MAE: Moagem de alta energia

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MM: *Mechanical Milling*

MP: Metalurgia do Pó

PCA: Agente Controlador de Processo

Rpm: Rotação por minuto

SFS: Sinterização fase sólida

TT: Tratamento Térmico

WDS: *Wavelength Dispersive Spectrometers* (Espectroscopia por Comprimento de Onda)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1.	JUSTIFICATIVA.....	18
1.2.	OBJETIVOS.....	18
1.2.1.	Objetivo Geral	18
1.2.2.	Objetivos Específicos.....	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1.	PRINCIPAIS TÉCNICAS DA METALURGIA DO PÓ.....	20
2.1.1.	Morfologia das partículas	21
2.2.	O PROCESSO DE MECHANICAL ALLOYING	22
2.2.1.	Cinética de Reação no Processo de <i>Mechanical Alloying</i>.....	25
2.2.2.	Variáveis do Processo de <i>Mechanical Alloying</i>	27
2.2.2.1.	Agentes Controladores de Processo (PCA).....	30
2.3.	SISTEMA BINÁRIO Fe-Nb	33
2.3.1.	Informações cristalográficas e entalpias de formação	37
2.3.2.	Utilização da MA para o estudo do sistema Fe-Nb	39
2.4.	SISTEMA BINÁRIO Nb-Al.....	43
2.4.1.	Informações cristalográficas e entalpias de formação para as fases estáveis do sistema Nb-Al.....	47
2.5.	SISTEMA BINÁRIO Al-Fe.....	64
2.6.	SISTEMA TERNÁRIO Al-Fe-Nb	66
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.1.	MATERIAIS	73
3.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	79
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS ELEMENTARES	82

4.2.	ANÁLISES DAS INFLUÊNCIAS DE DIFERENTES PCAs E TEMPOS DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DOS PARAMETROS DE <i>MECHANICAL ALLOYING</i> ..	85
4.3.	ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES NO SISTEMA BINÁRIO Fe-Nb.....	98
4.3.1.	Granulometria por difração a laser e Morfologia das partículas após MA.....	98
4.4.	ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES NO SISTEMA BINÁRIO Nb-Al.....	107
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO.....	117
4.5.1.	Granulometria por difração a laser e Morfologia das partículas	117
4.5.2.	Análise da formação de fases após MA e Tratamentos Térmicos	119
5.	CONCLUSÕES	128
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento das fases de interesse do sistema Al-Fe-Nb é necessário para o entendimento da microestrutura e para a escolha do processo de fabricação de diversas famílias de ligas, sendo essas utilizadas atualmente em indústrias siderúrgicas, ligas de metais leves, e superligas à base de nióbio (Nb), as quais apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas. Neste último caso, com grande interesse em indústrias nas áreas de energia, química e petróleo, onde são requeridos materiais com baixa densidade e altas resistências ao desgaste e à corrosão (STEIN; PHILIPS, 2018).

Os compostos do sistema Al-Fe-Nb podem apresentar tenacidades mais elevadas quando comparados com algumas cerâmicas, também podem ser empregados como matrizes em vários materiais nanocompósitos, substituindo os compostos intermetálicos de NiAl, NiTi, FeAl e Fe₃Al e tendo sua relevante atuação como supercondutores (NAGHIHA *et al.*, 2017).

O composto intermetálico Nb₃Al possui propriedades como alto módulo de elasticidade e excelente desempenho como supercondutor, sendo apontado como um dos mais promissores para o desenvolvimento de supercondutores com aplicações em elevados campos magnéticos, sob condições extremas de esforços mecânicos e corrosivos (Wang *et al.*, 2010). Portanto, esse material pode ser utilizado em reatores, dispositivos de fusão nuclear e ímãs supermagnéticos. Supercondutores de Nb₃Al estabilizados com cobre já são desenvolvidos por meio do método *jelly-roll*, além de vários condutores de cabo em conduíte (*cable-in-conduit-CIC*) que comprovam a aplicabilidade desse material em bobinas de grande escala e/ou elevadas correntes (YAMADA *et al.*, 1999).

Classicamente, as ligas à base de metal refratário/reactivo, tais como Nb, Ta, W e Ti, são produzidas por fusão a arco ou por indução, em equipamentos com atmosfera protetiva (Ar), seguidos de tratamentos térmicos. Contudo, há restrições devido às elevadas temperaturas desses processos, bem como às diferenças de temperaturas de fusão entre os elementos (como por exemplo Al e Nb), o elevado peso atômico dos elementos refratários, e os longos tempos de tratamento térmico para sua obtenção (REIP; SAUTHOFL, 1993).

Sobretudo em razão das altas pressões de vapor dos elementos de liga, esses processos convencionais podem levar a perdas significativas de massa por evaporação, fazendo com que, muitas vezes, se tornem inviáveis. Além disso, a formação de compostos intermetálicos com grãos em escala nanométrica é impossível pelos métodos convencionais (PENG; SURYANARAYANA; FROES, 1996; SURYANARAYANA, 2018, 2022).

Assim, há uma escassez de informações experimentais disponíveis na literatura a respeito do sistema Al-Fe-Nb e os sistemas binários que o compõem, principalmente para resultados abaixo de 1000 °C e em regiões ricas em Nb. Torna-se necessário o estudo de obtenção de ligas por processos alternativos, como o processo de *Mechanical Alloying* (MA).

A *Mechanical Alloying* é um processo onde pós elementares são processados em um ciclo repetitivo de soldagem a frio, fratura e ressoldagem das partículas, em um moinho de bolas de alta energia, por reações em estado sólido, capazes de transferir uma elevada energia cinética aos corpos de moagem. Durante o processo, as partículas sofrem grandes deformações plásticas, provocando vários defeitos cristalinos, que envolvem energização do material até um estado metaestável. As presenças desses defeitos, além do refino da microestrutura em escalas nanométricas, diminuem as distâncias de difusão, pois o aumento de temperatura durante a moagem facilita a difusividade dos elementos solutos na matriz.

Portanto, com a utilização da MA é possível viabilizar estudos em regiões não exploradas do diagrama de fases por permitir que tratamentos térmicos posteriores a esse processo, transformem as fases metaestáveis provenientes da moagem, em fases de equilíbrio (estáveis), adotando ainda temperaturas e tempos inferiores àqueles utilizados em processos tradicionais (fusão a arco e/ou indução). Com isso, a MA é capaz de sintetizar diferentes tipos de fases, incluindo soluções sólidas supersaturadas e fases intermetálicas. Essas singularidades da MA possibilitam aplicações para desenvolvimento de materiais de armazenamento de hidrogênio, ligas sintetizadas a partir de elementos imiscíveis, materiais nanocompósitos e materiais heteroestruturados (SURYANARAYANA, 2018; 2022).

Este trabalho, tem por objetivo a obtenção e a caracterização de amostras do sistema Al-Fe-Nb, e seus respectivos binários Fe-Nb e Nb-Al, por meio do processo de MA, para temperaturas ainda não estudadas experimentalmente nos diagramas de fases correspondentes, auxiliando, portanto, como referência para pesquisas posteriores. O sistema binário Fe-Al é vastamente estudado na literatura, com grande número de dados publicados e, portanto, não foi explorado no presente trabalho.

1.1. JUSTIFICATIVA

Os resultados previstos na obtenção das fases nas amostras do sistema Al-Fe-Nb a partir da *Mechanical Alloying*, visam proporcionar um processo alternativo, que reduz o tempo para alcançar as fases intermetálicas desejadas. E conseqüentemente, diminuir o consumo de energia e matéria prima, empregando tratamentos térmicos para o equilíbrio de fases, com temperaturas e tempos também inferiores, quando comparados aos processos convencionais.

Ademais, apresentar resultados viáveis para melhor compreensão das fases obtidas por MA, dos sistemas Fe-Nb e Al-Nb em composições bifásicas, e do sistema ternário Al-Fe-Nb em regiões ricas em Nb, tendo como referência os equilíbrios de fases em regiões isotérmicas para três fases estáveis. Este trabalho ressalta a importância de se esclarecer o comportamento termodinâmico para formação das fases, uma vez que na literatura não são encontrados dados referentes à essa formação, em temperaturas de tratamento térmico mais baixas (principalmente abaixo de 800 °C) pela metodologia *Mechanical Alloying*.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Estudar a formação de fases em composições e temperaturas pouco ou ainda não estudadas experimentalmente (600 °C, 800 °C e 1000 °C), dos sistemas binários Fe-Nb, Nb-Al e ternário Al-Fe-Nb, a partir do processo de *Mechanical Alloying*.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influencia dos agentes controladores de processo e diferentes tempos de MA (20,40,60 e 80 horas), para obtenção das fases do sistema binário Fe-15Nb (%at.);
- Estudar o equilíbrio de fases do sistema Fe-Nb, nas composições Fe-15Nb (%at.), Fe-40Nb (%at.) e Fe-75Nb (%at.), após MA e seguidas de tratamentos térmicos nas temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C;
- Estudar o equilíbrio de fases do sistema Nb-Al, nas composições Nb-12Al (%at.), Nb-23Al (%at.) e Nb-60Al (%at.), após MA e com subsequentes tratamentos térmicos nas temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C;

- Estudar o equilíbrio de fases do sistema Al-Fe-Nb, nas composições Nb-55Al-5Fe (%at.), Nb-15Al-15Fe (%at.), Nb-17Al-3Fe e Nb-30Al-21Fe (%at.), após MA e com posteriores tratamentos térmicos nas temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PRINCIPAIS TÉCNICAS DA METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó (MP) está em constante desenvolvimento tecnológico e, portanto, em crescente expansão, abrangendo não somente setores industriais, como também centros de pesquisa e universidades, envolvidos na fabricação de componentes aplicados em condições críticas de temperatura, corrosão, resistência ao desgaste, e na implementação de novas tecnologias, como a manufatura aditiva (impressão 3D de materiais metálicos) e as liga de alta entropia (SURYANARAYANA, 2018; 2022). Em resumo, ela está comumente substituindo processos como fundição, forjamento, fundição de precisão, estampagem, usinagem e outros por permitir o controle microestrutural, possibilitando uma versatilidade nas características do material.

A produção de milhares de peças por hora, de geometrias complexas, com forma definida, tolerâncias estreitas, combinadas com a eliminação de operações de acabamento, economia de energia, de tempo e de matéria prima, tem levado este tipo de processamento de metais em pó, a um momento de crescente utilização industrial (SURYANARAYANA, 2022).

A maioria das peças fabricadas por MP é realizada por pós-metálicos, sendo imprescindível caracterizá-los com o objetivo de entender o comportamento de cada elemento, uma vez que tais características influenciam na fabricação e no uso do componente.

Informações a respeito dos pós devem ser estudadas, analisadas e levadas em consideração antes do início do processo de fabricação do material. Alguns destes atributos são: pureza, composição química, microestrutura, distribuição granulométrica, morfologia, tamanho da partícula, porosidade da partícula, densidade aparente, velocidade de escoamento, compressibilidade e resistência a verde (KLAR; SAMAR, 2007; SURYANARAYANA, 2001).

As principais técnicas de obtenção e processamento de pós-metálicos estão agrupadas em processos químicos e mecânicos, sendo as principais:

- i. Processo eletrolítico (eletrodeposição);
- ii. Processos químicos (redução de óxidos e deposição);
- iii. Carbonila;
- iv. Atomização (água ou gás);
- v. Moagem de alta energia (MAE).

A moagem mecânica de materiais sólidos, ou moagem de alta energia (MAE), é um termo genérico para o processamento de pós em moinhos de bolas, no qual o mecanismo

apresenta armazenamento de energia mecânica por deformação plástica (Suryanarayana 2001, 2018; 2022). São geralmente divididos em duas técnicas principais, denominadas *Mechanical Milling* (MM) e *Mechanical Alloying* (MA), que se diferenciam principalmente pelo estado da mistura de pó inicial e das etapas de processamento. Apesar das diferentes características de cada processo, todos são mecanicamente ativados.

Quando pós de composição uniforme, como metais puros intermetálicos, ou pós pré-ligados, são moídos em um moinho de alta energia, e não é necessária a transferência de material para a homogeneização, o processo é denominado MM, pois o objetivo do processo é reduzir o tamanho da partícula e aumentar a área da superfície. Já, se o processo envolver a transferência de material para se obter uma liga homogênea, ou seja, se pós puros “A” e “B” são moídos juntos para produzir soluções sólidas em equilíbrio ou supersaturada, fases intermetálicas e/ou fases amorfas, o processo é referido como MA (SURYANARAYANA 2001).

Durante a MAE, partículas com tamanhos nanométricos são produzidas, devido aos repetidos ciclos de deformação plástica, encruamento, soldagem a frio, fragmentação das partículas e ressoldagem a frio, até que o pó atinja um estado de equilíbrio das suas características (SURYANARAYANA, 2001; 2018; 2022).

O processo de *Mechanical Alloying* será detalhadamente abordado no tópico 2.2, por ser tratar do processo utilizado neste trabalho para o estudo das ligas em questão.

2.1.1. Morfologia das partículas

O que define basicamente a morfologia das partículas é o processo pelo qual o material passou. Por exemplo, a moagem de alta energia é caracterizada por partículas irregulares, enquanto a atomização à gás é empregada quando se objetiva conseguir partículas esféricas. Formatos como os irregulares proporcionam melhor sinterização, uma vez que, há maior interação dos contornos das partículas. Sendo assim, o formato das partículas afeta significativamente a densidade aparente dos pós, as propriedades de compactação e a qualidade da sinterização (FERREIRA, 2002).

Um dos métodos empregados para determinar as morfologias dos pós elementares é a Microscopia Eletrônica de Varredura, no qual as micrografias apresentam diferentes aspectos morfológicos. A Figura 1 ilustra diversas morfologias possíveis para pós metálicos (GERMAN, 1994).

Figura 1 - Representações esquemáticas das possíveis morfologias para pós metálicos de acordo com German (1994)



Fonte: Adaptado de German, 1994.

Na Tabela 1, é possível verificar uma sucinta comparação entre tamanho de partícula, tipo característico de morfologia e custo de alguns dos processos dentro a metalurgia do pó.

Tabela 1 - Comparação entre os processos de fabricação dos pós

Técnica	Tamanho da partícula (μm)	Morfologia	Custo
Atomização a gás	15 – 300	Esférico	Moderado
Atomização a água	5 – 800	Arredondado/Irregular	Baixo
Carbonila	1 – 10	Arredondado	Moderado
Processos Químicos	0,01 – 3	Esférico	Baixo
MAE	0,1 – 40	Irregular	Moderado

Fonte: Adaptado de German, 1994.

2.2. O PROCESSO DE MECHANICAL ALLOYING

John S. Benjamin e seus colaboradores do Laboratório de Pesquisa Paul D. Merica da *International Nickel Company* (INCO) desenvolveram o processo por volta de 1966, cujo nome inicialmente foi denominado "moagem / mistura". Mas, Ewan C. Mac-Queen, um advogado de patentes da INCO, criou o termo "*Mechanical Alloying*" (MA) para descrever o processo no

primeiro pedido de patente, ficando esse o nome estabelecido na literatura. A técnica foi o resultado de uma longa pesquisa para produzir uma superliga à base de Ni para aplicações de turbinas à gás que combinasse a resistência a altas temperaturas, com a resistência à corrosão e oxidação (SONI, 2000; SURYANARAYANA, 2018; 2022).

A MA era pouco conhecida fora da INCO, no entanto, em meados da década de 1980, percebeu-se que a MA poderia resultar na formação de soluções sólidas supersaturadas, fases intermetálicas e até mesmo ligas amorfas. Posteriormente, as sínteses de ligas quasicristalinas para o sistema Al-Cu-Fe também foram relatadas (SURYANARAYANA, 2022).

A técnica de processamento de pó em estado sólido, *Mechanical Alloying*, envolve soldagem, fratura e subsequente soldagem das partículas de pó, em um moinho de bolas de alta energia, até que o pó atinja um estado de equilíbrio das suas características (Suryanarayana, 2001). As partículas sofrem choques mecânicos e deformações, transferindo grande quantidade de energia para as partículas de pó, devido às colisões entre os meios de moagem. Os moinhos mais conhecidos são os moinhos agitadores, planetários e atritores (CASTAGNET, 2008).

Essa técnica vem se popularizando e apresentando ser capaz de produzir compostos com alta energia de mistura, soluções sólidas supersaturadas, ligas intermetálicas metaestáveis, ligas metaestáveis estáveis e completamente novas, ligas de elementos cujo equilíbrio nos diagramas de fase não indicam uma solubilidade perceptível, fases com estequiometria alterada (ampliada), além dos níveis de solubilidade sólida primária estendida. A MA vem ganhando maior destaque principalmente em pesquisas atuais para a obtenção de ligas de alta entropia e outros novos materiais, como para aplicação na produção de ligas metálicas para manufatura aditiva (ZAARA *et al.*, 2019; SURYANARAYANA, 2022).

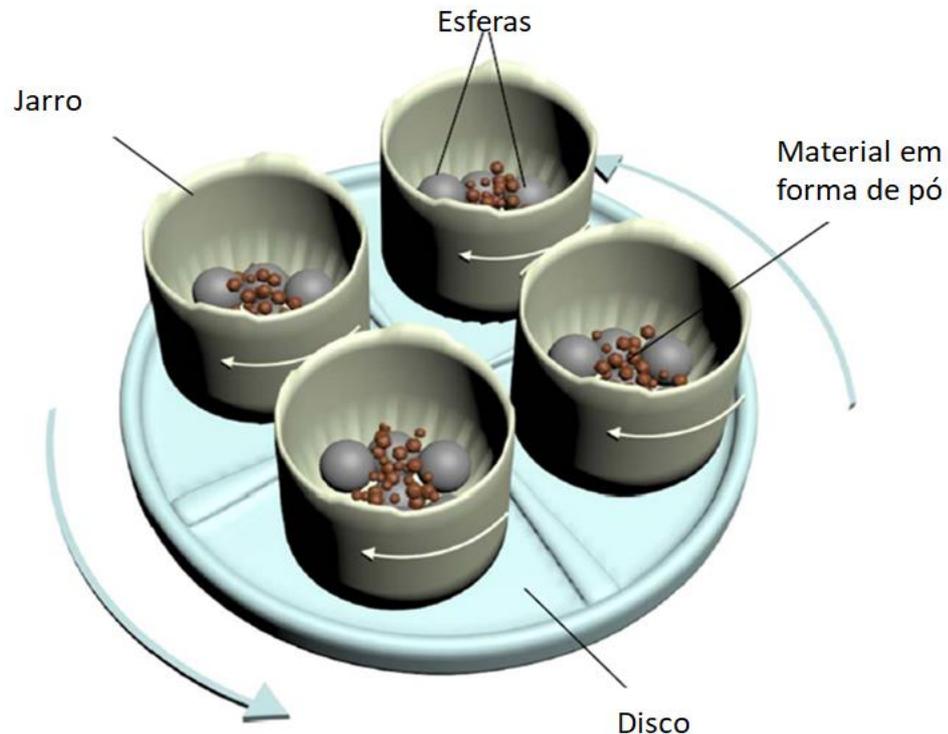
Uma observação geral importante é que os fatores cinéticos predominam sobre as restrições termodinâmicas na determinação da formação de soluções sólidas metaestáveis na MA. Assim, as regras que explicam as solubilidades sólidas de equilíbrio podem não ser capazes de explicar satisfatoriamente os resultados obtidos em condições de não-equilíbrio, principalmente esse que é obtido a partir de reações no estado sólido, ou seja, não se fundem, logo não há solidificação envolvida. No entanto, é possível que a segregação de átomos de soluto para as interfaces, como os contornos de grão e as junções triplas em pós de MA, assim como a difusividade aumentada devido à presença de defeitos, possam ser responsáveis pelo aumento dos níveis de solubilidade sólida em pós de MA. É necessário mais trabalho neste aspecto para compreensão de todas as essas questões (SURYANARAYANA, 2018; 2022).

Segundo Suryanarayana (1995; 2001), após longos tempos de MA as fases de (Al,Nb) se transformam em uma fase amorfa porque essa aumenta a fração de volume dos contornos de

grão e se desordena, elevando a energia livre da fase de solução sólida. Logo, torna-se a mais fácil de ser formada em termos energéticos e cinéticos.

O princípio de funcionamento do MA em um moinho planetário (utilizado neste trabalho) é esquematizado na Figura 2, no qual, os jarros e o disco rotacionam em direções opostas, enquanto os pós colidem entre si e entre as paredes dos jarros e as esferas.

Figura 2 - Desenho representando o princípio simplificado de funcionamento de um moinho planetário para o processo de *Mechanical Alloying*



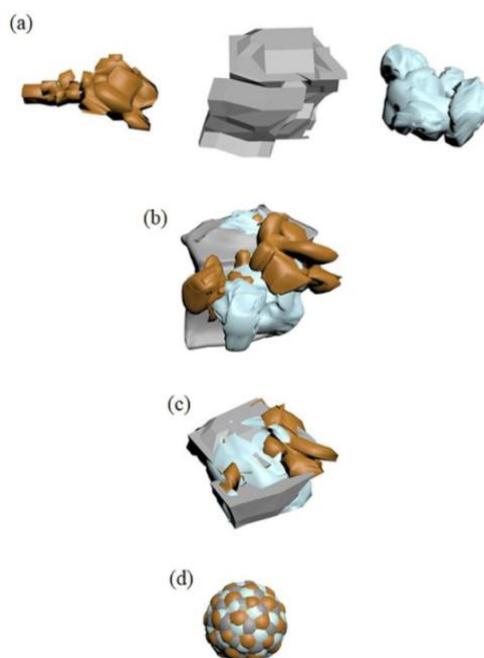
Fonte: Adaptado de Gogebakan, Kursun e Eckert (2013).

As mudanças estruturais dos pós durante as colisões com os meios de moagem, em um sistema dúctil-dúctil (utilizado neste trabalho), são esquematizadas na Figura 3, onde:

- (a) Inicialmente, os pós apresentam distribuição de tamanhos e formas diferentes;
- (b) A morfologia das partículas muda com o aumento do tempo de MA e se misturam, nesta etapa, com o achatamento das partículas, tomando sua morfologia flocular. Conforme a MA é continuada, mais alterações ocorrem e há 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” (plaquetas).
- (c) Começa o fenômeno de encruamento, devido ao aumento do número de discordâncias na microestrutura do material, e dificulta a deformação plástica, resultando em um material cada vez mais frágil, até atingir seu limite de ruptura e se fragmentar em partículas menores.

(d) Nesta fase final, a homogeneidade dos pós é maior, a dureza e o tamanho das partículas possuem a tendência de atingir um nível de saturação, com tamanhos menores e formas mais arredondadas, o qual remete que se alcançou um equilíbrio entre os fenômenos de soldagem e fratura (GOGEBAKAN; KURSUN; ECKERT, 2013).

Figura 3 - Representação do processo de mistura dos pós durante as colisões com as esferas em um processo de MA (a) pós com diferentes formas e tamanhos, (b) morfologia das partículas muda com o aumento do tempo de MA e começa a ocorrer a soldagem a frio, (c) ao se processeguir a MA começa a fratura das partículas e (d) homogeneidade do pó, com morfologia mais arredondada



Fonte: Gogebakan, Kursun e Eckert (2013).

Segundo Suryanarayana (2001), existe um aumento do tamanho das partículas nos estágios iniciais de moagem, pois a tendência é que ocorra a soldagem a frio e, assim, a formação de partículas maiores. Uma ampla gama de tamanhos de partículas se desenvolve, com alguns tão grandes quanto três vezes maiores que as partículas iniciais. Já em um segundo estágio, as fraturas se tornam predominantes, resultando no refinamento das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, se equilibram e o tamanho de partícula segue constante.

2.2.1. Cinética de Reação no Processo de *Mechanical Alloying*

Nesse processo a elevada energia adicionada ao material, pelo impacto e atrito com os meios de moagem, bem como elevada rotação do sistema, resulta na introdução de excessivas

deformações nas partículas do material, ocasionando significativa variedade de defeitos cristalinos, como distorções de rede, vacâncias e aumento do número de contornos de grãos (SURYANARAYANA, 2001).

A presença desses defeitos é responsável por aumentar a difusividade de elementos de liga na matriz. Entretanto, devido ao acúmulo de energia durante o MA, que pode atingir valores próximos a 50% da entalpia de formação, a presença desses defeitos pode elevar a energia livre de um sistema contendo compostos intermetálicos, possibilitando a amorfização do material. (SURYANARAYANA, 2001; 2018; 2022).

Segundo Lima *et al.* (2000), os contornos de grão e de interface dos elementos moídos são extremamente importantes no processo de MA, uma vez que as reações no estado sólido durante a moagem de diferentes composições de pós se iniciam em tais regiões interfaciais. Entretanto, a formação e, conseqüente crescimento de fases amorfas ou nanocristalinas, somente será promovida com o fornecimento de uma energia de ativação, que no MA é viabilizada principalmente pela ação dos meios de moagem (LIMA *et al.*, 2000).

Durante a moagem, as constantes colisões e atritos entre bolas, paredes do jarro e pós ocasionam a concentração de energia em pequenas regiões entre as bolas e o jarro de moagem, gerando as chamadas zonas quentes. Nessas regiões, a temperatura local apresenta um aumento em relação às demais, devido ao impacto, atuando como energia de ativação para as reações de formação e crescimento de fases (WANG, 2010).

Esse aumento de temperatura auxilia e fomenta o processo de difusão dos elementos para formação das fases, ocasionando a formação de soluções sólidas em meio aos elementos constituintes (Suryanarayana, 2001). Desta forma, através da MA permite-se a ocorrência, em baixas temperaturas e sem fontes externas de calor, de reações que normalmente requerem elevadas temperaturas (MOSTAAN; KARIMZADEH; ABBASI, 2010).

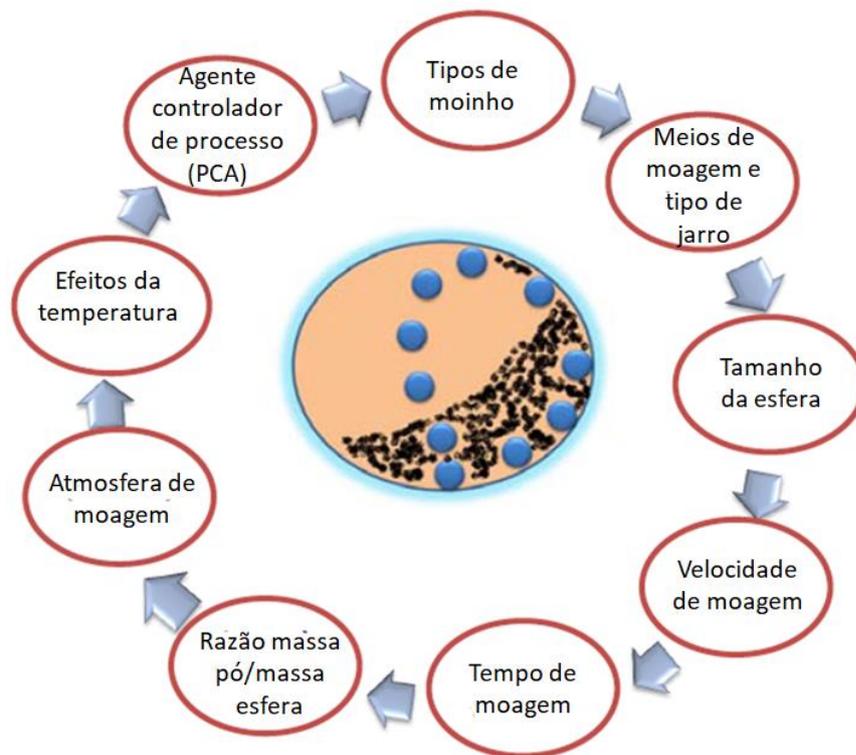
Mesmo com a possibilidade de formação de fases ainda na etapa de moagem, tratamentos térmicos podem ser desejáveis, principalmente nos casos onde se objetiva a formação de intermetálicos. Entretanto, devido ao aumento de entropia do sistema ocasionado pela ação das bolas de moagem sob os pós, a energia acumulada por esses possibilita tratamentos em temperaturas inferiores aos processos convencionais, sem que haja necessidade de fusão dos materiais (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.2. Variáveis do Processo de *Mechanical Alloying*

A MA é um processo estocástico, que envolve a otimização de um grande número de variáveis (tais como: tipo de moinho, recipiente de moagem, energia/velocidade de moagem, tempo de moagem, tipo, tamanho e distribuição de tamanho dos meios de moagem, relação pó-esfera, atmosfera de moagem, agente controlador de processo, temperatura de moagem, entre outros) para alcançar a natureza da fase formada (solução sólida, fase intermetálica ou amorfa, entre outras) e sua microestrutura.

Desse modo, os parâmetros mais importantes envolvidos nessa técnica estão representados na Figura 4. As variáveis do processo são interdependentes, de modo que podem atuar simultaneamente, bem como o efeito de cada uma delas pode influenciar as características do produto final (SURYANARAYANA *et al.*, 1998; CHO; KOCH, 1991).

Figura 4 - Parâmetros de processo que influenciam o processo de *Mechanical Alloying*



Fonte: Adaptado de Ullah, Ali e Hamid (2014).

- **Tipos de moinho**: Atualmente, diferentes tipos de moinhos, como moinhos vibradores, moinhos de bolas planetários, moinhos de bolas convencional, moinho atritor, são disponíveis para executar a operação de moagem (Di; Bakker, 1991). Geralmente, a capacidade do moinho, a velocidade operacional, a temperatura e a contaminação são levadas em consideração durante o desenvolvimento ou seleção de um moinho para uma operação em particular (Suryanarayana,

2001). Por exemplo, os moinhos vibradores e planetários são usados para o processamento de pequena quantidade de materiais (menos de 100 g) dentro de um curto espaço de tempo. Em contraste, moinhos atritores são aplicados para processar maiores quantidades de pó (entre 100 g e 10 kg) dentro de várias horas para a produção em larga escala de nanopartículas em instalações comerciais (SCHWARZ; PETRICH; SAN, 1985; SCHWARZ *et al.*, 1996).

Atualmente, os moinhos de bolas planetários são usados para fins de pesquisa. Esse tipo de moinho é assim chamado porque o movimento de seus jarros se assemelha aos movimentos de rotação e translação dos planetas. Seus jarros são dispostos sobre uma base de rotação com suporte e um mecanismo é acionado para rotação em seu próprio eixo. Uma vez que o jarro e sua base de apoio giram em sentidos contrários, a força centrífuga produzida pelo movimento de rotação e translação do jarro provocam uma interação das esferas entre si e com a parede do jarro e, conseqüentemente, sobre o material a ser moído (SURYANARAYANA, 2001; WATANABE *et al.*, 1995).

- **Meios de moagem e tipos de jarro:** Devido ao alto impacto durante o processo, é necessário saber qual a natureza dos materiais que constituem o jarro, assim como as esferas de moagem, uma vez que os materiais podem desalojar-se na parede interna das esferas e/ou jarros e, assim, contaminar o pó que está sendo processado. Aço endurecido, aço temperado, aço inoxidável, cromo, carboneto de tungstênio revestido, zircônia, ágata, alumina e nitreto de silício são os materiais mais comuns utilizados nos recipientes de moagem (Di; Bakker, 1991). A forma interna e o design do recipiente também são importantes para alcançar o produto de microestrutura desejado. Haringa *et al.* (1992) descobriram que o jarro de extremidade plana é mais eficiente para a formação de ligas do que o arredondado. Além disso, os meios de moagem também desempenham papel fundamental para controlar o tamanho da partícula. O processo de moagem por via úmida sintetiza partículas finas com mais eficiência do que aquelas da rota de moagem a seco. Isto devido à diminuição da energia superficial pela adsorção do solvente nas superfícies das partículas recém-formadas (SURYANARAYANA, 2001; DOLGIN *et al.*, 1986).

- **Tamanho da esfera:** O uso de tamanhos diferentes das esferas produz a energia de colisão mais alta e, portanto, produz partículas mais finas. Logo, é benéfico realizar uma combinação de bolas maiores e menores para randomizar seus efeitos. Além disso, a bola de moagem deve ser mais densa que o pó de moagem (RHODES *et al.*, 1998).

- **Velocidade de moagem:** A rotação mais rápida do moinho induz maior absorção de energia no pó. Em geral, a velocidade de moagem varia com o tipo de moinho. No entanto, dependendo do projeto do moinho, a velocidade crescente de rotação do moinho pode fixar a esfera na parede interna do jarro, não exercendo efeitos sobre a partícula. Portanto, as velocidades de moagem devem estar logo abaixo dessa velocidade crítica, para garantir que ocorra a queda das esferas a partir da altura máxima, para produzir maior intensidade na moagem. Além disso, a alta velocidade produz alta temperatura, o que pode induzir à decomposição do sólido supersaturado, contaminando o pó ou recristalizando a nanopartícula (SURYANARAYANA, 2001).
- **Tempo de moagem:** O tempo de moagem é uma das variáveis mais importantes na abordagem da moagem de alta energia. Geralmente, o tempo é ajustado para atingir um estado estável entre os mecanismos de fratura e soldagem a frio. O tempo necessário para moagem de uma determinada amostra depende dos parâmetros, tais como tipo de moinho, relação entre massa de pó/massa de esfera, temperatura de moagem e intensidade de moagem (rotação). No entanto, se o pó for moído por mais tempo do que o necessário poderá ocorrer contaminação indesejada, amorfização ou transformação de fase (SURYANARAYANA, 2001).
- **Razão entre massa de material e massa das esferas:** Desempenha efeitos significativos no tempo de moagem necessário para obter uma fase a partir dos pós precursores. Quanto maior essa razão, maior a taxa de colisões das esferas no meio de moagem, gerando mais energia, o que leva à transformação da fase de partículas (SURYANARAYANA, 2001).
- **Atmosfera de Moagem:** A atmosfera de moagem é um dos fatores responsáveis por contaminar o pó de moagem. Usualmente, a câmara de moagem é usada em vácuo ou preenchida com gás inerte, como argônio ou hélio, para evitar essa contaminação (SURYANARAYANA, 2001).
- **Efeitos da temperatura:** A temperatura na MA tem papel significativo na transformação da fase das partículas. Depende das características do pó, dos jarros e da energia cinética da esfera de moagem. No processo, dois tipos de efeitos de temperatura devem ser levados em consideração: (1) temperatura local que surge devido à colisão e fricção das esferas e (2) temperatura geral no recipiente de moagem. A temperatura resultante induz a difusão e defeitos no pó, seguidos pela transformação da fase das partículas. Durante a MA, uma parte do pó pode ficar presa às paredes do jarro e outra parte presa às esferas, mantendo o restante do pó em

estado livre de movimento. Todas essas três partes possuem temperaturas diferentes (SURYANARAYANA, 2001).

- **Agente Controlador de Processo (PCA):** Os agentes de controle de processo (PCA) são materiais utilizados no processo de MA, com a finalidade de evitar a soldagem a frio entre as partículas dos pós metálicos. Essa soldagem advém do aumento da ductilidade do metal com o aumento de temperatura de moagem, ou ainda da alta taxa de deformação plástica envolvida no processo. Normalmente, os PCAs são compostos orgânicos, podendo ser sólidos, líquidos ou gasosos. São adsorvidos na superfície da partícula metálica e atuam como um lubrificante ou agente tensoativo, diminuindo a formação de aglomerados (FRAZIER; KOCZAK, 1987; SURYANARAYANA, 2001).

2.2.2.1. Agentes Controladores de Processo (PCA)

Se não controlado, o processo de MA resulta em uma excessiva soldagem a frio e alta aglomeração das partículas dúcteis. Para alcançar o equilíbrio entre esses fenômenos, pode-se introduzir um material orgânico apropriado, a fim de modificar a superfície destes pós, chamado surfactante ou Agente de Controle de Processo (*Process Control Agent* – “PCA”). Assim, é possível obter um alto rendimento de pó, bem como excelentes propriedades físico-mecânicas, boa compactação, alta densidade a verde e eficácia na sinterização (SURYANARAYANA, 2001).

Os PCAs atuam como agentes de superfície ativa. Eles se adsorvem na superfície das partículas de pó e minimizam a soldagem a frio entre as partículas e entre o meio de moagem, e, desse modo, minimizam a aglomeração. Para a garantia de uma MA satisfatória, a interação do PCA deve ser analiticamente estudada, juntamente com as variáveis do processo de MA, correlacionando a morfologia e tamanho das partículas obtidas, a evolução microestrutural, a contaminação e a obtenção de formação de ligas.

Os PCAs mais utilizados são o metanol, hexano, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido bórico, alumina, etanol, polietileno glicol. Esses materiais são adicionados na quantidade entre 1 % a 5 % em peso do total da mistura e a escolha adequada é de suma importância, pois o tipo, bem como a quantidade de PCA, influenciará no tamanho e no formato das partículas durante e após moagem (SURYANARAYANA, 2001; SALGADO, 2002).

Na maioria das vezes, esses agentes se decompõem durante a moagem, ou interagem com o pó de modo a gerar compostos, e esses são incorporados na forma de inclusões e/ou dispersões nas partículas de pó durante a moagem. É provável que hidrocarbonetos que

contenham hidrogênio e carbono, carbono e oxigênio, introduzam carbono e/ou oxigênio nas partículas de pó, resultando na formação de carbonetos e óxidos que estarão uniformemente dispersos na matriz. Esses carbonetos não são necessariamente prejudiciais ao sistema de liga, uma vez que podem contribuir para o fortalecimento da dispersão do material, resultando em maior resistência e maior dureza (SURYANARAYANA, 2001).

Deve-se perceber que não há um PCA universal e que sua quantidade é dependente da: (1) Características de soldagem a frio das partículas de pó; (2) Estabilidade química e térmica do PCA e (3) Quantidade do pó e meio de moagem utilizado.

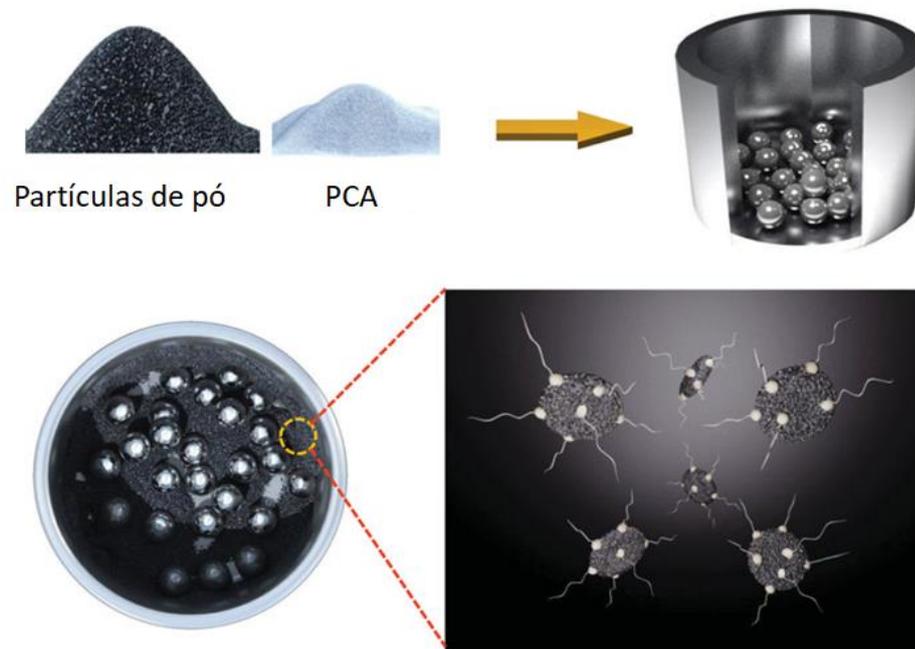
As moléculas de PCAs são baseadas em cadeias de hidrocarbonetos que apresentam grupos funcionais de caráter polar, que interagem com os grupos polares dos pós metálicos, promovendo uma ligação covalente entre o adsorbato (PCA) e a superfície do adsorvente (material). Como resultado, as moléculas formam uma camada na superfície do pó. As ramificações das cadeias moleculares servem de barreira ao redor da partícula, de modo a protegê-las da aglomeração. Os agentes tensoativos adsorvidos nas superfícies das partículas interferem na soldagem a frio, diminuindo a tensão superficial do material sólido (FRAZIER; KOCZAK, 1987).

O estado físico (sólido ou líquido) do PCA influencia na adsorção. Um PCA em estado sólido, no início da MA, pode não estar bem distribuído (“envolto”) nas partículas de pó, enquanto um PCA líquido atinge os locais requeridos com maior rapidez. Com uma duração de MA maior, devido às condições termomecânicas severas no ponto de colisão, o PCA sólido se funde e se torna bem distribuído por toda a carga de pó. Entretanto, se a duração for muito longa, o PCA se decompõe e é incorporado à matriz do pó. Como tal, o PCA não pode mais evitar a soldagem a frio, e assim favorece a formação de aglomerados entre as partículas (NOURI; WEN, 2014).

Talvez, a consequência mais significativa da adição de um PCA durante o processo de MA seja a redução do tamanho das partículas. No caso de materiais dúcteis, normalmente é sugerida a utilização de PCA em razão da forte tendência de soldagem a frio (NOURI; WEN, 2014).

A Figura 5 apresenta esquematicamente a atribuição do PCA no processo de MA, recobrando toda a superfície do pó.

Figura 5 - Representação esquemática da função do PCA no processo de MA

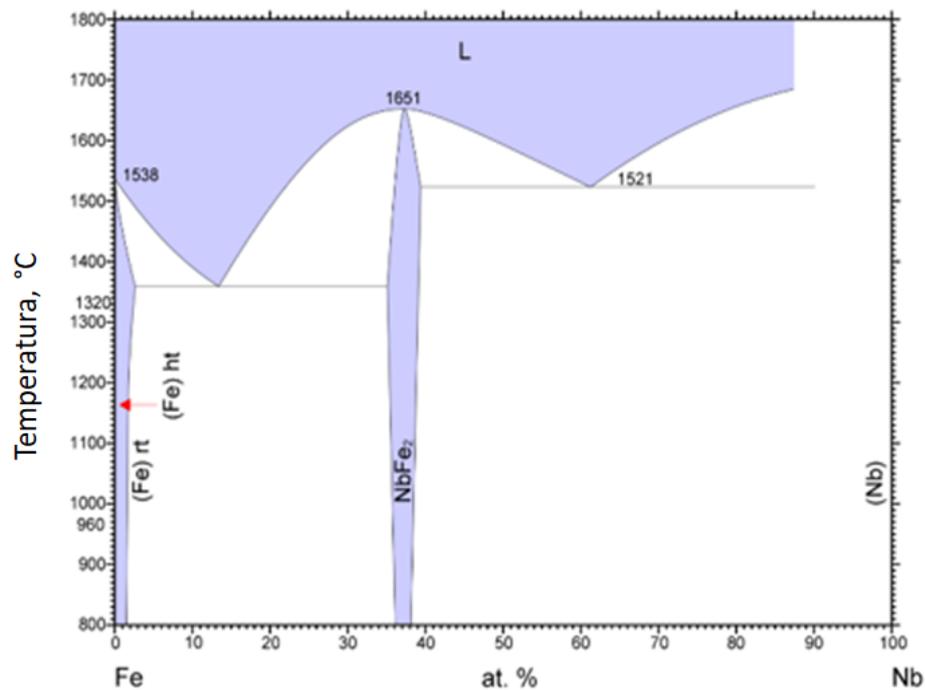


Fonte: Nouri e Wen (2014).

2.3. SISTEMA BINÁRIO Fe-Nb

A primeira publicação envolvendo o equilíbrio de fases para esse sistema foi realizada por Vogel e Ergang (1938), cuja proposta contém características similares às propostas atuais. O diagrama apresentado possui fase Fe_2Nb (Laves) e dois eutéticos. Porém, a região rica em Nb não é detalhada, Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Vogel & Ergang (1938) adaptado de Villars, Okamoto e Cenzual (2006)



Fonte: adaptado de Villars, Okamoto e Cenzual (2006).

Posteriormente, Goldschmidt (1960), sugere um diagrama completo, contendo quatro fases intermetálicas e suas respectivas solubilidades. Destas fases intermetálicas, a fase Fe_2Nb confirma a propositura de Vogel & Ergang (1938) e a fase $\text{Fe}_{6.67}\text{Nb}_{6.33}$, mais tarde definiu-se como fase “ μ ” (Fe_7Nb_6). Já as demais fases, posteriormente foram associadas à contaminação

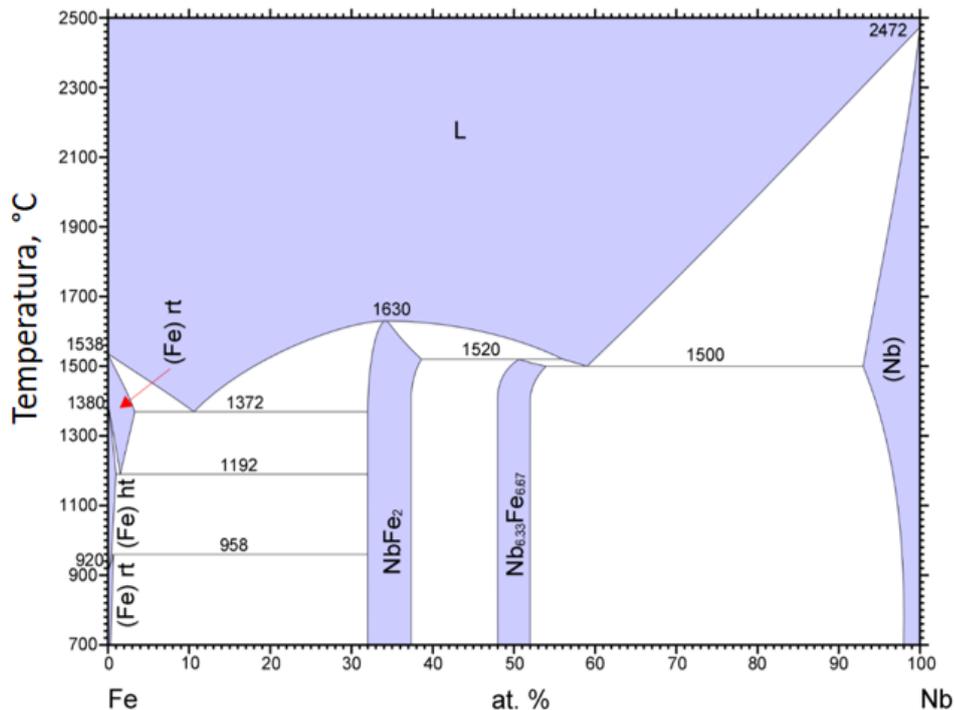
Bejarano *et al.* (1993) realizaram um extenso estudo experimental, analisando várias composições consolidadas na Tabela 2. Seus experimentos foram por fusão a arco e TT sob atmosfera de Ar em cápsulas de quartzo, analisadas por MEV, DRX e DTA. Identificaram apenas duas fases intermediárias estáveis: Fe_2Nb (Laves) e $\text{Fe}_{6.67}\text{Nb}_{6.33}$ (μ). A solubilidade encontrada para Laves tinha uma faixa de ~ 32 a 37 %at. Nb, entre 1100 °C e 1400 °C. Na fase μ uma solubilidade de ~ 48 a 52 %at. Nb, para temperaturas entre 1100 e 1400 °C, conforme Figura 7.

Tabela 2 - Dados experimentais para produção do diagrama de fases Fe-Nb por Bejarano

Liga (%at.)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Fe10Nb	800	200
Fe20Nb	800	500
Fe30Nb	1000	200
Fe33,3Nb	1100	110
Fe37,5Nb	1100	96
Fe40Nb	1200	48
Fe42,5Nb	1200	50
Fe45Nb	1200	96
Fe47Nb	1300	6
Fe47,5Nb	1300	38
Fe48Nb	1300	38
Fe48,5Nb	1300	48
Fe49Nb	1350	12
Fe49,5Nb	1350	30
Fe50Nb	1400	44
Fe50,5Nb	1450	22
Fe51Nb	1450	--
Fe51,5Nb	1470	1
Fe52Nb	1500	20
Fe53Nb	1600	1 minuto

Fonte: Adaptado de Bejarano *et al.* (1993).

Figura 7 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb proposto por Bejarano et al. (1993) adaptado de Villars, Okamoto e Cenzual (2006)



Fonte: Villars, Okamoto e Cenzual (2006).

As descobertas de Bejarano *et al.* (1993) neste trabalho foram importantes, pois esses pesquisadores foram os primeiros a definirem as fases estáveis, bem como as reações invariantes aceitas atualmente.

A Tabela 3 apresenta os principais experimentos de Voss *et al.* (2011), especificando a composição da liga, tempo e temperatura de tratamento térmico. O trabalho de Voss *et al.* (2011) é um estudo experimental de grande importância envolvendo o sistema Fe-Nb. Os pesquisadores revisaram as informações experimentais do sistema Fe-Nb, especialmente para o equilíbrio de fases, e propuseram uma solução para as divergências dos *ranges* de solubilidades das fases. Seus resultados foram obtidos a partir de amostras produzidas por fusão a arco e as análises foram realizadas no estado bruto de fusão, após a realização de tratamentos térmicos entre 1000 °C e 1450 °C.

Liu *et al.* (2012) compilaram os principais dados experimentais da literatura e modelaram termodinamicamente este sistema. A determinação de temperaturas de fusão e transformação de fases foram realizadas por meio de DTA. Posteriormente, foram efetuadas as análises de MEV, EDS e WDS para caracterização microestrutural e determinação de limites de solubilidade das fases.

Tabela 3 - Dados experimentais para produção do diagrama de fases Fe-Nb por Voss *et al.*

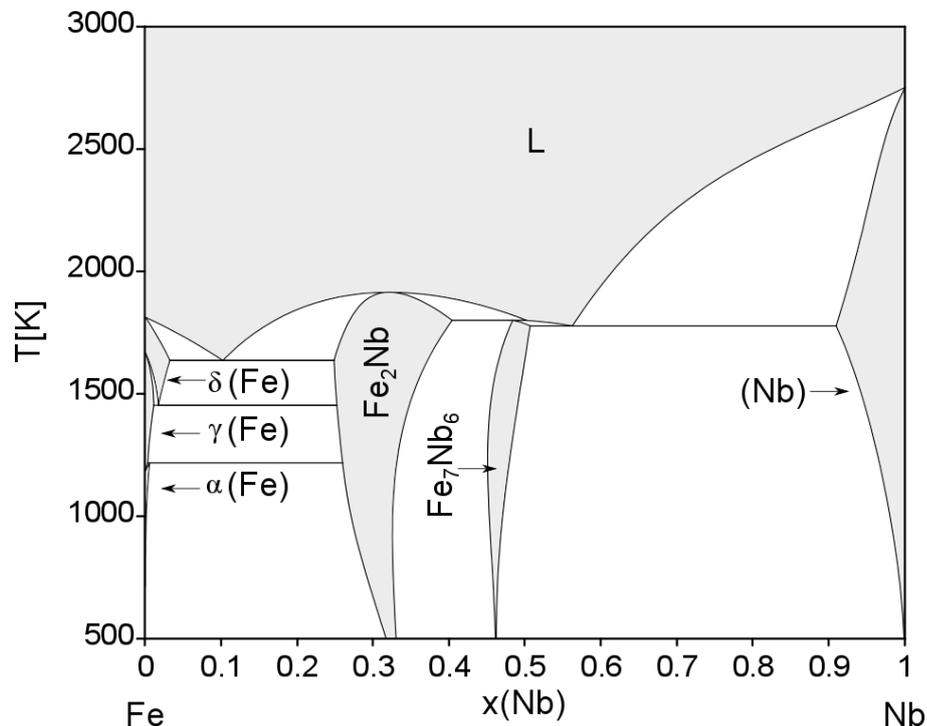
Liga (%at.)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Fe13,5Nb	1300	100
Fe13,5Nb	1150	500
Fe13,5Nb	1000	1000
Fe26,4Nb	Fundido	-
Fe29,7Nb	1350	50
Fe31Nb	Fundido	-
Fe31,6Nb	Fundido	-
Fe32,9Nb	Fundido	-
Fe33Nb	Fundido	-
Fe33,6Nb	Fundido	-
Fe33,9Nb	Fundido	-
Fe34,4Nb	1350	50
Fe35Nb	Fundido	-
Fe38,6Nb	1450	10
Fe38,6Nb	1300	100
Fe38,6Nb	1150	500
Fe38,6Nb	1000	1000
Fe57,6Nb	1450	10
Fe57,6Nb	1300	100
Fe57,6Nb	1150	500
Fe57,6Nb	1000	1000
DC Fe/Nb	1300	240

Fonte: Adaptado de Voss *et al.*, 2011.

Khvan e Hallstedt (2012) possuem um dos estudos mais recentes sobre o sistema Fe-Nb, no qual se basearam em uma publicação anterior de Liu *et al.* (2012), e para tanto foi realizada uma revisão completa de dados experimentais do sistema binário Fe-Nb. O estudo de Khvan e Hallstedt (2012) apresentou poucas alterações quando comparado ao trabalho de Liu *et al.* (2012), como por exemplo, um aumento da solubilidade das fases CFC do Fe (fase γ) e alterações nas entalpias de formação das fases intermetálicas Laves e μ , na temperatura de 25 °C (298 K), as quais foram menores que as encontradas por Liu *et al.* (2012).

A Figura 8 contém o diagrama de fases do sistema Fe-Nb calculado utilizando o software Pandat com os parâmetros publicados por Liu *et al.* (2012). Não há ainda muitos estudos na literatura sobre o diagrama de fases do sistema binário Fe-Nb em temperaturas abaixo de 800 °C, provavelmente devido ao fato de que a técnica experimental de fusão a arco seguida de tratamento térmico torna-se inviável, requerendo muitas horas de tratamento para obtenção da formação de fases.

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb publicados por Liu *et al.* (2012) calculado com parâmetros otimizados por Voss *et al.* (2011)



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2012).

2.3.1. Informações cristalográficas e entalpias de formação

No sistema Fe-Nb atual (Liu *et al.*, 2012), duas fases intermetálicas são consideradas estáveis: a fase Fe₂Nb (Laves), que apresenta fusão congruente (1646 °C), estrutura cristalina com rede hexagonal, e *range* de solubilidade de 25 a 33 %at. de Nb, entre as temperaturas 1373 °C e 1523 °C, e a fase Fe₇Nb₆ (μ) com formação peritética (1523 °C), estrutura cristalina tetragonal e *range* de solubilidade de 41 a 51 %at. de Nb, entre 1523 °C e 1508 °C. O sistema possui também duas reações eutéticas, uma entre as fases δ Fe (CCC) e Fe₂Nb e outra entre as fases Fe₇Nb₆ e Nb_{SS}. A Tabela 4 mostra as informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Fe-Nb.

Tabela 4 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Fe-Nb

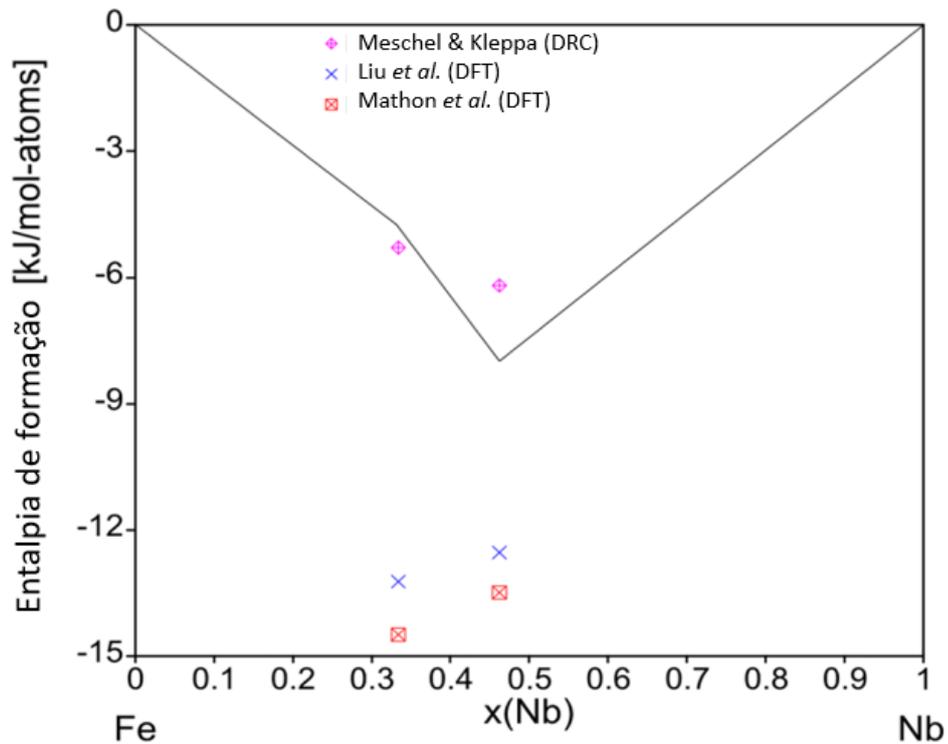
Fase	Designação Strukturbericht	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Protótipo
α Fe _{SS}	A2	cI2	Im $\bar{3}$ m	W
γ Fe _{SS}	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu
Fe ₂ Nb (Laves)	C14	hP12	P6 $\bar{3}$ /mmc	MgZn ₂
Fe ₇ Nb ₆ (μ)	D85	hR13	R $\bar{3}$ m	Fe ₇ W ₆
Nb _{SS}	A2	cI2	Im $\bar{3}$ m	W

Fonte: Villars e Calvert (1991).

A entalpia de formação de uma fase é definida pela energia na forma de calor que é liberado ou absorvido na reação de formação desta quando ocorre a pressão constante, a partir de seus elementos constituintes puros em sua estrutura mais estável, podendo ser expressada em mols de fase ou mols de átomos.

Na Figura 9 são apresentadas as entalpias de formação para o sistema Fe-Nb, calculadas com os parâmetros otimizados por Liu *et al.* (2012), os valores medidos experimentalmente Meschel e Kleppa (2006) pelo método de calorimetria de síntese direta (DRC), tal como os dados de cálculos *ab-initio* realizados por Mathon *et al.* (2009) por teoria funcional da densidade (DFT). É possível observar que os autores ajustaram os cálculos termodinâmicos para atender aos valores obtidos experimentalmente por calorimetria e não pelos obtidos por *ab-initio*.

Figura 9 - Entalpia de formação das fases do sistema Fe-Nb a 25 °C calculados com os parâmetros otimizados por Liu *et al.* (2012) juntamente com medições por DRC e DFT



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2012).

A Tabela 5 sintetiza os valores encontrados para a entalpia de formação das fases Laves (Fe_2Nb) e μ (Fe_7Nb_6) obtidos a partir de dados experimentais e cálculos teóricos. Os trabalhos de Drobyshv e Rezukhina (1966) e de Barbi (1969), apresentam resultados de energia de formação obtidos por medidas de força eletromotriz (EMF). Boer *et al.* (1989) utilizaram da abordagem semi-empírica do modelo de Miedema, e Meschel e Kleppa (2006) relataram resultados para a entalpia de formação pelo método de calorimetria de síntese direta (DRC) em alta temperatura (1200 °C), e baseando na teoria do funcional da densidade (DFT). Já Mathon *et al.* (2009) e Liu *et al.* (2012) apresentaram seus respectivos cálculos.

De acordo com os ajustes termodinâmicos apresentados por Liu *et al.* (2012), a menor entalpia de formação para os compostos sólidos está na composição de Fe_7Nb_6 referente a -12,6 kJ/mol.átomos, enquanto a composição Fe_2Nb tem uma entalpia de formação de -13,2 kJ/mol.átomos. Os trabalhos de Drobyshv e Rezukhina (1966), Barbi (1969) e Boer *et al.* (1989) apresentam valores consideravelmente superiores aos apresentados na Figura 10 e não são adotados nos cálculos termodinâmicos mais recentes.

Tabela 5 - Entalpia de formação das fases estáveis sistema binário Fe-Nb

Referência	Método	Entalpia de formação (kJ/mol.atomos)	
		Fe ₂ Nb (Laves)	Fe ₇ Nb ₆ (μ)
Drobyshev e Rezukhina, 1966	EMF	-20,5	-
Barbi., 1969	EMF	-23,7	-
Boer <i>et al.</i> , 1989	Miedema	-21,0	-24,0
Mechel e Kleppa, 2006	DRC	-5,3	-6,2
Mathon <i>et al.</i> , 2009	DFT	-14,5	-13,5
Liu <i>et al.</i> , 2012	DFT	-13,2	- 12,6

Fonte: Adaptado de Silva, 2015.

2.3.2. Utilização da MA para o estudo do sistema Fe-Nb

Nas últimas duas décadas, várias publicações surgiram sobre a amorfização de pós de ligas pela técnica de MA, mas pouquíssimos trabalhos tratam da formação de compostos intermetálicos e menos ainda da síntese de soluções sólidas supersaturadas.

Mais recentemente, foi demonstrado que soluções sólidas compostas por elementos imiscíveis (entalpia positiva de mistura) também podem ser formadas por *Mechanical Alloying*. Vários autores tentaram descrever os mecanismos físicos levando à formação de fases nanocristalinas ou amorfas e soluções sólidas estáveis e instáveis, principalmente partindo do pressuposto de que a mistura dos componentes interfaciais dos elementos pode ser descrita como uma solução ideal, e que a nucleação da fase cristalina ou amorfa se inicia na solução ideal, mas até então falta uma explicação completa (LIMA *et al.*, 2000).

Ainda que seja observado um aumento no número de publicações a respeito da MA, existe um significativo déficit na aplicação desta técnica ao sistema Fe-Nb, quando comparado a outros sistemas (por exemplo Ni-Fe, Ni-Al, Ti-Nb e Al-Fe).

Buscou-se realizar neste tópico um compilado de todos os estudos envolvendo MA para sistema Fe-Nb, apresentando todos os artigos até o momento, com estudos relacionados aos fenômenos de amorfização e investigações da formação das fases intermetálicas (Laves e μ) que compõem esse diagrama de fases, devido ao elevado interesse em suas potenciais aplicações.

A Tabela 6 resume informações selecionadas das pesquisas realizadas até o momento sobre o sistema binário Fe-Nb, utilizando o processo de MA, como: as variações das composições, tempo de moagem, tipo de moinho, temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados pelo processo de *Mechanical Alloying* para produção de ligas do sistema Fe-Nb

Referência	Composição (%at.)	Horas de Moagem (h)	Tipo de Moinho	TT (°C)	Tempo TT (h)
Yang <i>et al.</i> , 1996	Fe _x Nb ⁽¹⁾	3-9-16-30	Planetário	-	-
Sherif <i>et al.</i> , 1999	Fe52Nb48	2-5-15-24-30-40	-	-	-
Jartych <i>et al.</i> , 2001	Fe48Nb-Fe64Nb	5-10-22-35-50-70	Planetário	-	-
Povstugar <i>et al.</i> , 2004	Fe20Nb	-	Vibratório	700	-
Roy, 2006	Fe40Nb	5-21-36-42	Planetário	-	-
Vélez <i>et al.</i> , 2013	Fe-Nb*	30	Planetário	427	72
Vélez <i>et al.</i> , 2014	Fe-Nb*	1-2-4	Planetário	-	-
Vélez <i>et al.</i> , 2014	Fe33Nb	16-32	Planetário	427	72
Blázquez <i>et al.</i> , 2014	Fe5,6Nb	-	Planetário	-	-
Manchón-Gordón <i>et al.</i> , 2018	Fe30Nb	6-10-40	Planetário	-	-

*(não informou a porcentagem); (1): x=0,15; 0,30; 0,50; 0,70 e 0,85.

Fonte: Autora.

No trabalho de Yang *et al.* (1996), foi estudado o tempo necessário para a amorfização em estado sólido, em ligas com uma faixa de composição de Nb variando de 15-85 %at., com tempos de 3 a 30 horas de moagem. Foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, análise térmica diferencial, além de medição de microdureza. Observou-se uma amorfização completa em ligas com composição de Fe-30Nb (%at.) com 30 horas de MA.

Sherif El-Eskandarany *et al.* (1999) avaliaram os mecanismos de formação da fase amorfa de composição Fe-48Nb (%at.) e a cristalização durante o processo de MA. Realizaram experimentos com tempos de moagem de 2 a 40 horas, utilizando rotação de 500 rpm e relação massa de pó/massa de esfera de 1:10, obtendo ligas amorfas homogêneas após 30 horas. Com a moagem de 40 horas, realizou posteriormente tratamento térmico a ~815 °C, o qual resultou na formação da fase μ .

Uma das análises desse estudo de Sherif El-Eskandarany *et al.* (1999), foi a determinação da entalpia de amorfização e a entalpia de cristalização, ou seja, mediu-se a liberação de energia na forma de calor para a transformação da fase cristalina em amorfa e vice-versa. O ΔH_a diminui drasticamente com o aumento do tempo de moagem e aproxima-se de um valor mínimo de cerca de -1,83 kJ/mol⁻¹ após 12 horas do tempo MA. Em seguida, aumenta drasticamente para 0 após 24 horas de MA. Já para entalpia de cristalização, encontrou-se valores aproximados de $\Delta H \sim -8,3$ kJ/mol⁻¹.

Jartych, Oleszak e Zurawicz (2001) realizaram experimentos com tempo de moagem até 70 horas, nas composições Fe-48Nb e Fe-64Nb (%at.), com interesse em avaliar as interações hiperfinas de misturas processadas por MA. Os autores adotaram uma relação massa

de pó/massa de esfera de 1:10, com velocidade de 250 rpm. As mudanças estruturais que ocorreram nas composições investigadas durante a moagem foram estudadas por difração de raios X e as interações hiperfinas foram determinadas por espectroscopia Mössbauer (MS).

A fase amorfa de composição Fe-64Nb (%at.) é formada mais rapidamente que a de composição Fe-48Nb (%at.), sendo 35 horas para primeira e 50 horas de moagem para segunda. Com base nas medições de MS e análise de DRX verificou-se que durante os processos de MA das misturas foram obtidas ligas amorfas paramagnéticas.

Povstugar *et al.* (2004), além da moagem, realizaram tratamento térmico utilizando a temperatura de 700 °C, em uma liga de composição Fe-20Nb (%at.). Os autores analisaram o estágio inicial da MA por meio do deslocamento dos picos apresentados de DRX. Foi visto que os picos para ambos os componentes (Fe e Nb) foram ampliados significativamente com o aumento do tempo de moagem. Os picos referentes ao elemento Fe são deslocados para ângulos menores, o que indica o aumento do parâmetro de rede Fe e, conseqüentemente, a dissolução do Nb na rede Fe. Ao mesmo tempo, nenhum deslocamento do pico de Nb foi observado ao longo do tempo, ou seja, a dissolução do Fe na rede do Nb não ocorreu. Neste trabalho não estão especificados os tempos de MA e, após TT, nenhuma fase foi obtida em seu experimento.

Utilizando a técnica de DRX, Roy (2006) estudou o efeito do tempo de moagem na formação e posterior amorfização da fase Fe₂Nb, a partir de uma mistura de pós elementares com proporção Fe-40Nb (%at.). Outras caracterizações como medição de tamanho de partícula, magnetização e estudos de ressonância ferromagnética (FMR), também foram realizadas. Quanto aos parâmetros de MA, utilizou-se relação massa de pó/massa de esfera de 1:20 e velocidade de rotação variando de 450 a 650 rpm. O jarro de moagem foi aberto a cada 5 horas e uma pequena amostra foi retirada para análise. Com 36 horas, ocorreu a formação da fase Fe₂Nb (com estequiometria deslocada para a proporção Fe₄₀Nb (%at.)), com características paramagnéticas e após 42 horas foi obtida uma completa amorfização.

Vélez *et al.* (2013; 2014a; 2014b) publicaram três trabalhos relacionados à obtenção de ligas Fe-Nb por MA, também baseados no estudo das propriedades magnéticas, dos quais em dois foram realizados TT com o intuito de formação da fase Laves. Entretanto, segundo os autores, o elemento Nb combinou-se com o Oxigênio proveniente da perda normal de vácuo após 32 horas de MA, formando óxido de Nb (NbO) ao invés da fase desejada. Neste trabalho, vale ressaltar que, de acordo com os autores, o parâmetro de rede do Fe (2,866 Å) não aumentou, levando à conclusão que os átomos de Nb migram da estrutura CCC de Fe-Nb e formam com o oxigênio a estrutura CFC de NbO. Como o parâmetro de rede do Nb é de 3,311 Å, portanto,

maior que o de Fe, provavelmente se a liga tivesse se formado, o parâmetro de rede do Fe seria acima de 2,866 Å.

Blázquez *et al.* (2014) estudaram a cristalinidade da liga Fe₅Nb₁₀B (%at.) e confeccionaram uma liga de Fe-5,6Nb (%at.) para efeito de comparação. A difração de raios X e MS foram utilizadas para descrever a evolução da microestrutura e comportamento do Fe, em função do tempo de moagem. Enquanto o Nb é rapidamente incorporado à matriz nanocristalina, as partículas de Boro (B) permanecem mesmo após longos tempos de moagem.

Estudando as ligas amorfas de Fe-Zr e Fe-Nb, Manchón-Gordón *et al.* (2018) avaliaram a composição de Fe-30Nb (%at.), com relação massa de pó/massa de esfera de 1:10. Esses autores combinaram as técnicas de DRX, MEV e DSC, para obter informações detalhadas sobre a composição, assim como parâmetros microestruturais das fases cristalinas e amorfas remanescentes durante a MA. Concluíram que foram formados aglomerados nos tempos iniciais de moagem (t = 6 e 8,5 horas para Fe-30Zr e Fe-30Nb %at., respectivamente), enquanto em tempos de moagem mais longos (t > 22 horas) foram encontradas partículas de pó isoladas quase esféricas. Após este tempo de MA, o tamanho das partículas aumentou, atingindo, finalmente, tamanhos de cerca de 23 ± 11 µm para Fe-30Zr e 44 ± 18 µm para Fe-30Nb. Para os aglomerados não há uma tendência clara, sendo seus tamanhos entre 50 e 200 µm para ambas as ligas, quando presentes. Também foi definido que à medida em que a fase amorfa se torna enriquecida em Fe (o menor átomo em estudo), as distâncias interatômicas diminuem.

2.4. SISTEMA BINÁRIO Nb-Al

Entre os pioneiros nos estudos para este sistema, Glazov, Lazarev e Korolkov (1959) foram os responsáveis pelas primeiras publicações relacionadas ao equilíbrio de fases, seguidos por outros autores, aos quais há contraposições em termos da natureza da formação das fases Nb_3Al e Nb_2Al , (Baron; Savitskii, 1961; Nedumov; Rabiezova, 1961; English, 1963; Richards, 1963; Lundin; Yamamoto, 1966; Svechnikov; Pan; Latysheva, 1968; Wicker; Allibert; Droile, 1971; Kokot; Horyn; Iliew, 1976; Gelashviti; Dzneladze, 1980). Entretanto, a formação congruente $NbAl_3$ está bem estabelecida entre todos estes autores.

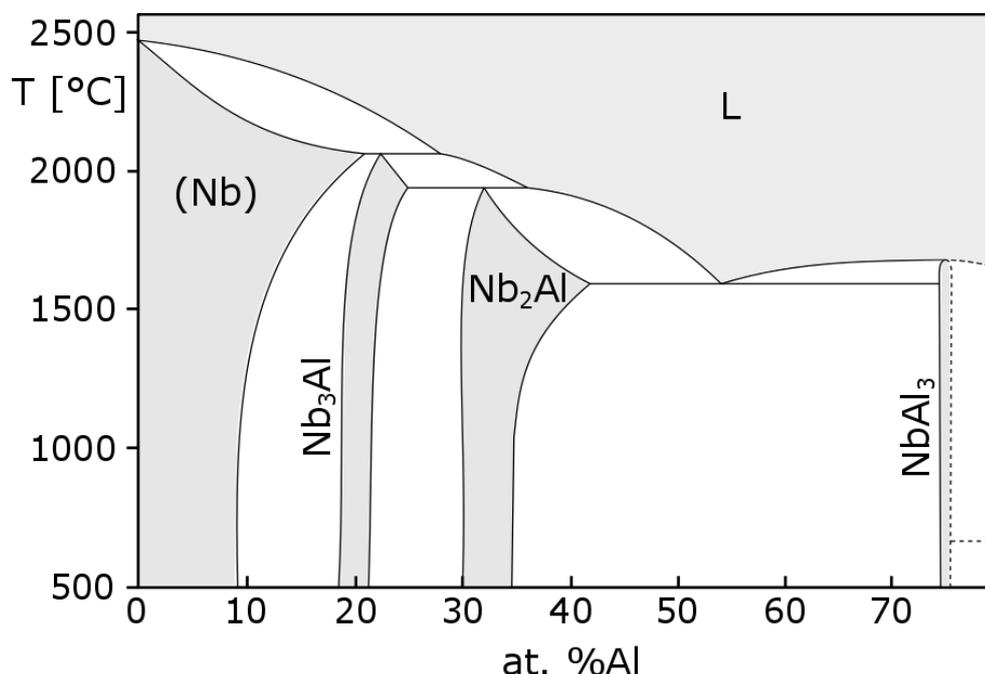
Richards (1963) e Svechnikov, Pan e Latysheva (1968) acreditavam que a fase Nb_3Al era formada periteticamente, enquanto Baron e Savitskii (1961), English (1963) e Lundin e Yamamoto (1966), sugeriam que sua formação era peritética.

Quanto à fase Nb_2Al , foi proposta por Baron e Savitskii (1961), Lundin e Yamamoto (1966) e Svechnikov, Pan e Latysheva (1968), que sua formação era peritética, porém Nedumov e Rabiezov (1961), Richards (1963) e English (1963) propunham formação congruente. Richards (1963) também indicava a presença de outras duas fases formadas a altas temperaturas, Nb_7Al_3 e $Nb_{17}Al_3$, porém não foram relatadas por outros autores.

A partir do trabalho de Jorda, Flükiger e Muller (1980), as inconsistências majoritárias desse sistema foram corrigidas a partir de uma avaliação completa a respeito as transformações de fase e de regiões de fase em equilíbrio a altas temperaturas (campos de fases ricas em Nb). Empregando as técnicas de DTA, análise térmica de levitação (*levitation thermal analysis - LTA*), e aquecimento passo a passo simultâneo (*simultaneous stepwise heating - SSH*), determinaram a temperatura das reações invariantes, *solidus* e *liquidus*. Com o DRX, Microscopia e EPMA definiram os limites de solubilidade das fases.

A Figura 10 apresenta o diagrama Nb-Al proposto pelos autores, indicando o equilíbrio de fases bastante próximo das propostas atuais, com reações peritéticas na formação das fases Nb_3Al e Nb_2Al .

Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al proposto por Jorda, Flükiger e Muller (1980)



Fonte: Adaptado de Jorda, Flükiger e Muller (1980).

Os limites de solubilidade das fases também foram determinados por Kokot, Horyn e Iliew (1976), Shilo, Franzen e Schiffman (1982) e Menon, Subramanian e Dimiduk (1992). Por meio de experimentos de amostras fundidas a arco e tratadas termicamente por 14 dias a 1100 °C, Kokot, Horyn e Iliew (1976) realizaram análises da variação dos parâmetros de rede utilizando DRX. Medindo a variação de pressão de vapor do Al, Shilo, Franzen e Schiffman (1982), com intervalos de composição de 0 a 26 %at. de Al, esses autores realizaram o TT das amostras a 1297 °C por 12 horas, depois mediram as pressões a 1571, 1607, 1672 e 1721°C, com diferentes tempos e ciclos de aquecimento/resfriamento, determinando em seu trabalho, além das faixas de solubilidade, a entalpia de formação das fases.

Menon, Subramanian e Dimiduk (1992), a partir de análises de EPMA, DRX e TEM em ligas fundidas a arco, com um primeiro tratamento térmico de 1650 °C por 50 horas e, outro posteriormente para o equilíbrio de fases, a 1200 °C por 14 dias ou de 1000 °C por 30 dias, estipularam que a solubilidade do Al no Nb era considerada menor que a estabelecida por Jorda, Flükiger e Muller (1980), principalmente para temperaturas mais baixas. Isto pode ter ocorrido devido aos longos períodos de tratamento térmicos empregados, levando a condições mais próximas ao equilíbrio termodinâmico.

Uma importante revisão sobre o sistema foi realizada por Zhu *et al.* (2008), na qual avaliaram também um dos pontos mais divergentes entre as pesquisas publicadas até então neste

sistema: o equilíbrio degenerado na região rica em Al, entre as fases Líquido, Nb₃Al e Alss. Alguns autores como Baron e Savitskii (1961) e Richards (1963) relataram que esta reação era do tipo eutética, enquanto que, em oposição, Glazov, Lazarev e Korolkov (1959), Wilhelm e Ellis (1960) e Lundin e Yamamoto (1966), propunham que fosse peritética. Zhu *et al.* (2008), a partir de medições de DSC com taxas de aquecimento e resfriamento de 2, 5 e 10 K/min, estabeleceram que a reação é peritética e ocorre a 661,4 °C.

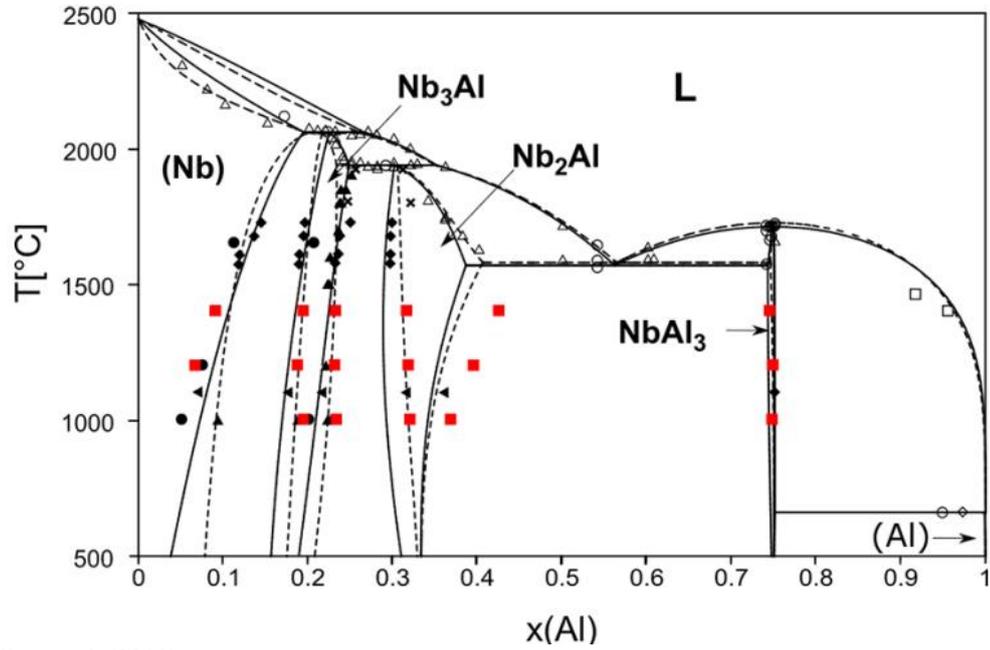
Em seguida, Witusiewicz *et al.* (2009) propuseram que a reação é do tipo eutética, com temperatura de reação ocorrendo a 657 ± 5 °C. Vale ressaltar que o erro inerente da técnica de Witusiewicz *et al.* (2009) engloba a possibilidade da reação ser peritética. Além disso, espera-se que a medida de DSC seja mais precisa que a DTA para este caso. Assim, mesmo com os resultados dos seus experimentos, os parâmetros otimizados por Witusiewicz *et al.* (2009) levam a uma reação peritética envolvendo estas fases.

Outra considerável informação obtida experimentalmente por Witusiewicz *et al.* (2009) foi a temperatura de fusão congruente da fase NbAl₃. Os valores de 1721 °C e 1714 °C foram medidos por DTA e pirometria óptica, respectivamente, sendo que o cálculo converge para a temperatura de 1714 °C. Esses valores são superiores aos anteriormente propostos por Jorda, Flükiger e Muller (1980), de 1680 °C.

Posteriormente, Stein *et al.* (2014), utilizando DTA, propuseram que a temperatura de transformação congruente era ligeiramente superior àquela obtida por Witusiewicz *et al.* (2009) (identificado por linha tracejada na Figura 11), obtendo o valor de 1727 °C. No ano seguinte, He, Stein e Palm (2015) propõem a modelagem termodinâmica mais recente para este sistema, pelo método Calphad (apresentado por linha contínua), cujos parâmetros levam ao diagrama de equilíbrio de fases apresentado na Figura 11, juntamente com as informações experimentais disponíveis para o sistema.

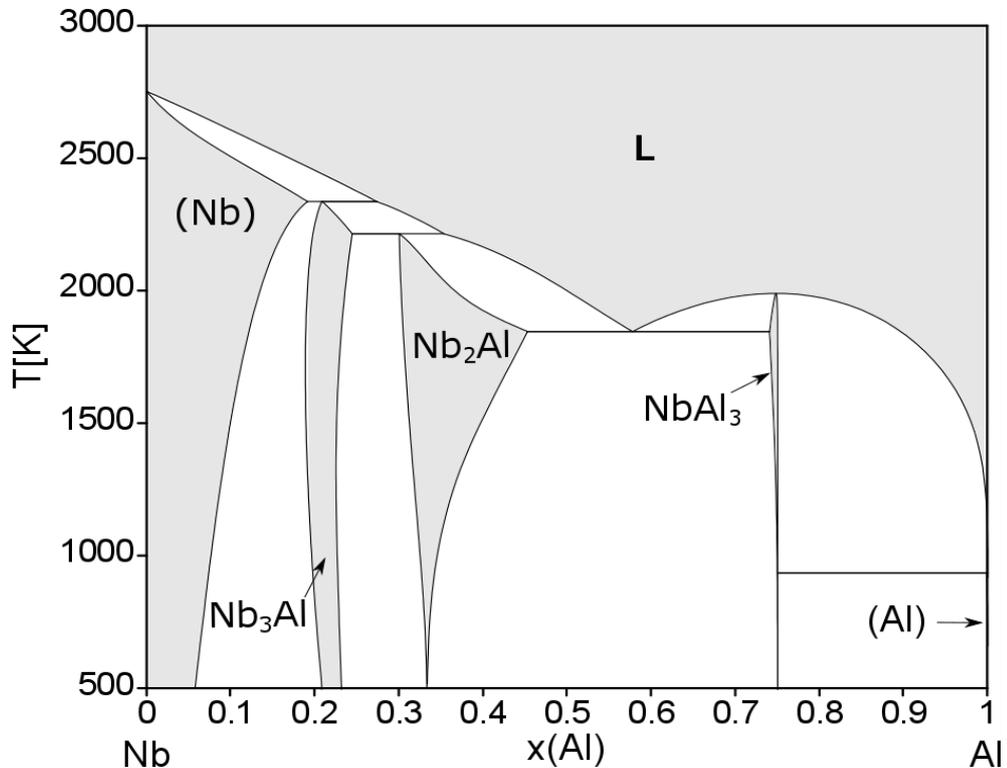
Em um estudo recente, Silva *et al.* (2019) realizaram uma reavaliação dos limites de solubilidade das fases Nbss, Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃ em altas temperaturas, empregando as técnicas de DRX e EMPA em amostras fundidas a arco e equilibradas a 1000, 1200 e 1400 °C. Os resultados revelaram concordância com a literatura quanto aos limites de solubilidade das fases Nbss, Nb₃Al e NbAl₃, enquanto diferenças importantes nos valores da fase Nb₂Al foram encontradas. Essas informações são importantes, pois estas incoerências foram reportadas em diversos outros estudos em sistemas ternários envolvendo Nb e Al, levando à possibilidade de uma descrição mais precisa destes sistemas (Figura 12).

Figura 11 - Comparação do diagrama de fases Nb-Al calculado por He, Stein e Palm (2015) (linha contínua), e Witusiewicz et al. (2008) (linha tracejada)



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

Figura 12 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al calculado com os parâmetros otimizados por Silva (2015)



Fonte: Silva (2015).

2.4.1. Informações cristalográficas e entalpias de formação para as fases estáveis do sistema Nb-Al

O sistema Nb-Al, atualmente (He; Stein; Palm, 2015) é representado por três fases intermetálicas estáveis, Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃. As duas primeiras apresentam uma grande faixa de composição e são formadas por reações peritéticas, e a terceira tem reação congruente e estreita faixa de homogeneidade.

A Nb₃Al apresenta estrutura cúbica, e sua transformação ocorre a ~2060 °C. A fase Nb₂Al se forma a cerca de 1940 °C e tem estrutura tetragonal. E a fase NbAl₃, presente na região rica em Al, tem sua reação a ~1660 °C e estrutura tetragonal (He; Stein; Palm, 2015). A Tabela 7 mostra os dados cristalográficos das fases intermetálicas, além das fases Nb_{ss} e Al_{ss}.

Tabela 7 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Nb-Al

Fase	Designação Strukturbericht	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Protótipo
Nb ₃ Al	A15	cP8	Pm-3n	Cr ₃ Si
NbAl ₃	D0 ₂₂	tI8	I4/mmm	TiAl ₃
Nb ₂ Al	D8b	tP30	P42/mnm	CrFe
Nb _{ss}	A2	cI2	Im-3m	W
Al _{ss}	A1	cF4	Fm-3m	Cu

Fonte: Villars e Calvert (1991).

Vários estudos propõem valores estimados de entalpias de formação dos compostos nesse sistema baseadas tanto em cálculos, quanto em resultados experimentais. Gelashvili e Dzneladze (1980) estimaram as entalpias de formação calculando as mudanças na energia livre do processo de redução de óxidos de Al e Nb com CaH₂.

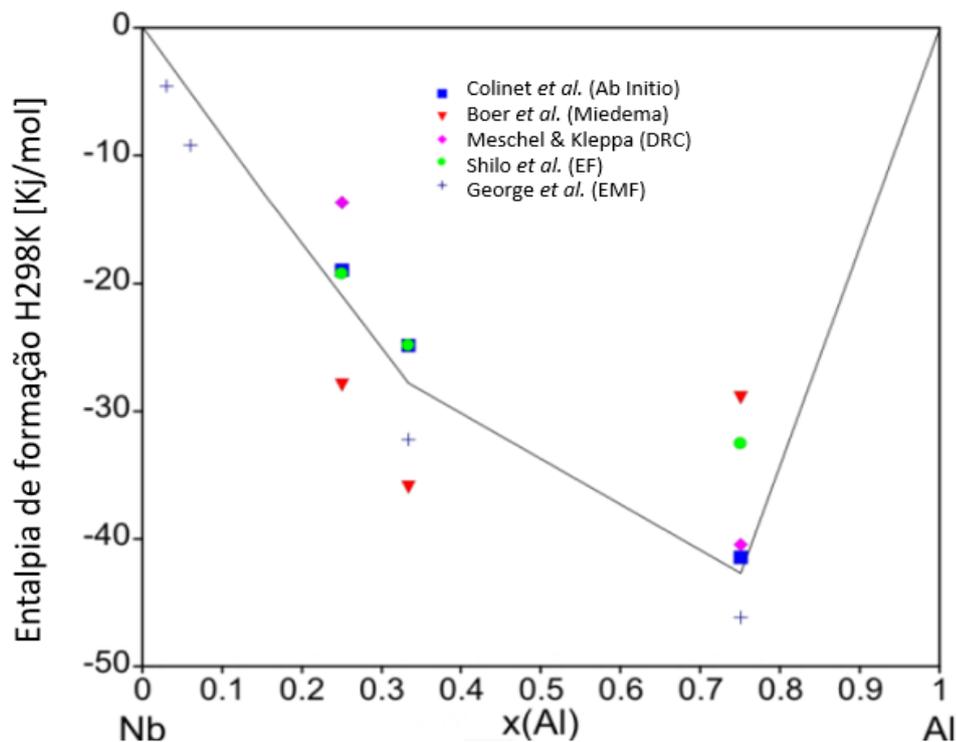
Já Shilo, Franzen e Schiffman (1982) realizaram medições de pressão de vapor na faixa de alta temperatura usando Célula de Knudsen e Boer *et al.* (1989) empregaram o modelo semi-empírico de Miedema para seus estudos, assim como Meschel e Kleppa (1993) que realizou seus experimentos por calorimetria de síntese direta e compararam seus valores obtidos, com os valores previstos por Miedema e dados experimentais. Esses últimos, relataram que a entalpia de formação das fases intermetálicas estava de acordo com os dados termodinâmicos obtidos pela literatura até aquele momento para as fases Nb₃Al e NbAl₃. Colinet *et al.* (1997) relataram as entalpias de formação das fases intermetálicas por meio de cálculos de primeiro princípio (orbital de estanho linear de potencial completo, FP-LMTO).

Mahdouk, Gachón e Bouirden (1998), utilizando calorimetria por reação direta (DRC), mediram as entalpias de formação para Nb₃Al e Nb₂Al a 1425,85 °C (1699 K) e a de NbAl₃ a aproximadamente 1259 °C (1533 K). Já George, Parida e Reddy (2007) realizaram medições

de Força Eletromotriz (EMF) na faixa de temperatura intermediária 700 a 805 °C (973 a 1078 K) usando células eletroquímicas de estado sólido e CaF₂ como eletrólito sólido.

Essas medidas das entalpias de formação estão incluídas na otimização de Zhu *et al.* (2008). A Figura 13 e a Tabela 8, evidenciam a entalpia de formação para as fases intermetálicas estáveis do sistema Nb-Al a 25 °C, com informações experimentais e calculadas, obtidos por vários estudos.

Figura 13 - Entalpia de formação das fases do sistema Nb-Al a 25 °C calculados com os parâmetros otimizados por Witusiewicz *et al.* (2008) e demais valores medidos DRC



Fonte: Adaptado de Silva (2015).

Tabela 8 - Entalpia de formação das fases estáveis sistema binário Nb-Al

Referência	Método	Entalpia de formação (kJ/mol.atomos)		
		Nb ₃ Al	Nb ₂ Al	NbAl ₃
Gelashvili & Dzneladze, 1980	Estimado	-22,0	-33,5	-36,4
Shilo <i>et al.</i> , 1982 ^{a,b}	CK	-19,30	-24,9	-32,6
Boer <i>et al.</i> , 1989	Miedema	-28,0	-36,0	-29,0
Meschel & Kleppa, 1993	DRC	-13,7	-	-40,5
Colinet <i>et al.</i> , 1997	LMTO-PF	-19,0	-24,9	-41,5
Mahdouk <i>et al.</i> , 1998	DRC	-19,7	-29,8	-49,4
George <i>et al.</i> , 2007	EMF	-13,7	-32,2	-46,2

^a apud George, Parida & Reddy, 2007; ^b apud Mahdouk, Gachón & Bouriden, 1998.

Fonte: Adaptado de Silva (2015).

2.4.2. Utilização da MA para o estudo do sistema Nb-Al

O sistema Nb-Al vem sendo cada vez mais estudado, pois suas fases intermetálicas apresentam propriedades de grande relevância, com aplicações em diversos tipos de setores industriais, principalmente nos energéticos, químicos e petrolíferos. Como exemplo, resta evidente o excelente desempenho do composto Nb₃Al como supercondutor, sendo apontado como um dos mais promissores para o desenvolvimento de aplicações em campos magnéticos, sob condições extremas de esforços mecânicos e corrosivos (PING, 2018).

Devido às complexas condições para formação desta fase, o *Mechanical Alloying* se destaca como método vantajoso para sua obtenção, por fornecer energia suficiente para tratamentos térmicos e tempos de processo menores, além de criar microestruturas muito finas e alta densidade de defeitos em materiais supercondutores, aumentando significativamente o espalhamento de elétrons e, portanto, os campos magnéticos críticos superiores B_{c2} ($T = 0$ K) (SANTOS *et al.*, 2010).

Em razão da enorme diferença entre os pontos de fusão do Nb (2477 °C) e Al (660 °C) e também devido à baixa reatividade entre eles, é difícil preparar compostos intermetálicos Nb-Al de alta qualidade a baixas temperaturas, usando métodos tradicionais como redução calciotérmica (Okabe *et al.*, 1992), hidrogenação-desidrogenação e deposição eletroquímica. Nesse caso, a MA foi amplamente empregada para produzir compostos intermetálicos, NbAl₃, Nb₂Al e Nb₃Al, pelo motivo de que esse método não é apenas de simples operação, mas também pode diminuir significativamente a formação e a transição de fases (SCHWARZ; KOCH, 1986).

Na verdade, como dito por Suryanarayana (2018), o MA é um processo de não equilíbrio que pode quebrar a limitação do diagrama de fases de equilíbrio em vários sistemas de materiais, o que torna muito difícil o entendimento de seu mecanismo de formação e evolução de fases. Muitos pesquisadores também têm feito grandes esforços para estudar a evolução de fase correspondente no sistema Nb-Al durante o processo de MA com o objetivo de otimizar essa técnica e melhorar o desempenho dos compostos intermetálicos deste sistema (XIAN; RAM, 2003).

Um fenômeno amplamente observado em MA, é a extensão do limite de solubilidade em soluções sólidas. Isto ocorre porque a alta energia obtida a partir do atrito e do impacto dos meios de moagem com os pós podem gerar uma alteração do equilíbrio termodinâmico, mudando, assim, a proporção soluto-solvente, ampliando a solubilidade de um elemento em outro, em condições metaestáveis. O elevado ciclo de deformação plástica advinda dos meios

de MA introduz maior densidade de defeitos nos pós, que, conseqüentemente, aumentam a energia do sistema. Segundo Schwarz, Petrich e Saw (1985), esse limite de solubilidade durante o MA é definido pelo equilíbrio metaestável entre as soluções sólidas e as porções amorfas resultantes.

Como essa não é a situação de equilíbrio termodinâmico, uma das alternativas que o material encontra para diminuir a energia é a dissolução de um de seus elementos. Logo, no diagrama de equilíbrio, a tendência é a formação de fases intermetálicas, como Nb₃Al e Nb₂Al em suas respectivas composições, uma vez que as energias livres de entalpia de formação dessas fases são mais baixas que a energia da Nb_{ss}. Entretanto, como a MA altera o equilíbrio do sistema, a fase de solução sólida é a que apresenta menor entalpia de formação na MA, preterindo em muitos casos a formação desses compostos (QI *et al.*, 2014; NAGHIHA *et al.*, 2017). A Tabela 9 apresenta uma revisão das pesquisas realizadas até o momento sobre o sistema binário Nb-Al por MA.

Tabela 9 - Parâmetros utilizados pelo processo de *Mechanical Alloying* para confecção de ligas do sistema Nb-Al

Referência	Composição (%at.)	Horas de Moagem (h)	Tipo de Moinho	Temperaturas TT (°C)	Tempo TT (h)
Peng <i>et al.</i> , 1996	Nb15Al-Nb90Al	5-15-18-25-40	Spex	825	2
Yang & Lee, 2000	Nb25Al	2-8-15-30-40	Attritor	700	2
Neto & Rocha, 2001	Nb75Al	1-2-3	Spex	750-500	3
Dollar & Dymek, 2003	Nb15Al-Nb25Al	87	Attritor	1150	-
Santos <i>et al.</i> , 2010	Nb25Al	1-10-30-50	Planetário	800	-
Mostaan <i>et al.</i> , 2010	Nb51Al	10-15	Planetário	800	1 e 1,5
Mostaan <i>et al.</i> , 2012	Nb75Al	0-3-6-10-18	Planetário	933-454	3
Karpov <i>et al.</i> , 2013	Nb25Al	20	Planetário	1700	30 min.
Liu <i>et al.</i> , 2014	Nb25Al	10-30-50	Spex	700-1000	10 a 50
Qi <i>et al.</i> , 2014	Nb23Al-Nb27Al	1-2,5-5-10	Spex	800-950	10
Sina & Iyengar, 2015	Nb25Al-Nb75Al	-	-	800-1400	1
Hanusová <i>et al.</i> , 2015	NbO/Al	2-3-5-12	Planetário	1200	
Zhang <i>et al.</i> , 2016	Nb75Al	1 a 6	Spex	850-900-950	1 a 10
Mournani <i>et al.</i> , 2016	Nb25Al	7-14-27-41	Spex	850	7
Naghiha <i>et al.</i> , 2017	Nb25Al	7-14-27-41	Planetário	850	7
Lin <i>et al.</i> , 2017	Nb26Al	1-5	Spex	950	3
Li <i>et al.</i> , 2019	Nb33,3Al	4-8-20	Planetário	-	-

Fonte: Autora.

Peng, Suryanarayana e Froes (1996) pesquisaram o efeito da MA na extensão de solubilidade do Al no Nb, com a formação de estruturas nanométricas, amorfização e formação de compostos intermetálicos. A partir dos pós elementares, com pureza acima de 99%, escolheram as composições de 15 até 90 (%at.) de Al, para estar dentro ou perto dos limites de

fase dos compostos intermetálicos Nb_3Al , Nb_2Al e $NbAl_3$. Utilizaram a relação massa de pó/massa de esfera de 1:10 e retiraram pequenas quantidades de pós periodicamente para avaliação, por tempos de MA começando com 2 até 75 horas. Sequencialmente, as amostras foram tratadas em diferentes temperaturas, em tubos de quartzo, e foi definido que o tratamento térmico seria de 825 °C por 2 horas. Os resultados obtidos indicam que a solubilidade do Al no Nb, em temperatura ambiente, pode ser aumentada para 60% de Al, a partir do valor referência de equilíbrio de < 6% de saturação de Al. E a solubilidade do Nb em Al aumenta para 15% de Nb durante a MA, tendo o valor de equilíbrio de referência 0,065% de Nb. Quanto aos tamanhos das partículas, o tamanho do cristalito diminui exponencialmente até atingir tamanhos nanométricos, sendo as composições ricas em Al aquelas que necessitam de maior tempo para atingir esses tamanhos, assim como também requerem maior tempo para amorfizarem.

Identificaram que, em sua maioria, as fases metaestáveis se transformaram em fases de equilíbrio no TT de 825 °C por tempo de 2 horas. Tratamentos térmicos a temperaturas inferiores não resultaram em equilíbrio. Para as amostras de composição Nb-25Al %at., com 5 horas de MA, após tratamento térmico, apresentaram uma fase homogênea de Nb_3Al , ao invés de apresentarem as fases de equilíbrio Nb_3Al+Nb_2Al , sugerindo que o equilíbrio não é alcançado a esta temperatura. A composição Nb-50Al (%at.) após 15 horas de MA e TT, apresentou as fases Nb_2Al e $NbAl_3$. A composição de Nb-75Al %at., após 15 horas e TT obteve-se a fase $NbAl_3$. Da mesma forma, os pós com composição de Nb-90Al (%at.) moídos com 18 horas continuam apenas $Al(Nb)_{ss}$ e precipitaram o intermetálico $NbAl_3$ no TT. Por fim, a fase CFC obtida nas amostras com longos tempos de moagem, são nitretos provenientes das contaminações de N, resultantes do ambiente de moagem.

Yang e Lee (2000) estudaram os efeitos da variação do tempo de processamento de MA na fabricação de pós nanocristalinos de $NbAl_3$. Os pós elementares de Al e Nb, com pureza > 99,8% e composição Nb-25Al %at., foram usados como material de partida, com velocidade de rotação de 400 rpm, relação massa de pó/massa de esfera de 1:80 e 3% em peso de ácido esteárico como PCA, variando o tempo de MA com 2 até 40 horas. Para a caracterização das amostras obtidas após MA, realizou-se MEV nos modos SE e MO para analisar a morfologia. E para as alterações estruturais do pó, identificação das fases e investigação das transformações de fase durante a MA e TT, foram empregadas as técnicas de DRX, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e DTA.

Os autores concluíram que para se obter partículas homogêneas de $NbAl_3$, o tempo de MA tem de ser superior a 40 horas e o TT superior a 700 °C. E que a sequência da transformação

de fases foi Al_{ss} e Nb_{ss} com 2 horas de moagem. Depois de 30 horas de moagem, além de Al_{ss} e Nb_{ss} , obtém-se a fase Nb_2Al . E por fim, com mais de 40 horas de MA, encontram-se as fases Al_{ss} e a desejada fase $NbAl_3$. Salientam, em seu estudo, que as fases Al_{ss} e Nb_2Al obtidas com 30 horas de MA são metaestáveis e que com o TT elas se transformam por completo em $NbAl_3$.

Com os estudos também voltados para obtenção de $NbAl_3$ por MA, Leal Neto e Rocha (2001) realizaram pesquisas a partir dos pós precursores de Nb e Al com pureza acima de 99%, na composição de Nb-75Al (%at.), com relação de massa de pó/massa de esfera de 1:10, e adição de 1% em peso de ácido esteárico com a função de PCA, e tempos de 1, 2 e 3 horas de moagem. Esses autores analisaram as amostras após estes tempos com MEV/ES para observações microestruturais, DTA (taxa de aquecimento de 15 °C/min até 750 °C) e DRX para averiguação da formação de fases. Concluíram que as principais mudanças durante a síntese da reação de $NbAl_3$ pela análise térmica diferencial ocorreram na temperatura de transformação e na evolução da reação. À medida que o tempo de moagem aumenta, a temperatura de transformação de fase diminui, passando de 850 °C (amostra não moída) para 500 °C para amostra moída com 3 horas, bem abaixo do ponto de fusão do alumínio.

Dollár e Dymek (2003) estudaram este sistema binário e o sistema ternário Al-Nb-V, com o intuito de analisar a microestrutura e a resistência à fluência de materiais à base de Nb_3Al produzidos por MA. Os pós foram misturados em quantidades apropriadas para fornecer as composições nominais e o tempo total de MA para as ligas binárias foi de 87 horas e para as ligas ternárias de 180 horas, porque o Al se difunde muito mais rápido que o V. Nas amostras binárias com TT a 1150 °C e nas ternárias, as temperaturas de tratamento foram de 1300 °C e 1500 °C, com o objetivo de realizar o equilíbrio das fases. Caracterizou-se empregando as técnicas de DRX, TEM e MEV.

Os testes de compressão foram conduzidos a temperaturas de 800 a 1100 °C a uma velocidade constante de 0,5 mm/min e os ensaios de fluência por compressão foram realizados no ar, sob tensões de engenharia constantes de 40 a 250 MPa, e a temperaturas de 825 a 975 °C, por 20 horas. Foram encontradas quatro fases: uma solução sólida desordenada de Nb, as fases ordenadas de Nb_3Al e Nb_2Al e inclusões de óxido de alumínio (contaminação intrínseca ao MA). Comprovou-se que o processo de MA é uma rota viável para o processamento de ligas à base de Nb_3Al , produzindo materiais totalmente densos, livres de trincas, apresentando alta resistência à temperatura ambiente e às altas temperaturas. Todas as ligas (binárias e ternárias) apresentaram alta resistência à temperatura de 800 °C, e as ternárias mantiveram a resistência até 1100 °C. Este trabalho forneceu a primeira evidência de que as propriedades de fluência do Nb_3Al são superiores às do Nb_2Al , e a dependência da taxa temperatura na fluência das ligas é

controlada pela difusividade dos átomos de Nb e Al (e átomos de V nas ligas ternárias) na fase ordenada de Nb₃Al.

Santos *et al.* (2010) realizaram experimentos para obter a estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn, fazendo uso em seguida de tratamentos térmicos a baixas temperaturas. Processos que permitam a formação de fases supercondutoras em temperaturas mais baixas (<1000 °C), particularmente para Nb₃Al, são de grande interesse comercial. No entanto, a temperatura alta para síntese da Nb₃Al é um problema para sua produção em grande escala, sendo que atualmente já são produzidos ímãs supercondutores de Nb-Sn comercialmente.

Os pós de Nb-Al e Nb-Sn com alta pureza (>99,8%) foram misturados para gerar as fases supercondutoras necessárias, em composições estequiométricas de Nb-25Sn e Nb-25Al (%at.), em uma *glove-box* com atmosfera de argônio, e moídas com diferentes tempos em um moinho de bolas planetário Fritsch, com rotação de 200 rpm e relação massa de pó/massa de esfera de 1:10.

Para as amostras de Nb-Al foram coletadas após os tempos de moagem de 20 min, 1, 5, 10 e 30 horas, e nas amostras de Nb-Sn após os tempos de 1, 5, 10, 30 e 50 horas. Depois foram prensadas com a utilização de uma prensa uniaxial e encapsuladas em tubos de quartzo para tratamento térmico. Com a caracterização por difratometria de raios X para identificação das fases e MEV/EDS para a microestrutura e a análise química. Foi identificado que os picos de Nb₃Al apareceram após a sinterização a 800 °C em amostras moídas por 30 horas. Essa temperatura é muito menor que as usuais por outros processos de produção desta liga, que são geralmente a partir de 2000 °C, e os picos de Nb₃Sn puderam ser observados mesmo antes do TT.

Em dois trabalhos publicados por Mostaan, Karimzadeh e Abbasi (2010; 2012) houveram análises de MA para ligas que formassem a fase NbAl₃. O primeiro trabalho partiu da mistura de Al com pureza > 99% com tamanho de partícula ≤ 45 μm e óxido de nióbio (Nb₂O₅) com pureza de 99,5% e tamanho de partícula de ≤ 15 μm, para investigar a síntese *in situ* do nanocompósito NbAl₃/Al₂O₃ por MA e seu mecanismo de formação. Os parâmetros utilizados para a MA em um moinho planetário foram: velocidade de rotação de 350 rpm, relação massa de pó/massa de esfera de 1:15, atmosfera de argônio e tempos de 5, 10 e 15 horas. Foram estudadas, por difratometria de raios X e MEV, as mudanças estruturais das partículas de pó durante a moagem e verificou-se que a reação entre Al e Nb₂O₅ ocorre de forma intensa após cerca de 10 horas de MA.

O pó moído apresentou uma microestrutura constituída por NbAl_3 e Al_2O_3 com tamanhos nanométricos, e em tempos mais longos de MA observou-se que os picos se alargaram devido à diminuição do tamanho do cristalito e ao aumento da deformação da rede. Após MA de 15 horas, o tamanho médio dos cristalitos de NbAl_3 e Al_2O_3 foram de aproximadamente 8 e 13 nm, respectivamente. Para o tratamento térmico dos pós, as amostras foram colocadas em recipientes de Al_2O_3 e aquecidas em forno tubular com fluxo de Argônio a 800 °C por 1 hora e 1,5 hora. O TT das amostras moídas por 15 horas mostrou-se com uma boa estabilidade térmica.

Em outro trabalho, referente ao estudo da síntese e dos mecanismos de formação do intermetálico NbAl_3 nanoestruturado durante a MA e sua cinética de formação, Mostaan, Karimzadeh e Abbasi (2012) apresentaram as alterações estruturais das partículas de pó durante a MA por técnicas de DRX, MEV e TEM e o mecanismo de reação e energia de ativação ($E\alpha$) para a formação do composto NbAl_3 foi determinado sob condições não isotérmicas, usando análise térmica diferencial (DTA).

Foram utilizados pós elementares de Al e Nb com pureza de 99,5 e 99,7%, respectivamente, na composição de Nb-75Al %at. em um moinho planetário, assim como no trabalho anterior, mantendo os parâmetros de rotação, relação massa de pó/massa de esfera e atm, mudando seus tempos de MA para 3, 6, 10 e 18 horas.

Os resultados apresentados identificaram que os corpos de prova tratados termicamente por 3 horas, que foram moídos no tempo de 18 horas e analisados por DTA, tiveram uma diminuição de temperatura de formação da fase do composto intermetálico NbAl_3 de 933 °C para 454 °C. Após 18 horas de MA, o tamanho do cristalito de NbAl_3 atingiu 12 nm e uma pequena diminuição na largura dos picos foi observada pelos padrões de DRX, isso se deve à redução da tensão da rede, bem como ao crescimento de grãos. O tamanho de cristalito de NbAl_3 atingiu 19 nm após TT. Considerando o crescimento de grãos como critério de estabilidade térmica, pôde-se concluir que o NbAl_3 nanocristalino preparado neste trabalho apresentou estabilidade térmica adequada.

Karpov *et al.* (2013) investigaram a formação dos compostos intermetálicos em moagens com e sem aplicação de vácuo. Realizando o processo de MA por 20 horas, em um moinho planetário com relação massa de pó/massa de esfera de 1:10, utilizou-se uma prensa hidráulica a pressão de 300 MPa para compactação das amostras e a sinterização foi feita a 1700 °C por 30 minutos. Em ambas as situações não houve a formação de compostos intermetálicos, apenas Nbss. Nesse estudo, destaca-se a formação, sob aplicação de vácuo, de um óxido complexo chamado de $(\text{AlNb})_2\text{O}_3$.

Em seu trabalho, Liu *et al.* (2014) buscaram sintetizar Nb₃Al sob vários tempos e temperaturas de tratamento térmico, empregando de 10 a 50 horas de TT, indo de 700 a 1000 °C, porém a preparação destes pós de Nb e Al, seriam por moagem manual, no qual os pós foram misturados em almofariz e pilão de ágata por 30 minutos, seguidos por MA utilizando um moinho vibratório Spex. As técnicas de DRX, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopes*) e MEV-EDS, foram aplicadas para determinar que a MA promoveu significativamente a diminuição das partículas e possibilitou a formação da fase Nb₃Al apenas a 1000 °C. Os autores consideraram ainda que a temperatura de 800 °C não é adequada em termos cinéticos para o equilíbrio da formação de Nb₃Al (LIU *et al.*, 2014).

Nos estudos de Qi *et al.* (2014; 2015) pesquisou-se a formação de Nb₃Al para aplicações supercondutoras em “bulks” e fios. Na primeira publicação em 2014, verificou-se que, embora as energias livres de Nb₃Al e Nb₂Al sejam menores que as de (Al, Nb) no diagrama de fases em equilíbrio, o método de MA faz com que esses dois intermetálicos tenham entalpias de formação mais altas, por estarem fora do equilíbrio termodinâmico. Ou seja, é mais tendencioso ocorrer primeiro a formação das fases em solução sólida e depois as fases intermetálicas. Tal fato pode ser muito vantajoso na produção de multifilamentos de Nb₃Al de alto desempenho, pois a técnica mais empregada atualmente em sua produção é a de aquecimento rápido, têmpera e transformação (RHQT - *Rapid Heating Quenching and Transformation*), na qual, para se obter a fase, depende de primeiro produzir a solução sólida supersaturada de Nb-Al e depois realizar tratamento térmico acima de 2000 °C para que a (Al, Nb) se transforme em supercondutor Nb₃Al.

Pórem, um dos problemas encontrados nesse processo, além das altas temperaturas e tempos de tratamento de difícil alcance e controle, é que a temperatura acima de 2000 °C é maior que o ponto de fusão do Cu. Então, o revestimento de Cu como camada estável acaba sendo decapada antes do tratamento RHQT. Portanto, a MA possibilita preparar o (Al, Nb) a uma temperatura inferior ao ponto de fusão do Cu, tornando o processo de fabricação mais viável.

Uma série de misturas dos pós elementares de Al e Nb, cujos teores de Al variaram de 23 %at. a 27 %at., em tempos de MA de 1, 2, 5 e 10 horas, foram realizadas por Qi *et al.* (2014; 2015). Os autores observaram que os efeitos combinados de diminuição das distâncias de difusão (espaçamento interlamelar), aumento das densidades de defeitos de rede e o calor gerado durante o processo de moagem, também impulsionaram a formação de (Al, Nb). E com prosseguimento da moagem, o (Al, Nb) transformou-se em uma fase amorfa, devido ao seu

desordenamento e aumento da fração volumétrica dos contornos de grão, o que elevou a energia livre da fase de solução sólida.

Pelos padrões de DRX observaram que tanto as amostras tratadas a 800 ou 950 °C por 10 horas apresentaram picos da fase Nb₃Al, porém as fases NbAl₃, Nb₂Al, e Nb_{ss} também apareceram nas tratadas que haviam sido moídas nos tempos de 1 hora e 2,5 horas. Portanto, apenas com moagens acima de 5 horas é exequível obter a fase diretamente a fase Nb₃Al.

Qi *et al.* (2014) ressaltam que há uma composição ideal entre as investigadas (23 %at. a 27 %at. de Al), e que aumentar o teor de Al deveria ser uma forma eficaz de reduzir o tempo de moagem para Nb₃Al. Entretanto, segundo os autores, existe um teor ótimo de Al, onde a amostra exhibe unicamente a fase Nb₃Al, sem contaminações, que é a composição de Nb-26Al (%at.).

No trabalho seguinte, responsável pela fabricação de supercondutores de Nb₃Al em fios, Qi *et al.* (2015) prepararam as amostras de (Al, Nb) por moagem utilizando os mesmos parâmetros de seu artigo anterior. Em seguida, os pós de MA foram acondicionados em um tubo de Nb (Ø10x2,5 mm) que tinha o objetivo de ser uma camada de barreira de proteção à contaminação, e o tubo de Cu como revestimento externo (Ø12,5x1,1 mm) para processamento de trefilação e laminação para fabricar fios precursores. Depois, os fios foram dispostos em um forno tubular para tratamento térmico a 800 °C por 10 h em atmosfera de argônio.

Foi visto pelo MEV que durante o TT houve uma redução do volume, acarretando o encolhimento do núcleo e o aparecimento de vacâncias durante a formação do Nb₃Al, e isto levou a um empacotamento inadequado entre as partículas. Como estes defeitos não puderam ser reparados com o TT a baixas temperaturas, a capacidade de condução de corrente do supercondutor de Nb₃Al não foi suprimida.

Sina e Iyengar (2015) realizaram estudos sobre a formação de aluminetos (NbAl₃, Nb₂Al e Nb₃Al) em misturas com os pós Nb-Al pelo processo de síntese de alta temperatura autopropagável ativada mecanicamente (MASHS). Esse processo resulta da combinação de duas etapas. A primeira é a moagem de bolas de curta duração de uma mistura dos pós elementares, seguida de uma reação de síntese de alta temperatura autopropagante (SHS) induzida pela exotermicidade da reação de Nb+3Al.

Após a preparação da amostra por MA, a síntese é iniciada pelo aquecimento pontual de uma pequena parte (geralmente o topo) da amostra, e, uma vez iniciada, uma onda de reação exotérmica varre o material. A MA de pós das composições Nb-25Al %at., Nb-33,3Al %at. e Nb-75Al %at., foram estudadas durante um ciclo de aquecimento em um DSC.

Os autores caracterizaram o tamanho das partículas de alumínio e a taxa de aquecimento, assim como os produtos da reação usando MEV-EDS e DRX. Para todas as amostras, quanto maiores os teores de Al, maior foram as temperaturas de início da reação. O NbAl_3 foi o primeiro composto a se formar em todas as misturas, independentemente da composição inicial, sendo todas as reações de nucleação heterogêneas. Com o aquecimento acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ identificaram a formação de NbAl_3 , apenas, em amostras ricas em Al e uma combinação de NbAl_3 e Nb_2Al , juntamente com Nb_{ss} nas regiões ricas em Nb. Portanto, um segundo tratamento térmico nessas amostras ricas em Nb, fez com que o produto se transformasse na fase estável correspondente. Os autores verificaram que para a formação do NbAl_3 , uma entalpia de $153 \pm 15\text{ kJ mol}^{-1}$ e uma energia de ativação de $255 \pm 26\text{ kJ mol}^{-1}$ foram calculadas a partir de dados de DSC.

A partir de um processo proposto por Iizumi *et al.* (2006), no qual o tempo de MA necessário para a formação do NbB_2 diminui de 50 horas para 20 horas, com o aumento do tamanho das esferas, Hanusová, Cupera e Dlouhy (2015) resolveram, a partir do composto de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$, aplicar este estudo e verificar se haveria alguma possibilidade de formação de fase intermetálica Nb_3Al , para, posteriormente, utilizá-la como reforço da matriz de alumínio.

Para isso, uma mistura de óxido de Nb e pós puros de Al foram submetidas à MA, em um moinho planetário, com razão massa/esfera de 1:15, sendo o tamanho das esferas fixados em 15 mm, rotação de 300 rpm, atmosfera de argônio, sem o emprego de nenhum PCA e tempos de MA de 2, 3, 5 e 12 horas. As técnicas utilizadas para analisar as partículas de pó antes e após a MA foram MEV e DRX e, para as propriedades térmicas, utilizou-se DSC. Pelos resultados de DRX, foi possível observar que até 5 horas de MA há apenas uma reação de troca entre Al e Nb_2O_5 resultando na formação de Al_2O_3 e Nb. Mas, após 12 horas de MA, apenas a fase intermetálica Nb_3Al foi formada e a curva de DSC mostrou a sua formação.

Estudando a fabricação do supercondutor de Nb_3Al por MA com o intuito de se evitar processos de tratamentos térmicos de ultra-altas temperaturas e diminuir os custos de preparo, Zhang *et al.* (2016) realizaram otimizações para produção por MA, iniciando com uma moagem manual com a composição de Nb-75Al %at. por 30 minutos sob atmosfera de argônio, prosseguindo de MA em um moinho Spex, com tempos de 1 a 6 horas e relação massa de pó/massa de esfera variando de 1:5 a 1:10. Depois foram realizadas compactações em pastilhas, com diâmetro de 11,5 mm e espessura de 1,5 mm, seguidas de vedação em tubo de quartzo. As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 850, 900 e 950 $^\circ\text{C}$, com tempos de 1 a 10 horas e resfriamento dentro do forno. A caracterização da estrutura cristalina e a composição das fases foram realizadas por DRX, a microestrutura foi analisada usando um

microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo equipado com EDS para identificar as fases constituintes e suas composições químicas.

Foram identificadas contaminações de Nb_2N , nas amostras com tempos de MA acima de 3 horas e 10 horas de tratamento térmico a 850 °C. Com o aumento da temperatura para 900 °C, a contaminação quase não foi identificada, mas o tratamento de 950 °C resultou na contaminação de Nb_2N e Nb_4N_5 . Portanto, os autores concluíram que a temperatura de tratamento térmico de 900 °C pode produzir menos impurezas do que a 850 e 950 °C e, assim, não afetar as propriedades supercondutoras das amostras. Em resumo, as condições ótimas de preparação do supercondutor Nb_3Al foram obtidas com o tempo de moagem de 1 hora e TT de 900 °C por 1 hora.

Mournani, Golikand e Asadabad (2016) realizaram uma análise termodinâmica comparativa da formação de fases supercondutoras de Nb_3Sn e Nb_3Al , nanocristalinas e amorfas, durante a MA. Com os pós de alta pureza (Nb - 99,8%, Sn e Al 99,99%) os autores utilizaram as composições de Nb-25Sn (%at.) e Nb-25Al %at.) em um moinho Spex com atmosfera de Argônio, velocidade de 630 rpm, utilizando esferas de aço endurecido de 10 mm de diâmetro, com relação massa de pó/massa de esfera de 1:10. Com tempos de MA de 2, 10 e 28 horas para amostras do sistema Nb-Sn e 7,14, 27 e 41 horas para as amostras do sistema Nb-Al.

Após prensá-las, as amostras foram tratadas em um forno de alto vácuo. As transições de fase e evoluções microestruturais durante a MA foram estudadas por DRX, a morfologia foi investigada por MEV, e a energia livre de Gibbs, assim como a entalpia de mistura, foram calculadas usando a teoria semiempírica de Miedema. Comprovou-se que a fase Nb_3Sn apresentou melhores condições para formação na moagem, sendo identificada após 28 horas MA. Quanto à liga do sistema Nb-Al, mesmo com o tempo de 41 horas de processo, não foram suficientes para formar o composto intermetálico na MA. A fase Nb_3Al também demonstrou necessidade de maior temperatura de tratamento térmico, sendo obtida à temperatura de 850 °C, enquanto para Nb_3Sn , 650 °C foram suficientes.

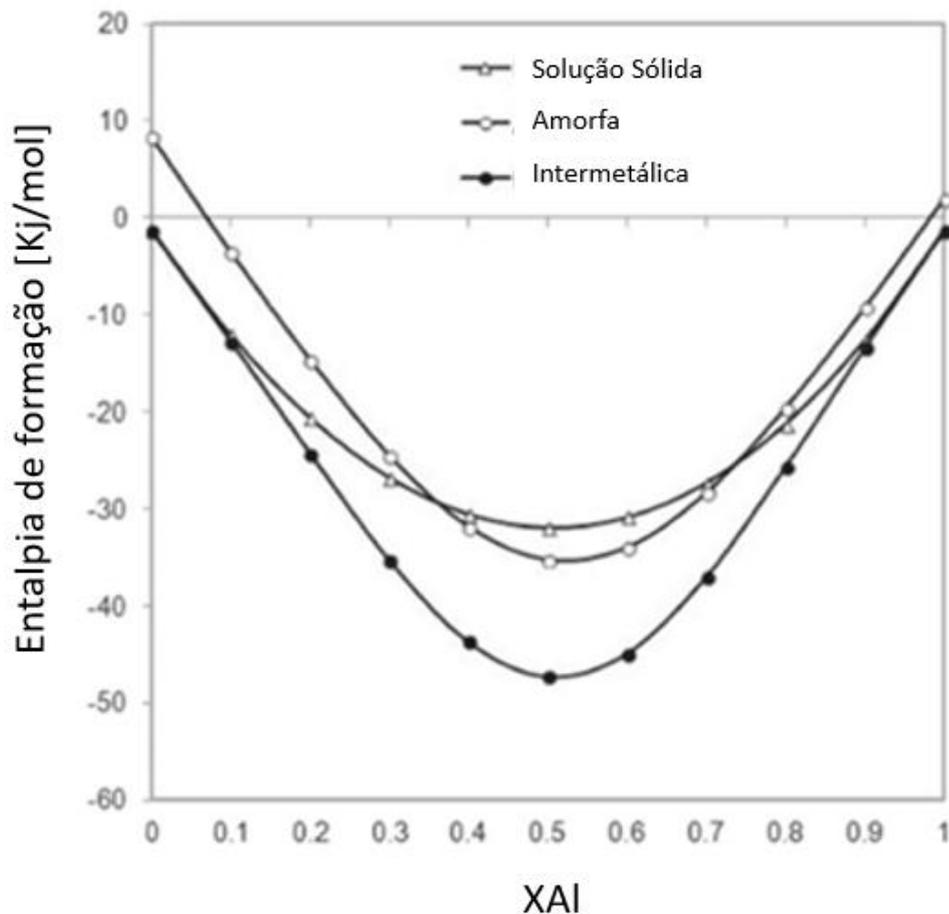
Uma explicação importante considerada por Mournani, Golikand e Asadabad (2016) sobre não apresentar a formação da fase Nb_3Al durante a MA, e de muita valia para este trabalho, é que para a composição Nb-25Al (%at.), as energias livres de Gibbs para a formação das fases amorfa e solução sólida são menos negativas que a fase intermetálica (Nb_3Al).

A curva (Figura 14) mostra que o composto intermetálico é termodinamicamente a fase preferida e foi a fase mais estável. Mas, nesse sistema, a formação do composto intermetálico

Nb_3Al não foi observada nem mesmo após 41 horas de MA, porque a formação de um composto em um processo de não-equilíbrio depende de dois fatores: os termodinâmicos e os cinéticos.

A termodinâmica do processo inclui a energia livre de Gibbs, enquanto a cinética inclui o calor de formação e a energia de ativação do processo, os quais determinam a velocidade do processo. Portanto, em alguns casos, como o do sistema Nb-Al, as condições do processo são adequadas para a formação do composto, termodinamicamente, porém a velocidade do processo é baixa o suficiente para não ser formada por moagem. Assim, a formação do composto falha cineticamente. Portanto, um tratamento térmico é imprescindível para se obter a ativação necessária para a fase desejada e, dessa forma, atender a ambos os fatores.

Figura 14 - Energia livre de Gibbs em função da composição para solução sólida, composto intermetálico e fase amorfa para o sistema Nb-Al



Fonte: Adaptado de Mournani, Golikand e Asadabad (2016).

Se as condições do processo forem adequadas, termodinamicamente e cineticamente, como no sistema Nb/Sn, a fase se forma ainda na moagem. Mas, a fase Nb_3Al tem menor entalpia de formação (sendo sua energia livre menos negativa) entre os três compostos intermetálicos do sistema Nb-Al (Mahdouk; Gachón; Bouirden, 1998) e também a mais alta

energia de ativação dentre os mesmos (Brahmbhatt; Das; Prahdan, 2014). Portanto, sua velocidade de formação é menor, requerendo tratamento térmico, caso a MA não ofereça a energia de ativação suficiente.

Naghiha *et al.* (2017) também estudaram a formação e a estabilidade da fase intermetálica Nb_3Al a partir de pós metálicos puros de Nb e Al com purezas acima de 98,5% e composição Nb-25Al %at. por MA e posterior TT. A moagem ocorreu em um moinho de bolas planetário sob atmosfera de argônio, nos mesmos tempos que Mournani, Golikand e Asadabad (2016) (7, 14, 27 e 41 horas). Entretanto, a rotação e a relação massa de pó/massa de esfera se diferem, sendo 500 rpm e 1:20. O TT foi realizado também foi com os mesmos parâmetros de Mournani, Golikand e Asadabad (2016). As transições de fase após MA e TT foram caracterizadas por DRX, e a análise microestrutural por MEV e TEM. E os resultados mostram que nos estágios iniciais de moagem, a solução sólida de (Al, Nb) foram formadas com uma estrutura nanocristalina, a qual é transformada na estrutura amorfa por tempos superiores a 27 horas.

Ressalta-se que os picos de Al desaparecem completamente após 14 horas de processo, o que se justifica pela dissolução do Al em Nb, já que a moagem sendo um processo fora do equilíbrio termodinâmico, a maneira de diminuir a energia interna do sistema é encontrada ao se dissolver mais soluto. Ademais, os autores concluíram nesta pesquisa que o intermetálico Nb_3Al pode ser sintetizado por TT a 850 °C por 7 horas, tendo horas de moagem inferiores a 20 horas. E que as energias livres de Nb_3Al e Nb_2Al são menores do que a solução sólida de (Al, Nb) no diagrama de fases de equilíbrio do sistema Nb-Al. Por outro lado, no sistema fora do equilíbrio, apresentado pela MA, esses intermetálicos possuem entalpias de formação mais altas, portanto, a MA impulsiona a formação das fases (Al, Nb). Em continuação da moagem, a fase de solução sólida transformou-se em uma fase amorfa, devido ao aumento da fração volumétrica dos contornos de grãos e seu desordenamento.

A fim de estudar melhorias significativas das propriedades críticas de densidade de corrente (J_c) e a temperatura de transição supercondutora (T_c) do supercondutor Nb_3Al pela rota de MA e sinterização a quente (HP), Lin *et al.* (2017) produziram *bulks* a partir de experimentos da MA dos pós elementares de Nb e Al com pureza superiores a 99,8%, tempo de 1 a 5 horas, em um moinho Spex em atmosfera de Argônio e relação massa de pó/massa de esfera de 1:10. O objetivo foi verificar se a sua microestrutura porosa e a fraca conectividade de grãos seriam eliminadas pelo tratamento por pressão a quente, assim como já observado em trabalhos sobre MgB_2 , Bi_2Sr_2 e $CaCu_2O$, onde ocorreu o empacotamento intergranular de

supercondutores de pós sinterizados (FUCHS *et al.*, 2013; LARBALESTIER *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2014).

Com base na motivação acima, os autores prepararam uma série de supercondutores Nb₃Al, para os quais as amostras foram sinterizadas a 950 °C por 3 horas em vácuo com pressão uniaxial de 0, 10, 20 e 30 MPa, respectivamente. Os resultados sugerem que nas amostras em que a formação da fase Nb₂Al apareceu, houve menor desempenho do material, uma vez que restringe a porção de alumínio disponível para a fase Nb₃Al e, conseqüentemente, as propriedades T_c e J_c são mais baixas, apresentando pior resultado como supercondutor. Mas em resumo, a sinterização HP pode melhorar amplamente as propriedades T_c e J_c dos supercondutores Nb₃Al produzidos por MA, principalmente para amostras com os parâmetros de tempo de MA de 3 h, TT a 950 °C por 3 horas e pressão de sinterização de 30 MPa. O J_c atinge 6,7x10⁴ (A/cm² a 8 K e 7 T) e T_c de início é de 15,7 K, sugerindo uma propriedade de alta densidade de corrente em aplicações de ímas de alto campo magnético.

Na pesquisa de Li *et al.* (2019) foram analisadas as propriedades supercondutoras e estrutura cristalina de fios de Nb₃Al de alto desempenho fabricados por dois métodos diferentes, o RHQ e a MA. O primeiro método usa a tecnologia *jelly-roll* para fazer o fio precursor de Nb-Al, depois emprega o processo de aquecimento e resfriamento rápido (RHQ) para formar a fase (Al, Nb) e, finalmente, transformar o (Al, Nb) em Nb₃Al por TT entre 800–900 °C.

Já pela MA, o pó obtido é uma solução sólida saturada de Nb-Al, sobre o qual utilizou-se os parâmetros de tempo entre 30 minutos a 20 horas, relação massa de pó/massa de esfera 1:10, em um moinho Spex sob atmosfera de argônio. As amostras foram colocadas em um tubo de nióbio metálico e, em seguida, submetidas a trabalho a frio para formar um fio. Posteriormente, foi realizado o TT entre 800 - 1000 °C para transformar a fase (Al, Nb) na fase Nb₃Al. Chegaram à conclusão que ambos os métodos podem produzir a fase de solução sólida supersaturada de (Al, Nb). No entanto, o desempenho dos fios de Nb₃Al consequentes são bastante diferentes. Os fios fabricados pelo método RHQ apresentam T_c e J_c muito melhores do que aqueles preparados pela técnica de MA, e nos dois processos obtiveram a microestrutura e a composição local da fase Nb₃Al durante o processamento.

Com o objetivo de fornecer uma nova perspectiva para entender a complexa microestrutura e a evolução de fase em vários sistemas de tamanho nanométricos durante o processo de MA, combinadas com observações microestruturais e experimentos de TT, Li *et al.* (2019) realizaram um estudo sistemático desse comportamento no sistema Nb-Al. Alguns pesquisadores consideraram que a amorfização por MA está intimamente relacionada à formação de ligas amorfas na interface e contornos de grão com alternadas camadas finas

crystalinas, por reação de interdifusão em estado sólido (SCHWARZ; PETRICH; SAW, 1985; HELLSTERN; SCHULTZ, 1986; ECKERT; NEWTON; KLEPPA, 1991).

Com base nessas premissas, Li *et al.* (2019) estudaram a termodinâmica da interface analisando a importância da amorfização do sistema nano-dimensionado durante o processo de MA. Os autores realizaram experimentos com pós de Nb e Al, com pureza de 99,5%, na composição de Nb-33,3Al %at., com proporção de massa/esfera de 1:10, sendo as esferas de aço inox de 6 e 10 mm. O processo de MA foi desenvolvido de forma descontínua, consistindo de 30 minutos de moagem seguidos de mais 30 minutos de descanso, em um moinho de bolas planetário sob atmosfera de argônio, considerando os tempos reais de moagem de 4, 8 e 20 horas, respectivamente.

As composições das fases foram analisadas por DRX e foram calculados, por Williamson-Hall com base nos dados de DRX, o parâmetro de rede, o tamanho de grão e a microdeformação. A microestrutura foi investigada usando TEM e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Ademais, os autores adotaram EDS para detectar a composição elementar, e DSC para os pós moídos por 4, 8 e 20 horas. Os tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 500 K a 850 K (~227 a 577 °C) com a taxa de aquecimento de 20 K/min sob proteção de argônio. Os experimentos de DSC sob diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 K/min) também foram conduzidos para a amostra moída por 8 horas.

As inferências resultantes desse trabalho demonstram a existência de uma camada amorfa de Nb-Al ao redor dos nano-grãos de Nb após as moagens de curta duração (abaixo de 20 horas), sendo confirmadas com base na observação HRTEM e no comportamento de cristalização no experimento de TT. Na medida que se aumenta os tempos de MA, a espessura da camada amorfa aumenta e atinge sua espessura crítica (o valor previsto é de 1,9 nm e o valor de observação experimental é de 2,2 nm), então cristaliza-se em solução sólida de (Al, Nb). Este procedimento de evolução de fase melhora significativamente a solubilidade sólida do (Al, Nb) à temperatura ambiente.

Além disso, a análise e o cálculo termodinâmico da interface baseados em um modelo desenvolvido por Sommer *et al.* (2006), que é advindo do modelo de Miedema (Boer *et al.*, 1988), foi aplicado a diversos sistemas binários apropriadamente como Al-Si e Fe-Zr, considerando expressões para as energias de Gibbs de superfícies, interfaces e fases de interface foram obtidas em termos de entalpia e contribuições de entropia. Todas as contribuições possíveis para a entropia das fases e interfaces, como configuração, vibração, natureza das propriedades eletrônicas e magnéticas podem servir de referência para o mecanismo de

formação e evolução dessa camada amorfa no sistema binário Nb-Al durante o processo MA, como apresentado na Figura 16. Sendo, portanto, resumido nas etapas “a”, “b”, “c” e “d”, adotando-se como interface inicial a simbologia $\langle \rangle$ para uma fase cristalina e $\{ \}$ para fase amorfa, Figura 15.

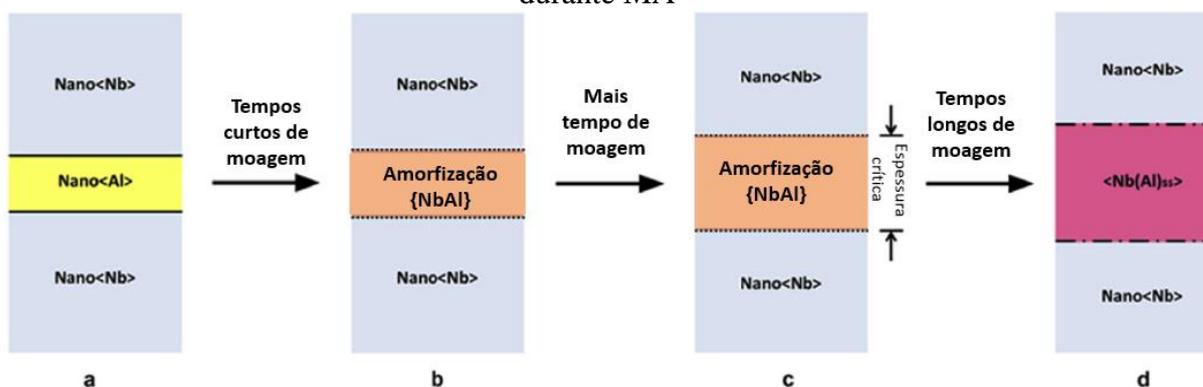
(a): Estado antes da MA, é simplesmente uma mistura de Nb e Al, ao qual assume-se duas fases cristalinas independentes $\langle \text{Nb} \rangle$ e $\langle \text{Al} \rangle$;

(b): À medida que o processo de MA se inicia, (de acordo com os dados de DRX, experimentos de TT e a análise de DSC), mais Al entra na rede do Nb e camadas amorfas ao redor dos nanogrãos de Nb são produzidas. Configurando a interface entre $\langle \text{Nb} \rangle$ e $\{ \text{NbAl} \}$. A termodinâmica da interface do sistema Nb-Al a 25°C, foi calculada com base no modelo de interface, ao qual existe uma força motriz positiva para a formação de uma camada amorfa de $\{ \text{NbAl} \}$, em torno dos nanogrãos de Nb, que devem se formar entre 8 a 20 horas de MA;

(c): Ao passo que o tempo de MA prossegue, a espessura da camada amorfa aumenta e atinge sua espessura crítica, obtida experimentalmente no valor de 2,2 nm (o valor previsto era de 1,9 nm). Assim, pode-se acreditar que a camada amorfa tem uma espessura crítica e a cristalização ocorre quando a camada amorfa atinge essa espessura;

(d): Com base nestes fenômenos, sugere-se que tempos longos de MA (acima de 20 horas) promovem a cristalinidade da camada amorfa e o produto deve ser a solução sólida (Al, Nb).

Figura 15 - Representação esquemática da evolução da fase e interface no sistema Nb-Al durante MA



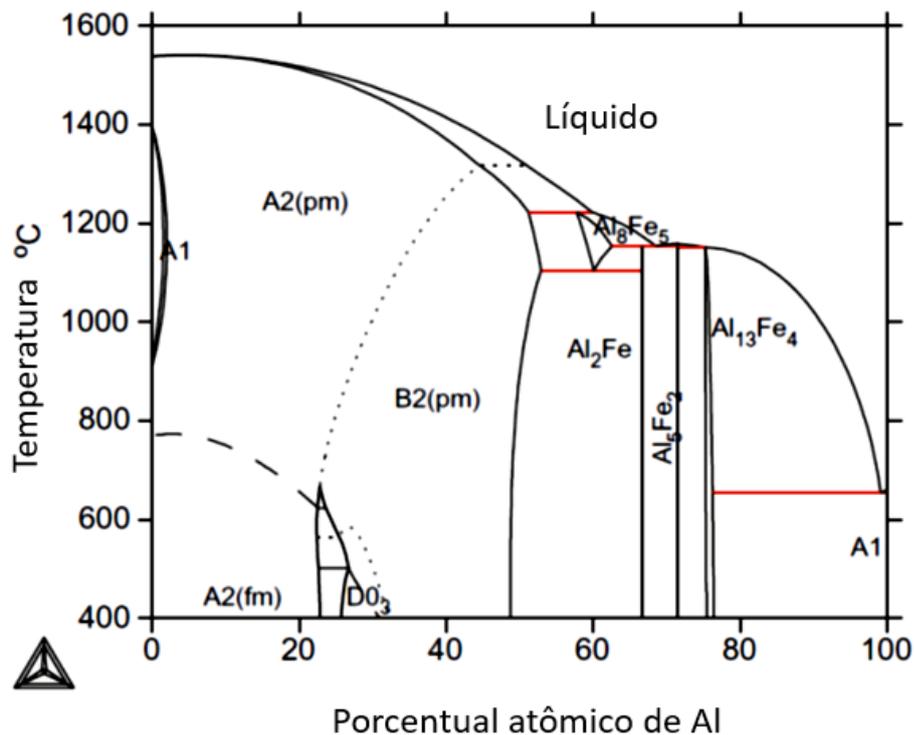
Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2019).

2.5. SISTEMA BINÁRIO Al-Fe

Ressalta-se que o sistema binário Al-Fe é vastamente estudado, com grande número de publicações e diversos trabalhos experimentais e modelagens estão disponíveis na literatura. Assim sendo, este sistema será sucintamente apresentado neste trabalho apenas a título de conhecimento.

Este sistema apresenta as fases intermetálicas: Al_2Fe , formação peritética; Fe_2Al_5 formação congruente; $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, formação peritética; Fe_5Al_8 (ϵ), formação peritética e decomposição eutetóide. Também são encontradas duas reações eutéticas, uma ocorrendo entre as fases FeAl_2 e Fe_2Al_5 e a outra entre as fases $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ e Al_{SS} , representados no diagrama de fases da Figura 16.

Figura 16 - Proposta para o diagrama de fases do sistema Al-Fe calculada por Sundman *et al.* (2009)



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

A Tabela 10 mostra as informações cristalográficas das fases sólidas consideradas estáveis neste sistema compiladas de Villars e Calvert (1991).

Tabela 10 - Informações cristalográficas das fases estáveis no sistema Al-Fe

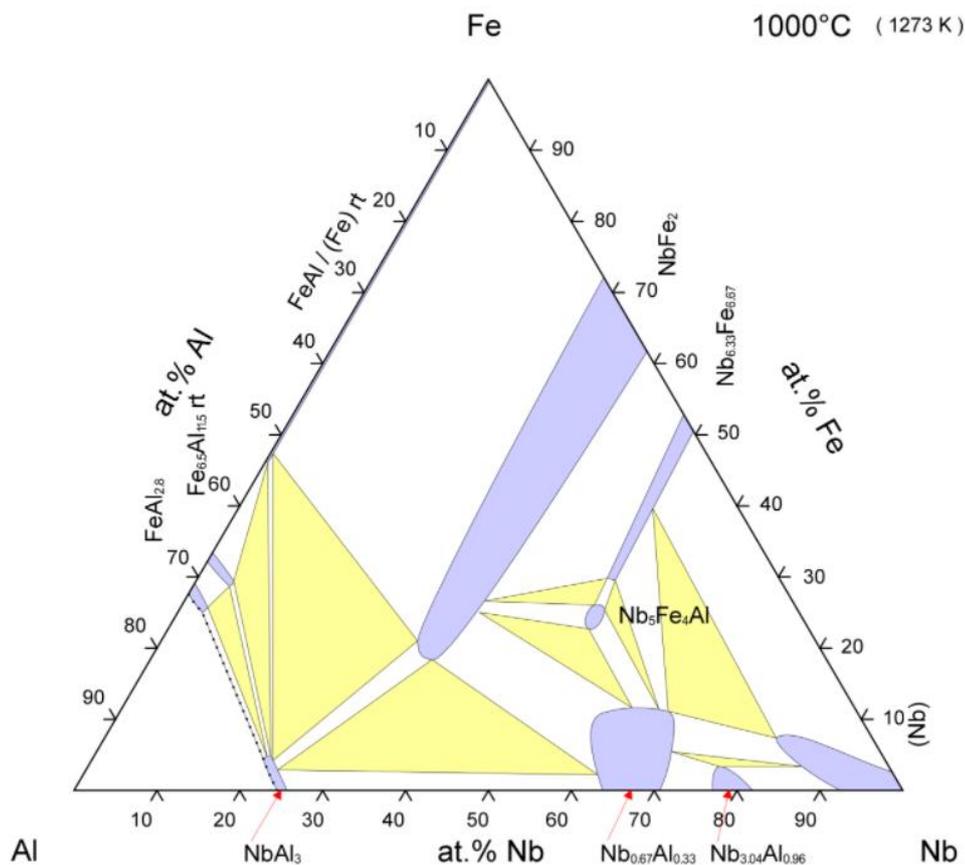
Fase	Designação Strukturbericht	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Protótipo
α FeSS	A2	cI2	Im $\bar{3}$ m	W
γ FeSS	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu
Fe ₃ Al	D0 ₃	cF16	Fm $\bar{3}$ m	BiF ₃
FeAl	B2	cP8	Pm $\bar{3}$ m	CsCl
Fe ₅ Al ₈ (ϵ)	D8 ₂	cI52	I4 $\bar{3}$ m	Cu ₅ Zn ₈
FeAl ₂	-	aP18	P1	FeAl ₂
Fe ₂ Al ₅	-	oC16	Cmcm	-
Fe ₄ Al ₁₃	-	mC102	C2/m	-
Al _{SS}	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu

Fonte: Villars e Calvert (1991).

2.6. SISTEMA TERNÁRIO Al-Fe-Nb

O sistema ternário Al-Fe-Nb foi investigado experimentalmente pela primeira vez por Raman (1966) que avaliou a seção isotérmica a 1000 °C (Figura 17) utilizando técnicas metalográficas e difratometria de raios X. Nesta proposta, pode-se destacar: (a) a ausência da fase intermetálica binária Fe_2Al_5 , que é considerada estável atualmente (ver Figura 17); (b) a elevada solubilidade de Al nas fases binárias do sistema Fe-Nb “Laves e μ ” (Identificadas como NbFe_2 e $\text{Nb}_{6.33}\text{Fe}_{6.67}$ na Figura 17); (c) e a existência de uma fase ternária de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Fe}_4\text{Al}$ que não teve a sua estrutura cristalina determinada.

Figura 17 - Seção isotérmica a 1000 °C proposta para o sistema Al-Fe-Nb por Raman (1966)



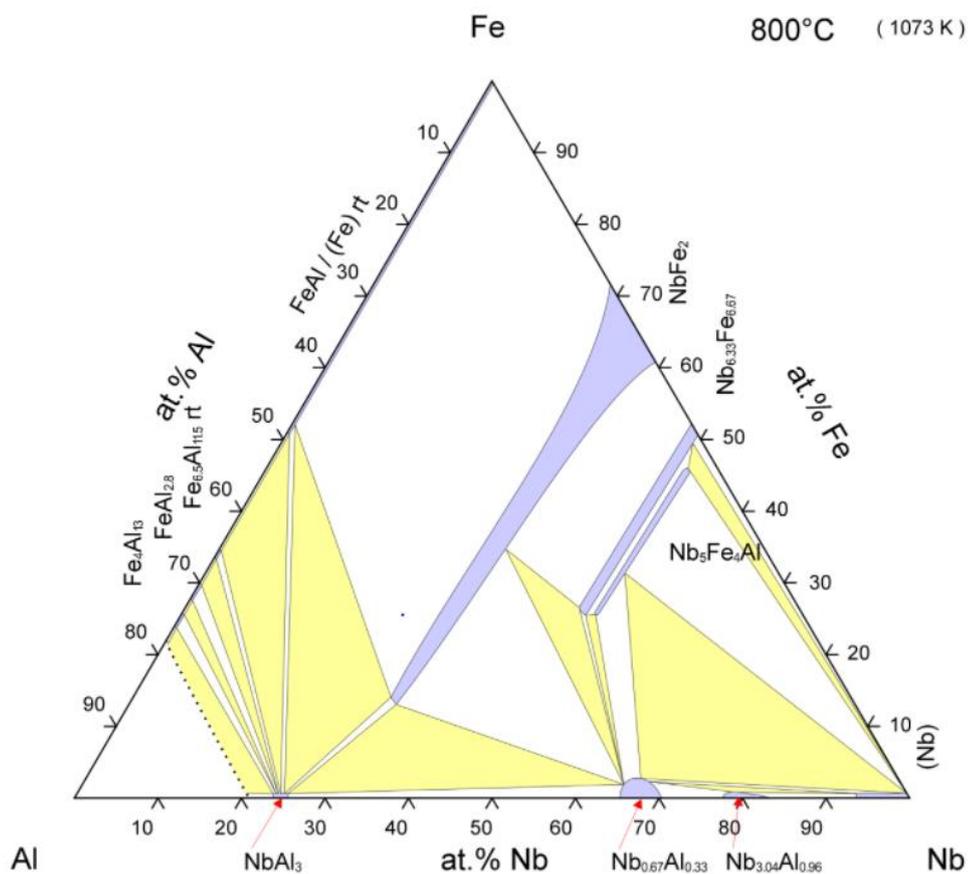
Fonte: ASM International (2016).

Posteriormente, também utilizando análise metalográfica, juntamente com difratometria de raios X, Burnashova, Ryabov e Markiv (1970) propuseram uma seção isotérmica a 800 °C (Figura 18) para este sistema. As fases binárias do sistema Nb-Al, no diagrama proposto por Raman (1966), indicam uma solubilidade de aproximadamente 10 (%at.) de Fe. Entretanto, Burnashova, Ryabov e Markiv (1970) descrevem uma solubilidade consideravelmente menor

de Fe, em torno de 1-2 %at. Nesta proposta, a fase ternária também indicada como $\text{Nb}_5\text{Fe}_4\text{Al}$, apresenta uma faixa de solubilidade significativamente mais ampla, com teor de Nb constante e estabilidade paralela à fase $\text{Nb}_{6,33}\text{Fe}_{6,67}$. Assim como Raman (1966), Burnashova, Ryabov e Markiv (1970) não realizaram nenhuma análise da estrutura cristalina da fase ternária, e a exata faixa de homogeneidade das demais fases não foi determinada, sendo as posições da maioria dos triângulos de amarração nas seções isotérmicas uma estimativa aproximada.

Vale destacar, também a presença das três fases intermetálicas estáveis no sistema binário Fe-Al, incluindo a fase $\text{FeAl}_{2,8}$ de estequiometria próxima a Fe_2Al_5 , aceita atualmente.

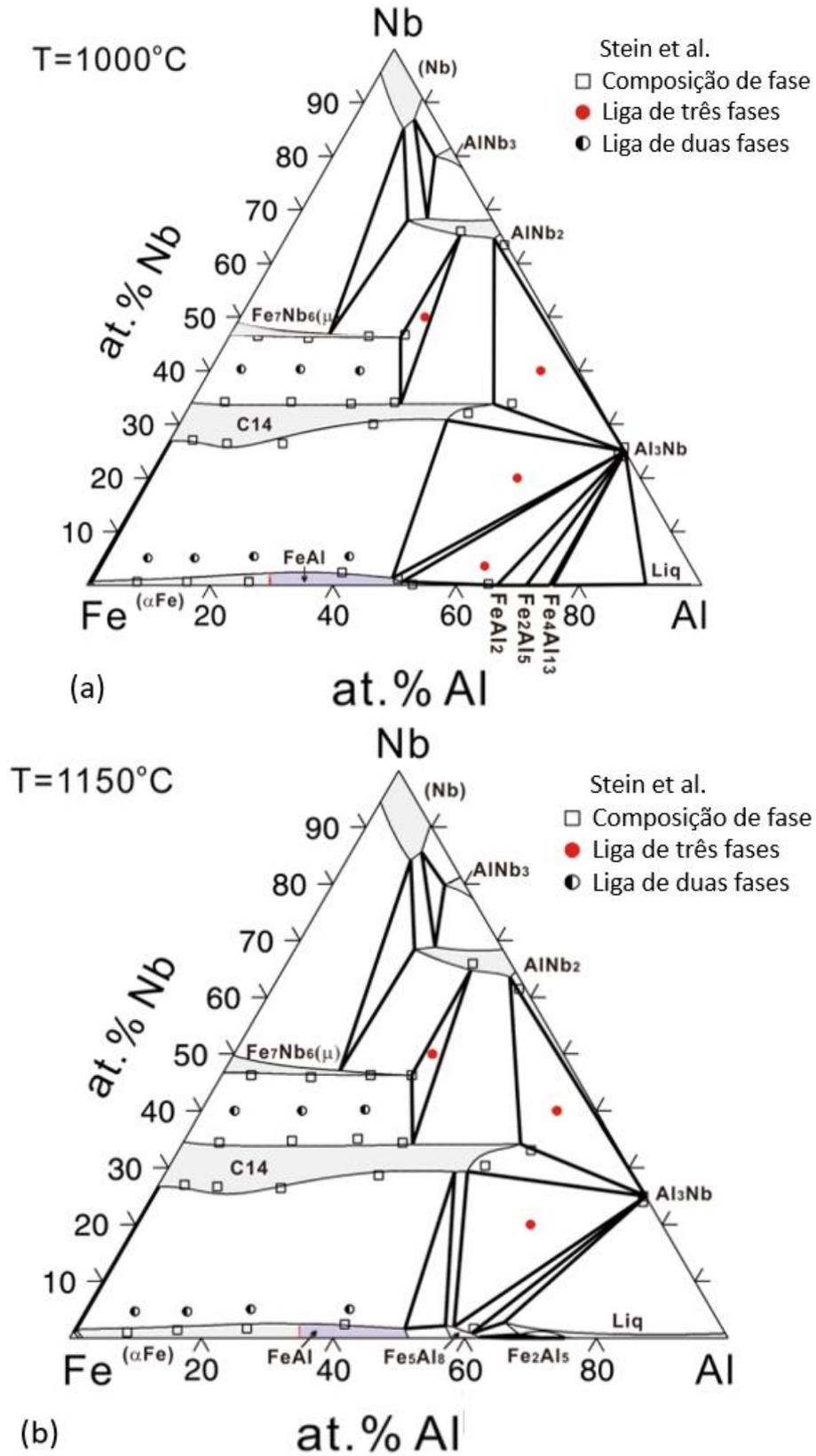
Figura 18 - Seção isotérmica a 800 °C proposta para o sistema Al-Fe-Nb por Burnashova, Ryabov e Markiv (1970)

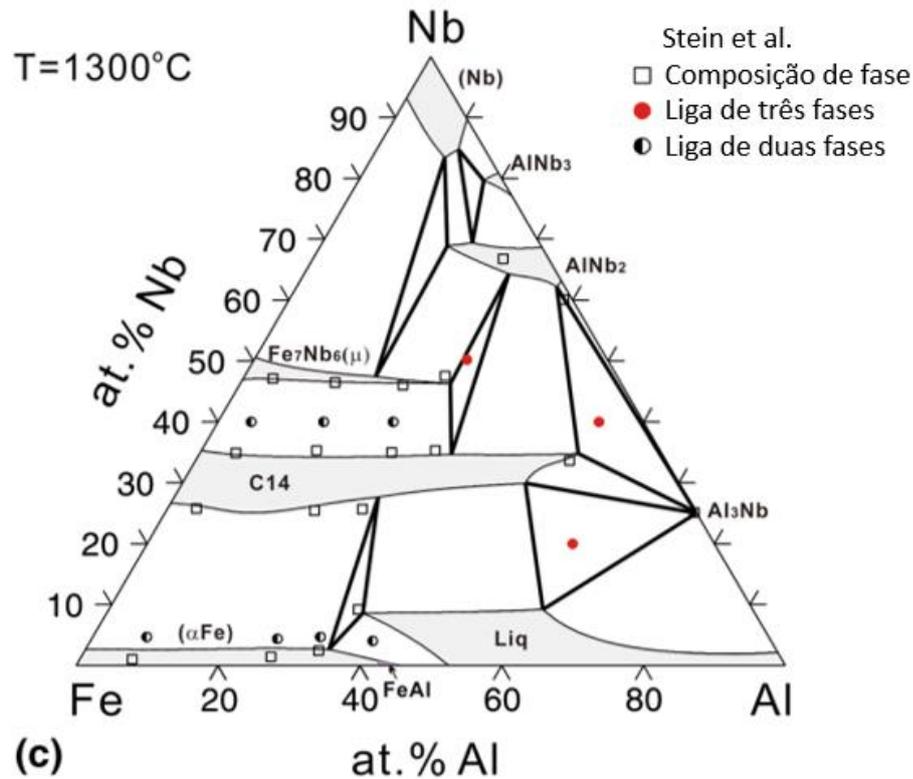


Fonte: ASM International (2016).

Raghavan (1987) revisa o sistema, consolidando as informações existentes na literatura até aquele momento, por Raman (1966) e Burnashova, Ryabov e Markiv (1970), apresentando uma proposta para seção isotérmica a 800 °C. Bejarano (1994), em sua tese, publicou propostas para a seção isotérmica a 1000 °C (Figura 19a) e uma parcial para projeção *liquidus* (Figura 19b). Seus estudos incluíram análises por métodos metalográficos (MO, MEV), análises de composição de fases por microanálise de sonda eletrônica (EPMA), difratometria de raios X

Figura 21 - Seção isotérmica calculada a (a) 1000 °C, (b) 1150 °C e (c) 1300 °C do sistema Al-Fe-Nb em comparação com dados experimentais por Palm (2009) e Stein *et al.* (2015)



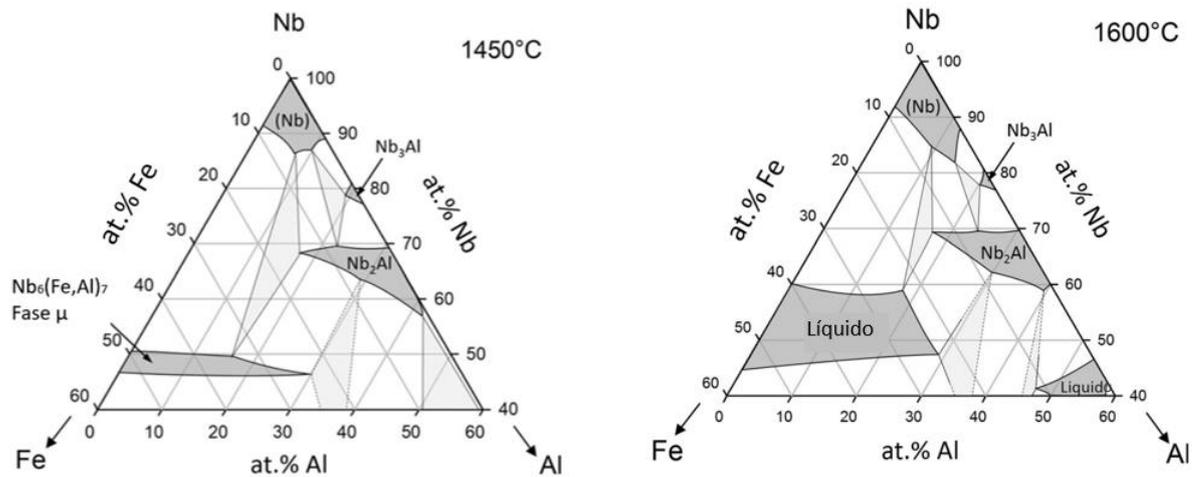


Fonte: Adaptado de He, Qin e Stein (2017).

As ligas à base de Nb de alto ponto de fusão, são uma promessa significativa para o desenvolvimento de novos materiais de alta temperatura para aplicações estruturais, entretanto esta região permanecia inexplorada devido às dificuldades técnicas (difusão lenta em razão dos altos teores de Nb levam a tempos de tratamentos térmicos elevados ou a necessidade de tratamentos de equilíbrio em temperaturas elevadas). Assim, Stein e Philips (2018) realizaram experimentos em onze ligas ternárias com teores de Nb acima de 60 %at., a partir de amostras fundidas a arco e pares de difusão, equilibradas a 1450 e 1600 °C (Figura 22).

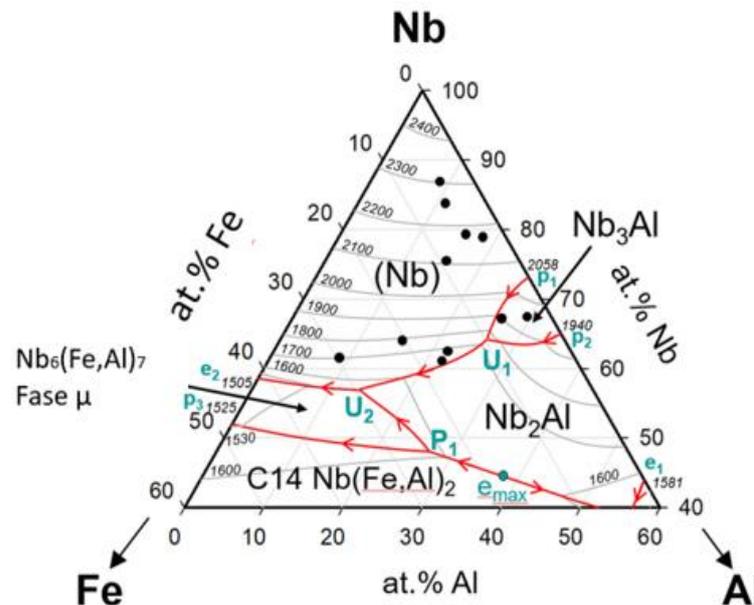
O tempo de tratamento térmico variou de 1 a 7 dias para amostras tratadas a 1450 °C, e de 6 horas a 4 dias para tratadas a 1600 °C. Além disto, através de amostras brutas de fusão, uma projeção *liquidus* foi proposta para esta região (Figura 23). Apesar de as propostas de He, Qin e Stein (2017) terem sugerido o equilíbrio de fases baseado nos resultados dos cálculos, uma boa proposta foi obtida quando comparado com os resultados obtidos por Stein e Philips (2018).

Figura 22 - (a) Equilíbrio de fases determinado experimentalmente a 1450 °C, incluindo dados para os sistemas de fronteira binários retirados de He, Stein e Palm (2015) e He, Qin e Stein (2017) e (b) seção isotérmica a 1600 °C



Fonte: Adaptado de Stein e Philips (2018).

Figura 23 - Projeção *liquidus* da região rica em Nb do sistema ternário Al-Fe-Nb realizado por Stein & Philips (2018)



Fonte: Adaptado de Stein e Philips (2018).

Os campos das fases binárias Fe_2Nb (fase Laves) e Fe_7Nb_6 (fase μ) se estendem até o sistema ternário, com o Al substituindo o Fe e, portanto, suas fórmulas podem ser escritas como $\text{Nb}(\text{Fe},\text{Al})_2$ e $(\text{Fe},\text{Al})_7\text{Nb}_6$, respectivamente. Nenhuma fase ternária é aceita como estável para este sistema. Uma descrição termodinâmica categórica do sistema Al-Fe-Nb foi obtida, e extensas comparações entre dados calculados e experimentais são apresentadas, mostrando que quase todos os dados experimentais e teóricos disponíveis estão satisfatoriamente ajustados.

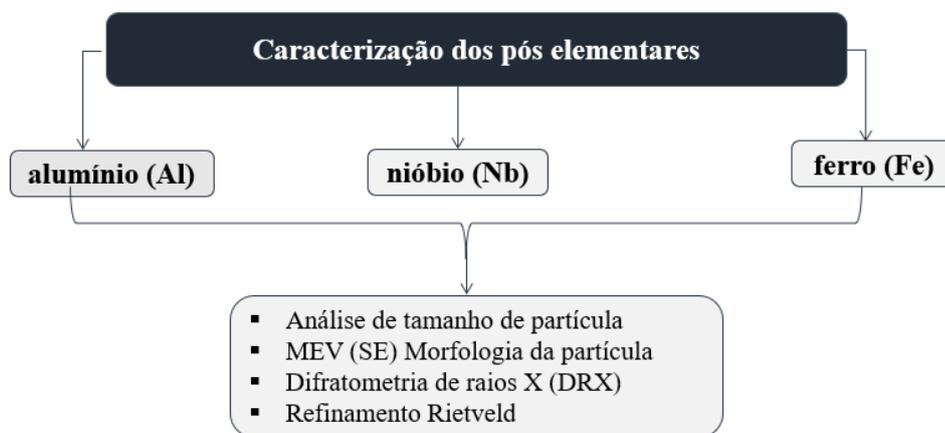
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

- Nióbio (Nb) foi processado por HDH (Hidrogenação-Desidrogenação) com pureza > 99,90 wt.% e tamanho de partícula entre aproximadamente 2 e 50 μm , produzido no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de Lorena - USP.
- Alumínio (Al) pelo processo de atomização a água, doado pelo Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP, com pureza de 99,95 wt.% e partículas entre 50 e 150 μm .
- Ferro (Fe) obtido por atomização a água, doado pela empresa Höganäs com pureza de 99,50 wt.% e tamanho de partícula entre 50 e 150 μm , segundo manual Höganäs.

Os procedimentos realizados para caracterização dos pós elementares de alumínio, ferro e nióbio, estão apresentados em fluxograma, na Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma com as etapas de caracterização realizadas aos pós elementares



Fonte: Autora.

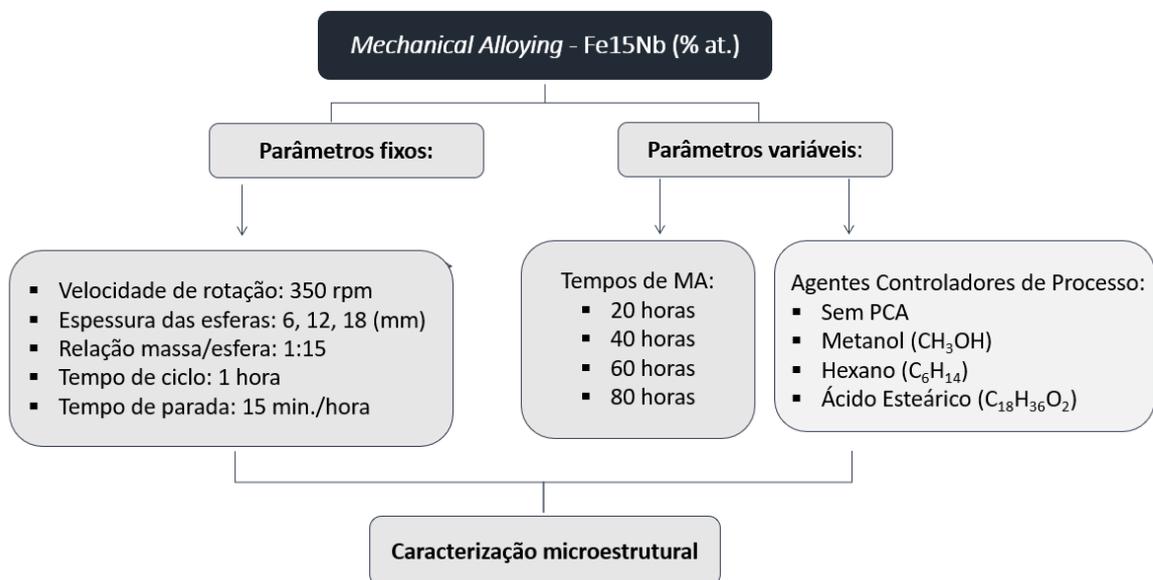
3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para a definição dos parâmetros de MA, os procedimentos foram aplicados inicialmente na amostra de composição Fe-15Nb (%at.), sendo essa uma referência para os demais experimentos. Estão apresentados sucintamente em forma de fluxograma na

Figura 25, ao qual se caracteriza como parâmetros fixos: (1) a velocidade de rotação de 350 rpm, (2) a espessura das esferas de 6 mm (25 % das esferas), 12 mm (50 % das esferas) e 18 mm (25 % das esferas). (3) relação massa de pó/massa de esfera de 1:15, (4) tempo de 1

hora para cada ciclo e (5) intervalo de 15 minutos por ciclo. E foram definidos como parâmetros variáveis quatro condições envolvendo agentes controladores de processo, sendo: (1) amostra referência (sem a utilização de PCA), (2) amostra com a utilização de 3 ml do PCA metanol, (3) amostra com a utilização de 3 ml do PCA hexano, (4) amostra com a utilização de 1 mg do PCA ácido esteárico. Essas concentrações de PCAs foram empregadas com base na publicação de Nouri e Wen, 2014. E também foram adotados quatro diferentes tempos de moagem: 20, 40, 60 e 80 horas.

Figura 25 - Fluxograma dos processos realizados na amostra de composição Fe-15Nb (% at.)

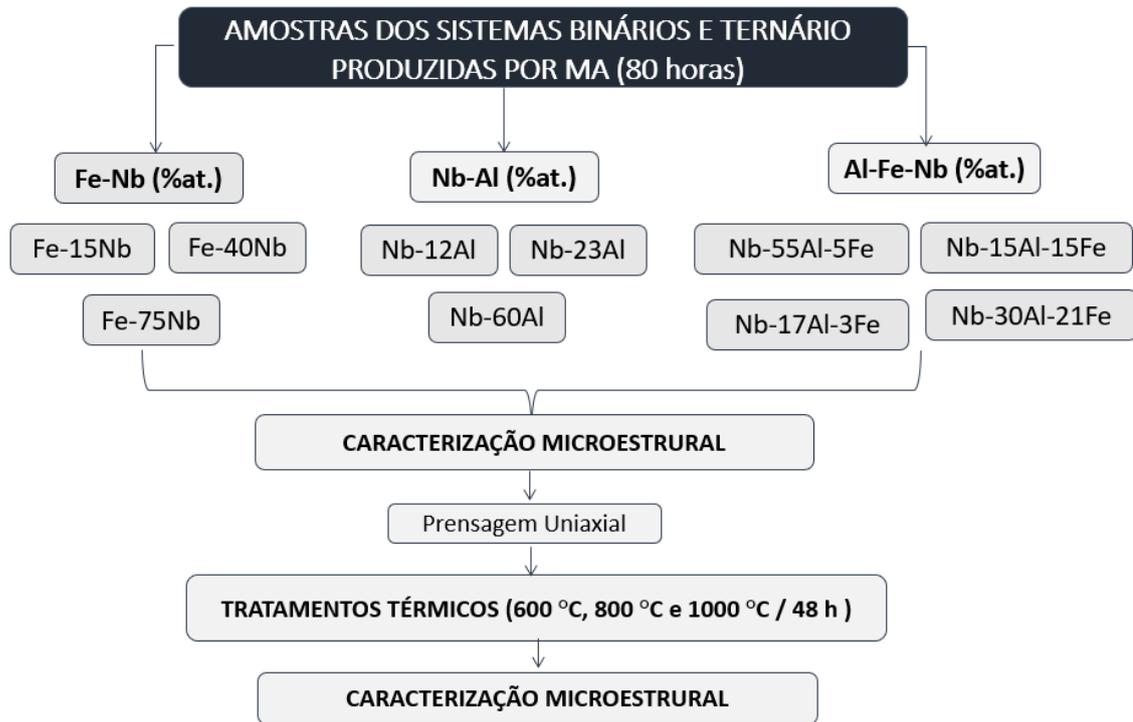


Fonte: Autora.

Após essa análise com a amostra Fe-15Nb (% at.), foram definidos os parâmetros de MA: tempo de moagem e PCA, que permitiram os melhores resultados em termos de (redução) de tamanho de partícula. Assim, estes parâmetros foram aplicados nas demais ligas dos sistemas trabalhos, como representado na Figura 26.

Foram produzidas amostras nos sistemas binários Fe-Nb e Nb-Al em composições estabelecidas nos campos bifásicos e no sistema ternário Al-Fe-Nb em regiões de alta concentração de Nb, com composições que apresentam seções isotérmicas com equilíbrio de três fases distintas. A Tabela 11 apresenta as denominações das amostras, as composições escolhidas e as porcentagens estimadas pela regra da alavanca, das fases estáveis em equilíbrio para temperatura de 1000 °C por processo de fusão, atuando como referência. Não se tem na literatura estimativas para as temperaturas de 800 °C e 600 °C, sendo, portanto, o estudo a essas temperaturas, viabilizado pelo processo de MA, um dos pontos de ineditismo deste trabalho.

Figura 26 - Fluxograma de todas as etapas realizadas para todas as amostras desse estudo



Fonte: Autora.

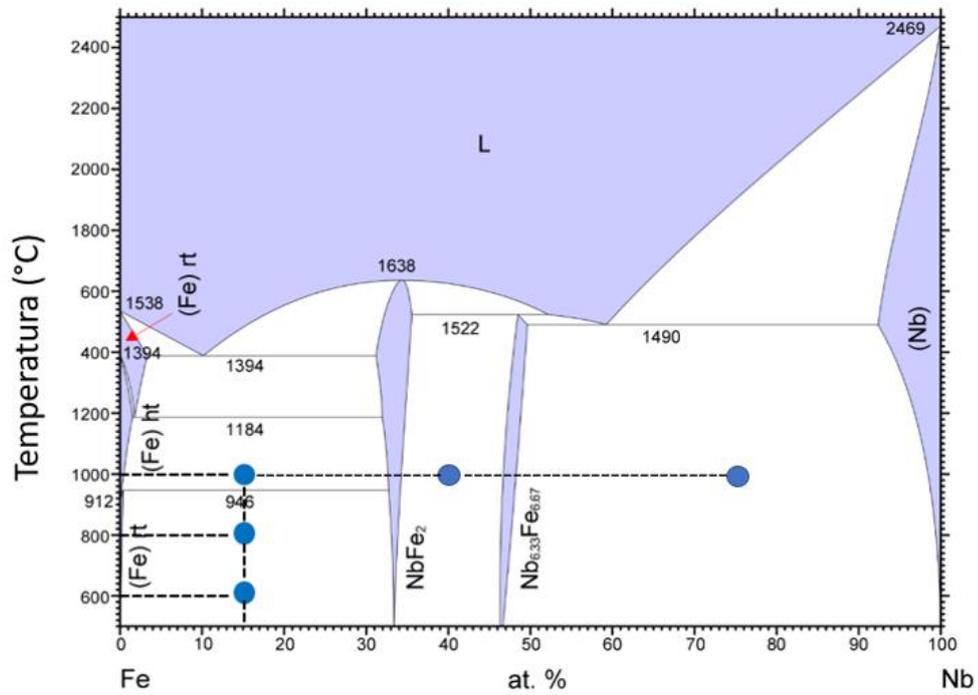
Tabela 11 – Nomenclatura, composições das ligas estudadas nesse trabalho e porcentagem das fases em equilíbrio a 1000 °C por fusão (processo referência)

Nomenclatura	Composição (% at.)	Fases em equilíbrio para temperatura de 1000 °C por fusão a arco (% at.)		
Amostra 1 = L1	Fe-15Nb	Fe α = 41,7	Fe ₂ Nb = 58,3	-
Amostra 2 = L2	Fe-40Nb	-	Fe ₂ Nb = 41,7	Fe ₇ Nb ₆ = 58,3
Amostra 3 = L3	Fe-75Nb	Nb _{ss} = 48,0	-	Fe ₇ Nb ₆ = 52,0
Amostra 4 = A1	Nb-12Al	Nb _{ss} = 31,0	Nb ₃ Al = 69,0	-
Amostra 5 = A2	Nb-23Al	Nb ₂ Al = 20,0	Nb ₃ Al = 80,0	-
Amostra 6 = A3	Nb-60Al	-	Nb ₂ Al = 30,5	Nb ₂ Al = 69,5
Amostra 7 = TL3	Nb-55Al-5Fe	Fe ₂ Nb = 9,6	Nb ₂ Al = 34,9	NbAl ₃ = 55,5
Amostra 8 = TL4	Nb-5Al-15Fe	Fe ₇ Nb ₆ = 23,3	Nb _{ss} = 28,8	Nb ₂ Al = 47,9
Amostra 9 = TL5	Nb-17Al-3Fe	Nb ₂ Al = 9,5	Nb _{ss} = 39,6	Nb ₃ Al = 50,9
Amostra 10 = TL7	Nb-30Al-21Fe	Fe ₇ Nb ₆ = 24,0	Fe ₂ Nb = 32,0	Nb ₂ Al = 44,0

Fonte: Autora.

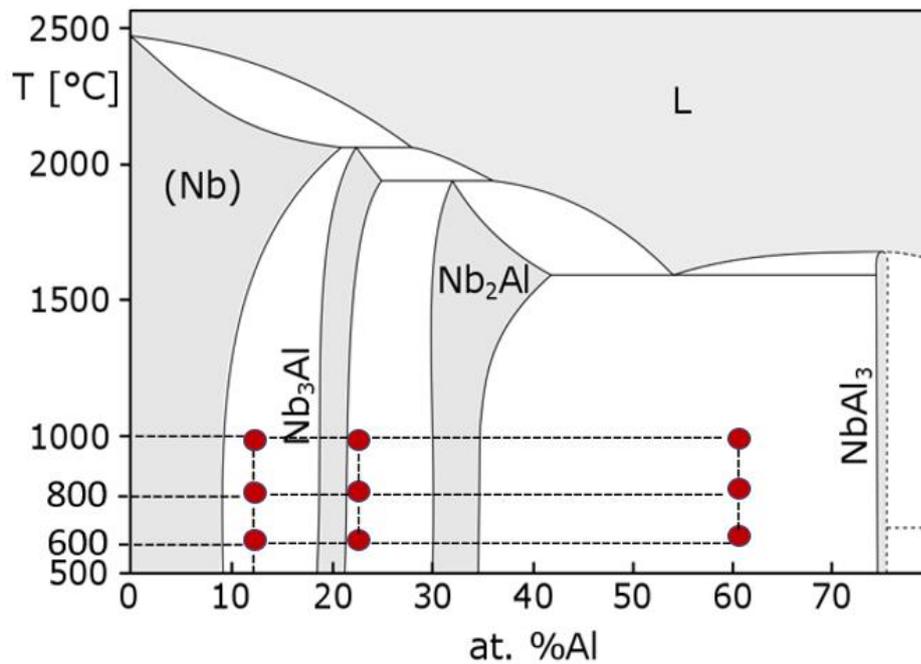
Estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 os diagramas de fases referentes aos sistemas Fe-Nb, Nb-Al e Al-Fe-Nb e suas respectivas composições e temperaturas analisadas.

Figura 27 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb destacando as regiões estudadas nas composições L1 (Fe-15Nb %at.), L2 (Fe-40Nb %at.) e L3 (Fe-75Nb %at.)



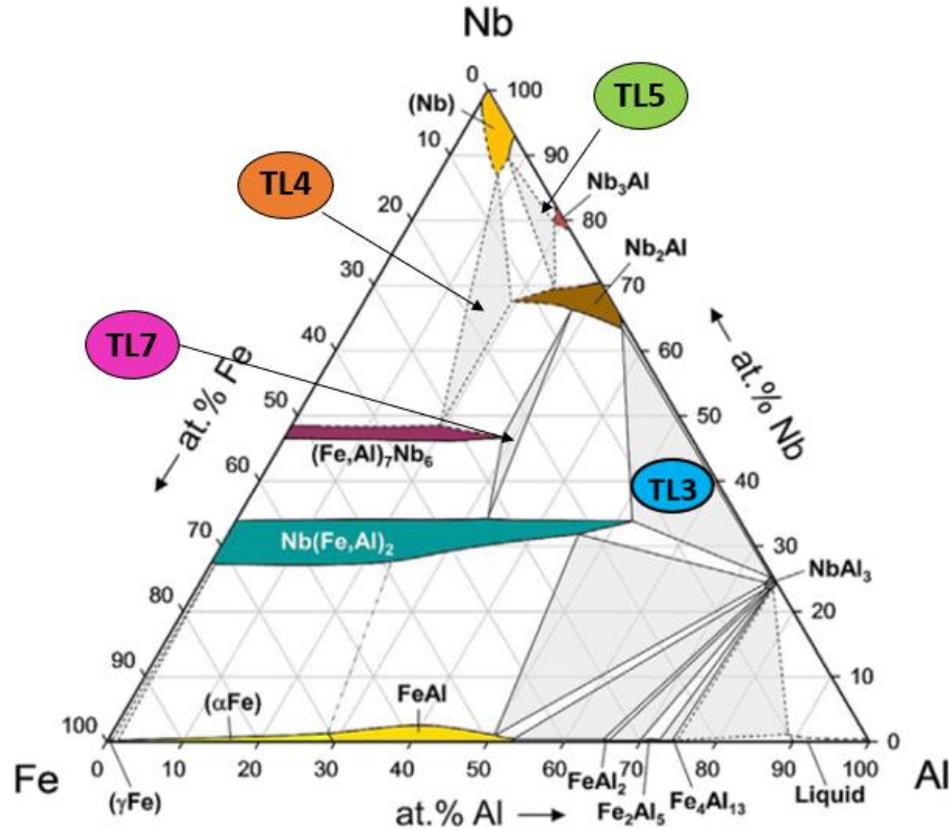
Fonte: Adaptado de Tokunaga *et al.* (2009).

Figura 28 - Diagrama de fases do sistema Nb-Al destacando as regiões estudadas nas composições A1 (Nb-12Al %at.), A2 (Nb-23Al %at.) e A3 (Nb-60Al %at.)



Fonte: Adaptado de Jorda, Flükiger e Muller (1980).

Figura 29 - Diagrama de fases do sistema Al-Fe-Nb destacando as regiões estudadas nas composições TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), TL4 (Nb-5Al-15Fe %at.), TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.) e TL7 (Nb-30Al-21Fe %at.)



Fonte: Adaptado de Stein *et al.* (2015).

3.2.1. Mechanical Alloying

Os pós elementares (Al, Fe e Nb) foram pesados segundo a composição requerida com massa total de 60 g, utilizando uma balança analítica de precisão de 0,1 mg da marca Shimadzu modelo Modelo AUY 220.

Para MA dos pós precursores, foi utilizado um moinho planetário de alta energia da marca Noah-Nuoya® NQM 0.2 L no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da UNIFEI. O gás Argônio N4.0 (com 99,998% de pureza) foi introduzido nos jarros de moagem visando evitar oxidação das amostras e os parâmetros de processo estão na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros usados na moagem para as amostras de Fe-15Nb (%at.)

Parâmetros de MA	Valor adotado
Velocidade de moagem	350 rpm
Espessura das esferas	6, 12 e 18 (mm)
Relação massa de pó/massa de esfera	1:15
Tempos de moagem	20, 40, 60 e 80 horas
Tempo de cada ciclo	1 hora
Tempo de parada	15 minutos/hora
Agente Controlador de Processo	Metanol, Hexano e Ácido Esteárico

Fonte: Autora.

Para a amostra de Fe-15Nb (%at.), foram coletadas para análise amostras após os períodos de 20, 40, 60 e 80 horas de moagem, com a utilização de PCAs, cujas as características estão presentes na Tabela 13. Para as demais ligas foi empregado apenas o tempo total de 80 horas e o PCA metanol, mantendo os outros parâmetros fixos.

Tabela 13 - Propriedades físicas e quantidade utilizada de PCAs

PCA	Formula Molecular	Fusão ponto (°C)	Ebulição ponto (°C)
Metanol	CH ₃ OH	-98	65
Hexano	C ₆ H ₁₄	-95	68
Ác. Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69	232

Fonte: Autora.

3.2.2. Compactação dos pós por prensagem uniaxial

A conformação dos pós metálicos após MA foi realizada em uma prensa uniaxial de punção simples, em matriz cilíndrica, com cavidade interna de 8 mm de diâmetro. O procedimento de preparo consiste na limpeza da matriz de prensagem com álcool etílico para a remoção de possíveis óleos lubrificantes, responsáveis por inibir oxidações da mesma. Em seguida, para lubrificação da matriz foi utilizada uma solução de acetona e ácido esteárico na proporção de 9:1. Após essa etapa, a matriz é preenchida com o pó metálico a ser conformado.

Durante a execução do ensaio de prensagem foi aplicada uma carga correspondente a 2,5 tnf, que foi mantida por 1 minuto. Este processo foi realizado apenas uma vez para cada corpo de prova, no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da UNIFEI.

3.2.3. Tratamentos térmicos

Utilizou-se um forno de atmosfera inerte de Argônio, de marca Nabertherm e modelo Schaltplan (1700 °C) do Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da UNIFEI. O procedimento consistiu em dois estágios, sendo o primeiro até a temperatura de 400 °C, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo essa temperatura por 60 minutos, com o objetivo de volatilizar os PCAs remanescentes da MA. Para o segundo estágio, a rampa foi alterada para 20 °C/min até que atingisse 600 °C, 800 °C e 1000 °C, para qual o tempo de encharque foi de 48 horas. O resfriamento do TT ocorreu dentro do forno, até temperatura ambiente.

Para a inibição de oxidações e contaminações, a atmosfera interna da câmara do forno foi controlada de modo a manter-se quimicamente inerte, através de fluxo constante de gás argônio N4.0 (com 99,998% de pureza).

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Análise de Tamanho de Partícula

Antes da análise granulométrica, as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom (Alfa Mare, modelo ALTsonic) por 5 minutos, em uma solução de água glicerina, para garantir a dispersão da partícula. O teste granulométrico por difração à laser foi realizado por meio do Microtec Flex S3500, para as análises via úmida, que é composto por 2 lasers com comprimentos de onda no vermelho (780 nm) e no azul (405 nm) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UNIFEI, do qual dispões de um software de análise baseado em modelos óticos derivados da Teoria de Dispersão de Mie. Para expressar um único valor da partícula medida, uma esfera com valor equivalente foi escolhida e definida para esse estudo como diâmetro médio.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados foram obtidos por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura no modo elétrons secundários (ES) em um equipamento Carl Zeiss EVO® MA15, com 20 kV de aceleração para análises de morfologia e de distribuição de tamanho de partículas, pertencente ao LCE da UNIFEI.. O espectrômetro de energia dispersiva (EDS), acoplado ao MEV, foi

utilizado para identificação e medida composicional de impurezas presentes, sendo realizadas medidas em regiões aleatórias por toda secção da amostra.

3.3.3. Difratomia de raios X e refinamento Rietveld

As identificações das amostras foram realizadas pela difratometria de raios X, utilizando o equipamento da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro® e a radiação CuK α ($\lambda = 0,154056$ nm) a 40 kV e 30 mA. A análise foi desenvolvida em um ângulo 2θ de 30° a 90°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por intervalo de passo, no LCE da UNIFEI.

As fases foram identificadas por meio da comparação das posições dos picos com difratogramas simulados utilizando o software PowderCell (Kraus; Nolze, 1999), e informação cristalográfica disponibilizada por Villars e Calvert (Asm International, 1990; 2006). Um tratamento dos dados foi realizado, aplicando a função *Smoothing* do software Origin (versão 9.0), e o método Gauss por 15 pontos de dados para reduzir o ruído do difratograma.

Utilizou-se o refinamento Rietveld por meio do software GSAS 2. Foi escolhida a função pseudo-Voigt em razão da sua usabilidade em descrever linhas de perfil de difração no pico Fe- α (110), o qual é o perfil mais relevante no difratograma das amostras moídas de Fe-15Nb (%at.). Os tamanhos de cristalito e a distorção das fases no parâmetro de rede foram determinados a partir do uso do método Scherer (Muniz *et al.*, 2016; Miranda; Sasaki, 2018). Esse método utiliza a seguinte fórmula para determinar o tamanho do cristalito:

$$FWHM = \frac{kx\lambda}{Dx\cos\theta} \quad (1)$$

Onde FWHM é a largura total na metade mais alta do pico de difração, k é a forma constante (0,9 para policristalino), (λ) é o comprimento de onda da radiação (0,15405 nm), D é o tamanho do cristalito e (θ) é o ângulo de Bragg.

Tentou-se calcular valores relacionados ao tamanho do cristalito e micro-deformações de nanocristais pelo método de Williamson-Hall (WH). Mas, na maioria dos casos, o DRX apresentou picos com baixas intensidades, o que dificultou o refino de Rietveld com resultados precisos. Como consequência, houve uma grande dispersão dos valores plotados nos gráficos, o que gerou valores relativos à microdeformação, com inclinação negativa. Por fim, para cada caso com 80 horas de moagem, foi possível identificar apenas 110 picos, enquanto outros eram praticamente amorfos. Assim, não há possibilidade de plotar apenas um pico no gráfico, pois são necessários pelo menos dois picos de difração para obter uma linha reta.

Entramos em contato com o Professor Titular do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, que é Doutor pelo “Gleb Wataghin”/Instituto de Física da Unicamp, e que usa o método de Rietveld desde 1996 para caracterizar materiais policristalinos. Atualmente trabalha na caracterização de cristais por Difração de Raios X usando radiação síncrotron, Teoria Dinâmica da Difração e Síntese de Nanopartículas. Também é Chefe do Laboratório de Multiusuários em Nanotecnologia do CNPq. Ele sugeriu desenvolver o Método de Equação de Scherrer em vez de WH.

Para o refinamento Rietveld dos difratogramas nas condições: (1) MA a 80 horas, (1) TT a 600 °C, (3) TT a 800 °C e (4) TT a 1000 °C foi utilizado o programa GSAS 2 (*General Structure Analysis System-II-Crystal Structure Refinement*) (Toby & Dreele, 2013) com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings e a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev, ao qual a parte desordenada e o fundo de espalhamento inelástico foram ajustados alternando o número de termos dos polinômios de Chebyshev (interpolação do *background*). Assumindo que o espalhamento difuso I_{BG} simulado pelas funções de Chebyshev descreve a fase amorfa e o espalhamento inelástico é desprezível, pode-se considerar que a intensidade integrada total I_{total} corresponde a $I_{cristal} + I_{BG}$, a porcentagem de cristalinidade é calculada segundo a equação (2) (LIMA, 2007):

$$Xc (\%) = (100) * \left(\frac{I_{total} - I_{BG}}{I_{total}} \right) \quad (2)$$

Foram refinados o fator de escala, a célula unitária, a radiação de fundo (*background*) e a posição atômica. Em seguida, refinou-se o fator de escala e o *background*, simultaneamente, para evitar convergência a valores negativos (sem sentido físico). Logo após essa etapa, foram refinados os parâmetros de ajuste (*phase fractions*) de todas as fases. Seguindo o processo, foi indexado à célula unitária e o deslocamento da amostra para corrigir o deslocamento do pico calculado em relação ao pico observado do difratograma, para a correção do efeito gaussiano, que é uma queda brusca no perfil do pico, a qual está relacionada ao tamanho de cristalito. Para corrigir o erro de picos, acima e abaixo de zero, é necessário refinar a posição atômica e os deslocamentos atômicos dos átomos. Os refinamentos com o programa GSAS 2 apresentam, em geral, R_w e GoF para indicarem a qualidade do ajuste, e confiabilidade dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS ELEMENTARES

A matéria prima, na forma de pós elementares (Al, Fe, Nb), foi caracterizada por difratometria à laser, MEV modo ES e DRX para analisar o tamanho médio, a distribuição granulométrica, a morfologia das partículas e a pureza da matéria prima.

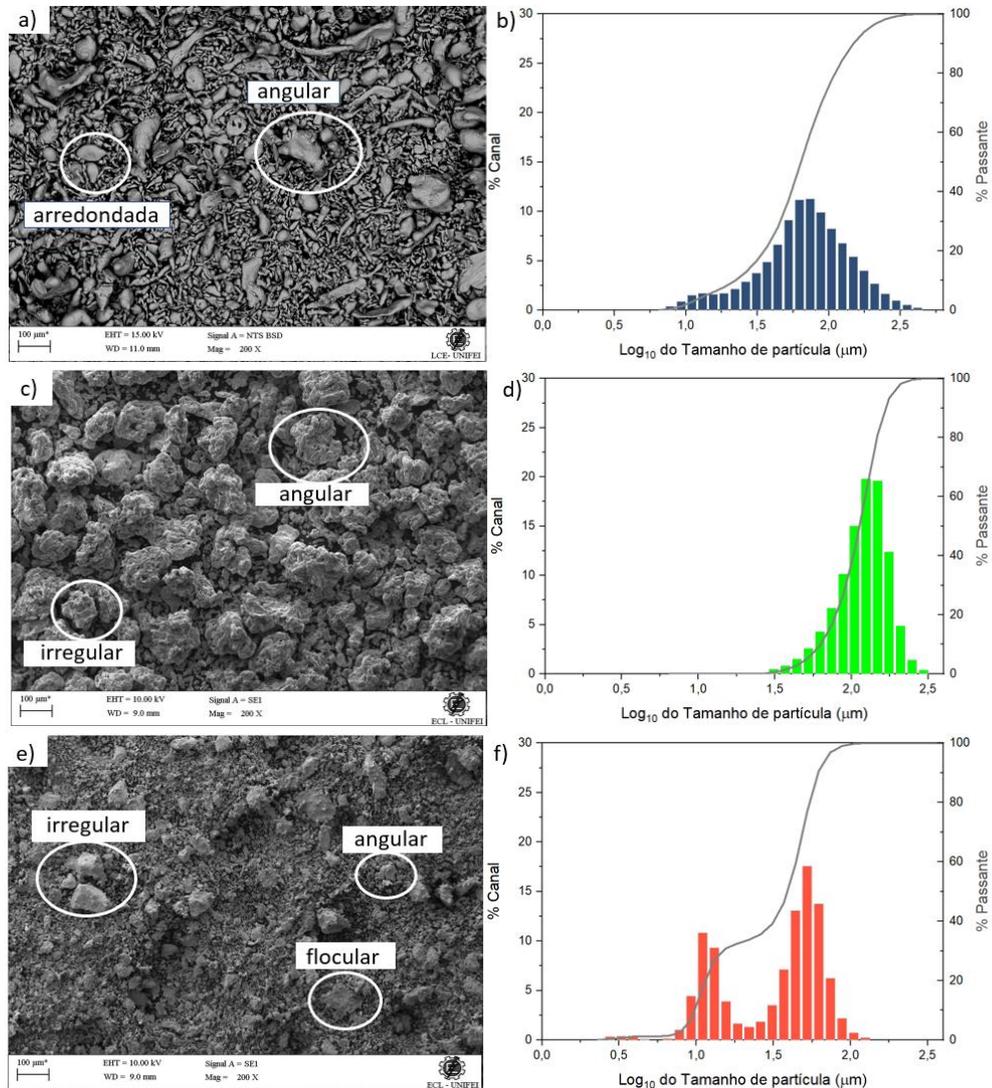
A Figura 30 apresenta a micrografia (MEV/ES) e a distribuição granulométrica dos elementos Al, Fe e Nb. Evidencia-se que as morfologias das partículas foram analisadas por meio de métodos comparativos fornecidos pela classificação apresentada no livro *Powder Metallurgy Science*, 2º Ed., Capítulo 2, página 63 (GERMAN, 1994).

O Al apresenta partículas com morfologias arredondadas e angulares (Figura 30a), decorrentes do processo de atomização à água utilizado para sua obtenção. Quanto a sua granulometria (Figura 30b), observa-se uma distribuição monomodal com tamanho médio de partícula de aproximadamente $77,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$, (Tabela 14).

Para o Fe, verificou-se uma morfologia composta por partículas irregulares e angulares (Figura 30c), também provenientes do processo de atomização à água utilizado para sua produção. Quanto a sua granulometria (Figura 30d), observa-se uma distribuição monomodal com tamanho médio de partícula em torno de $114,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$, (Tabela 14).

O Nb, por sua vez, apresenta uma morfologia heterogênea com partículas irregulares, angulares e em flocos. No entanto, também é possível observar partículas muito finas, do tipo “satélite”, aglomeradas às partículas maiores, (Figura 30e), decorrentes do processo obtenção por HDH, técnica empregada em metais dúcteis reativos ou de alto ponto de fusão (German, 1994). Quanto a sua granulometria (Figura 30f), observa-se uma distribuição trimodal com tamanho médio de partícula de $36,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (Tabela 14), onde a maior população de partículas se concentra entre 30 e 50 μm , com cerca de 67,5% das partículas. Porém, há uma pequena quantidade de partículas com dimensões inferiores a 10 μm , em torno de 1,2%, e outra população com tamanhos médios inferiores a 30 μm , representando aproximadamente 31,3% dos particulados, Tabela 14.

Figura 30 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas das amostras de pós elementares de (a) micrografia do pó de alumínio, (b) distribuição granulométrica do pó de alumínio, (c) micrografia do pó de ferro, (d) distribuição granulométrica do pó de ferro, (e) micrografia do pó de nióbio e (f) distribuição granulométrica do pó de nióbio



Fonte: Autora.

Tabela 14 - Porcentagem de distribuição dos tamanhos de partícula e tamanho médio em μm dos pós elementares de Al, Fe e Nb

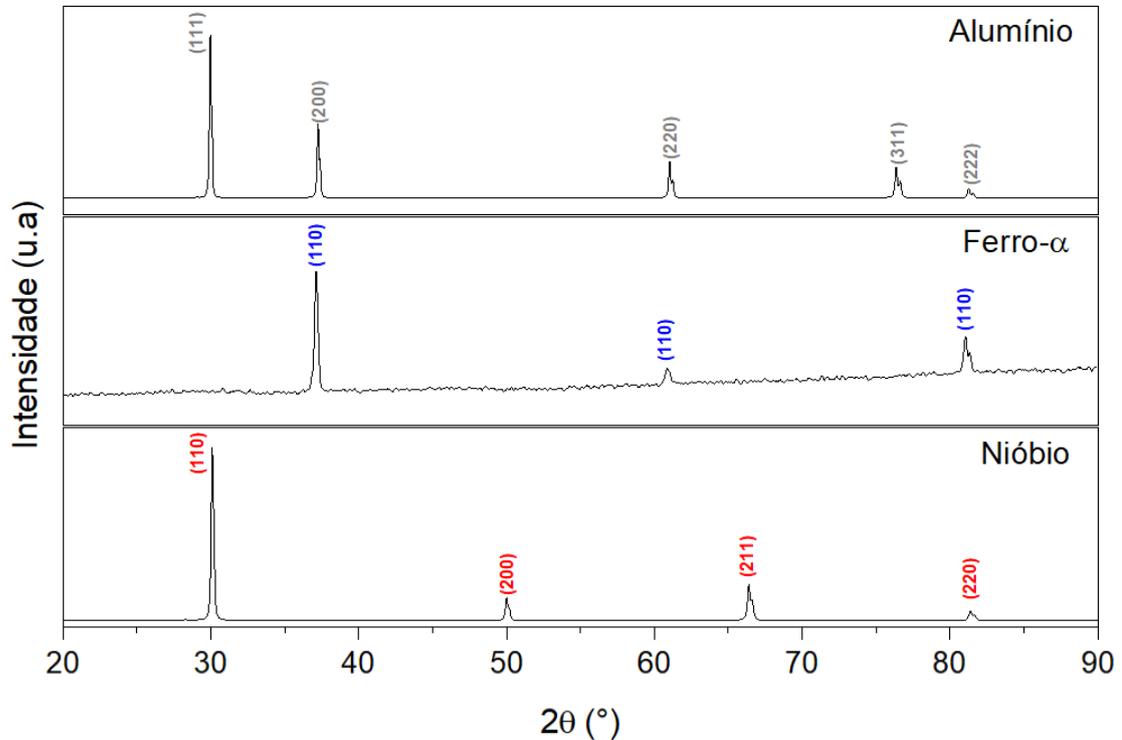
Amostra	Muito finos ($< 10 \mu\text{m}$)	Finos ($10 \geq 30 \mu\text{m}$)	Medianos ($30 \geq 50 \mu\text{m}$)	Grosseiros ($50 \geq 150 \mu\text{m}$)	Tamanho médio (μm)
Al	-	-	-	100 %v.	$77,3 \pm 0,4$
Fe	-	-	-	100 %v.	$114,5 \pm 0,3$
Nb	1,2 %v.	31,3 %v.	67,5 %v.	-	$36,1 \pm 0,2$

Fonte: Autora.

A Figura 31 apresenta os difratogramas dos pós elementares de alumínio, ferro e nióbio, assim como a identificação dos planos cristalográficos para seus respectivos picos. Observou-

se que para todos os difratogramas de raios X apenas os picos esperados foram encontrados, não apresentando sinais de oxidação ou contaminação por outros elementos.

Figura 31 - Difratograma dos pós elementares de alumínio (Al), ferro (Fe) e nióbio (Nb)



Fonte: Autora.

Com relação aos parâmetros de rede, após o refinamento Rietveld, foram encontrados valores das células “a”, “b” e “c” bem próximos aos obtidos na literatura pelo banco de dados de Bases de Estruturas Cristalinas (BdEC) do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores do parâmetro de rede do "BdEC" através do ICSD dos pós elementares de Al_{ss} , Nb_{ss} e $\text{Fe-}\alpha_{\text{ss}}$ reportados na literatura e obtidos a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas dos pós elementares

Fases	Parâmetro de rede (Å) - Literatura	Parâmetro de rede (Å) – Rietveld
	a = b = c	a = b = c
Al_{ss}	4,049	4,047
Nb_{ss}	3,311	3,305
$\text{Fe-}\alpha_{\text{ss}}$	2,838	2,865

Fonte: Autora.

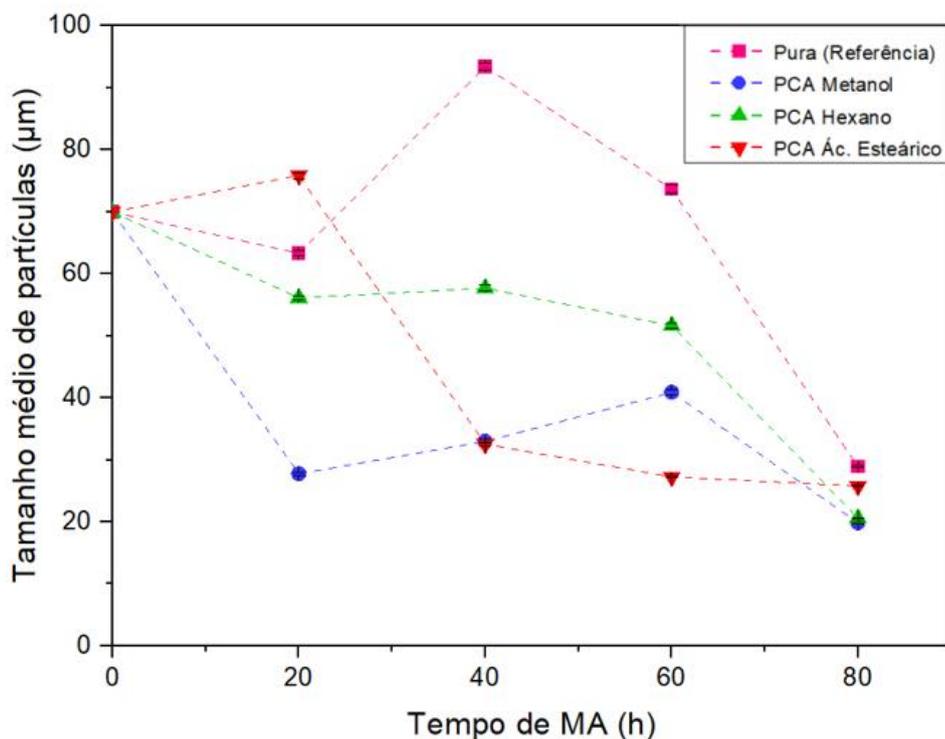
4.2. ANÁLISES DAS INFLUÊNCIAS DE DIFERENTES PCAS E TEMPOS DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE *MECHANICAL ALLOYING*

Inicialmente realizou-se estudos experimentais com a amostra L1 de composição Fe-15Nb (%at.) nos tempos de 20, 40, 60 e 80 horas de moagem e as misturas foram sujeitas a quatro diferentes condições: (1) Referência de Fe-15Nb (%at.) (sem PCA); (2) Fe-15Nb (%at.) com metanol; (3) Fe-15Nb (%at.) com hexano; e (4) Fe-15Nb (%at.) com ácido esteárico (AE), para definir quais seriam os melhores parâmetros para o processo de MA.

4.2.1. Tamanho médio de partículas

A Figura 29 apresenta os tamanhos médios de partícula em todas as condições, ou seja, com diferentes PCAs e a amostra de referência (sem PCA), em razão do tempo de moagem (20, 40, 60 e 80 horas) obtidos da análise de difração à laser. É possível notar que os erros de medida foram mínimos quando comparados aos valores. Portanto, as barras de erros da Figura 29 estão na mesma escala dos símbolos. Foram utilizadas quatro medidas para cada amostras.

Figura 32 - Variação do tamanho médio de partículas dos pós em função do tempo de MA



Fonte: Autora.

Os tamanhos médios de partículas iniciais adotados foram de $\sim 70 \mu\text{m}$ antes da MA, como referência. Depois de 80 horas de moagem, para todas as condições, foram obtidos

tamanhos de partículas similares de $\sim 20 \mu\text{m}$. De forma geral, foram observados aumentos nos tamanhos médios de partículas nos estágios iniciais da moagem, seguidos pelos respectivos refinamentos. Esse comportamento era esperado em razão da ocorrência de soldagem a frio nos estágios iniciais da moagem, seguido por fraturas das partículas nos estágios finais, quando o equilíbrio estacionário ocorre entre a soldagem a frio e as fraturas, então, espera-se que o tamanho médio das partículas permaneça o mesmo. Detalhes das diferentes condições são discutidos a seguir.

A amostra de referência (pura) apresentou um aumento no tamanho médio das partículas de $93,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para 40 horas, indicando soldagem a frio. Depois de 60 horas as partículas foram sendo refinadas, com $73,6 \pm 0,6 \mu\text{m}$ para 60 horas de MA e $28,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ para 80 horas.

A amostra moída com PCA metanol resultou em um rápido refino das partículas, já nos estágios iniciais da moagem. Apresentando $27,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$ em 20 horas e $32,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ em 40 horas. O maior tamanho médio de partículas foi $40,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ em 60 horas, o que sugere que uma sutil soldagem a frio ocorreu entre 20 e 60 horas. Estabilizou-se o tamanho médio das partículas entre 60 e 80 horas, alcançando assim $19,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ em 80 horas. As poucas variações entre os tamanhos médios de partículas durante os períodos analisados derivam do uso do metanol líquido, permitindo que ocorra mais absorção de PCA nas superfícies das partículas nas primeiras horas de MA, e conseqüente redução dos efeitos da soldagem a frio.

As amostras moídas com PCA hexano líquido apresentaram diminuição do tamanho médio gradativamente. O tamanho médio de partículas foi $56,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$ em 20 horas e permaneceu estável em $57,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ em 40 horas. Em 60 horas, o valor diminuiu para $51,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$, o depois ocorre um aumento no fenômeno de fratura o valor de $20,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ é atingido com 80 horas de MA.

Para a amostra com ácido esteárico em 20 horas de MA, as partículas apresentaram tamanho de $75,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$, iniciando o aumento das partículas referentes ao processo de soldagem a frio antes das demais amostras. Posteriormente a 40 horas inicia-se a predominância do processo de fratura, chegando a $32,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ em 40 horas, $27,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ em 60 horas, e $25,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ para 80 horas. Isso ocorre provavelmente em razão do estado sólido em pó de PCA que pode não se distribuir adequadamente no início do processo de moagem, resultando em uma absorção menos eficaz da partícula de pó, quando comparado ao PCA líquido. Assim, os agentes sólidos causam mais soldagem a frio no início da MA, exatamente como observado nessa amostra.

Com base nessa análise, e considerando que o fenômeno da soldagem a frio deve ser mitigado em processos de MA, o metanol se apresenta como o PCA mais eficiente dentre os

analisados para esse propósito. Esse comportamento era esperado e foi previamente constatado em outros estudos em razão do uso de metanol e hexano em estados líquidos, permitindo maior absorção de PCA nas superfícies das partículas no início da MA e, conseqüentemente, minimizando a soldagem a frio. Esse mecanismo é descrito detalhadamente por Jorda, Flükiger e Muller (1980), Zhu *et al.* (2008), Mournani, Golikand e Asadabad (2016), e Zhang *et al.* (2016).

4.2.2. Análise morfológica e distribuição granulométrica após *Mechanical Alloying*

A análise da morfologia das partículas teve como foco o estágio final da moagem, ou seja, depois de 80 horas, em razão da expectativa de redução dos aglomerados e melhor homogeneidade da partícula, assim como foi visto pelo tópico 4.2.1 que os melhores resultados de redução de tamanho médio ocorreram com este tempo de processo.

A Figura 30 apresenta a micrografia das amostras depois de 80 horas e suas respectivas distribuições granulométricas. As amostras de referência (sem PCA), as com hexano e com ácido esteárico apresentaram formatos de partícula floculares, irregulares e angulares (Figura 30a, 30e e 30g), enquanto a amostra com metanol apresentou formatos angulares e irregulares (Figura 30c).

Com relação à distribuição granulométrica, para a amostra de referência (Figura 30b), é possível observar uma distribuição bimodal assimétrica, o que significa que ocorrem duas concentrações de população, uma com partículas finas que representa 31,2 % de seu volume e outra mais ampliada, composta por partículas medianas e aglomerados, que compõem cerca de 68,8% (Tabela 15). Ela também mostrou mais aglomerações em tamanho e quantidade (Figura 30a) ao ser comparada às demais amostras, o que também influenciou no maior tamanho médio de partícula, $\sim 28,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Isso ocorre possivelmente em razão da ausência de PCA, que é responsável por mitigar a soldagem a frio, bem como a natureza dúctil desse material e também ao fato do processo de MA intrinsicamente já tender a ocasionar a soldagem a frio por causa das deformações plásticas sob cargas compressivas (provenientes dos meios de MA) ao material. Portanto, como consequência apresentam mais aglomerações e aumento do tamanho médio das partículas, como visto na Figura 30 (SCHWARZ; PETRICH; SAW, 1985; SINA; IYENGAR, 2015).

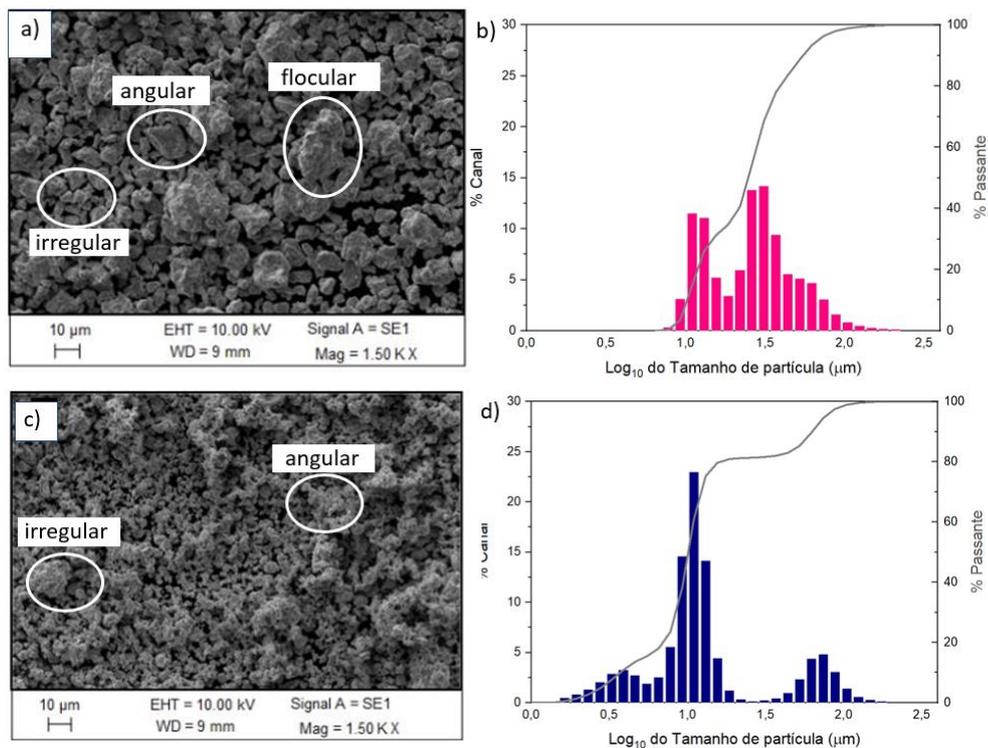
Para a amostra com metanol (Figura 30d), observa-se a existência de três populações de partículas (trimodal), onde a predominância é de partículas muito finas, com 13,5 % de seu volume com partículas inferiores a $5 \mu\text{m}$, 67,4% de partículas, abaixo de $10 \mu\text{m}$. É também

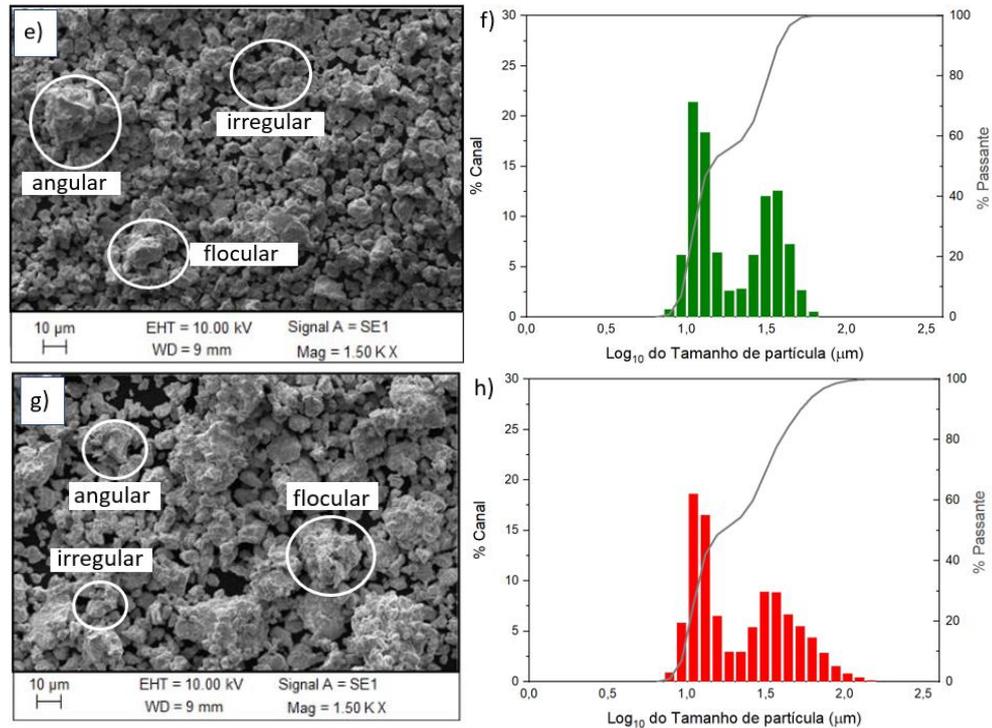
possível identificar outra população com particulados mais grosseiros, com 19,1% de partículas entre 50 e 70 μm (Tabela 13). Por apresentar a maior porcentagem de partículas abaixo de 10 μm (totalizando 80,9%), seu tamanho médio também foi o menor em comparação com os demais (Tabela 15), apresentando $\sim 19,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

Ao analisar as amostras que utilizaram hexano (Figura 30f), assim como as com ácido esteárico (Figura 30h) como PCA, nota-se uma distribuição bimodal assimétrica. Mas, a MA mostrou-se pouco mais eficiente na amostra com utilização de hexano, onde a maior concentração das partículas é fina, 53,2% das partículas estão entre 10 e 30 μm e os outros 46,8% dos particulados encontram-se entre 30 e 50 μm , representando um tamanho médio de partícula de $\sim 20,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ para toda a amostragem (Tabela 15).

Na amostra usando ácido esteárico, 48,5% das partículas são finas e 54,5% medianas no intervalo de 30 a 50 μm (Tabela 15). Essa maior população de particulados medianos gerou um tamanho de partícula maior, de $\sim 25,8 \pm 0,1$, ao comparadas com as outras amostras que utilizaram PCA.

Figura 33 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria a laser) das amostras de Fe-15Nb (% at.) preparadas por MA de 80 horas nas condições (a) micrografia da amostra sem o uso do PCA, (b) distribuição granulométrica da amostra sem o uso do PCA, (c) micrografia da amostra com PCA metanol, (d) distribuição granulométrica da amostra com PCA metanol, (e) micrografia da amostra com PCA hexano, (f) distribuição granulométrica da amostra com PCA hexano, (g) micrografia da amostra com PCA ácido esteárico, e (h) distribuição granulométrica da amostra com PCA ácido esteárico





Fonte: Autora.

A Tabela 16 apresenta os valores em porcentagem para os tamanhos de partículas classificados em muito finos, finos, medianos e grosseiros, obtidos dos histogramas, representando assim quais são suas populações e também mostrando seu tamanho médio de partícula.

Tabela 16 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras e seus respectivos tamanhos médios em µm

Amostra	Muito finos ($< 10 \mu\text{m}$)	Finos ($10 \geq 30 \mu\text{m}$)	Medianos ($30 \geq 50 \mu\text{m}$)	Grosseiros ($50 \geq 100 \mu\text{m}$)	Tamanho médio (μm)
Sem PCA	-	31,2%	68,8%	-	28,8±0,1
Metanol	13,5-67,4%	-	-	19,1%	19,8±0,2
Hexano	-	53,2%	46,8%	-	20,5±0,1
Ác. Esteárico	-	48,5%	51,5%	-	25,8±0,1

Fonte: Autora.

As amostras com a utilização dos PCAs metanol (Figura 30c) e hexano (Figura 30e) apresentaram significativamente menos aglomerações, e menores tamanhos médios de partícula. Sendo assim, mostram que o uso de PCA é eficiente.

4.2.3. Difractometria de raios X e Refinamento Rietveld para análises de tamanhos de cristalito e parâmetro de rede

A partir dos difratogramas de raios X foi possível identificar um processo de aumento de regiões amorfizadas ao longo dos tempos de MA, para todas as condições, sendo identificada com a diminuição da intensidade e alargamento dos picos de DRX.

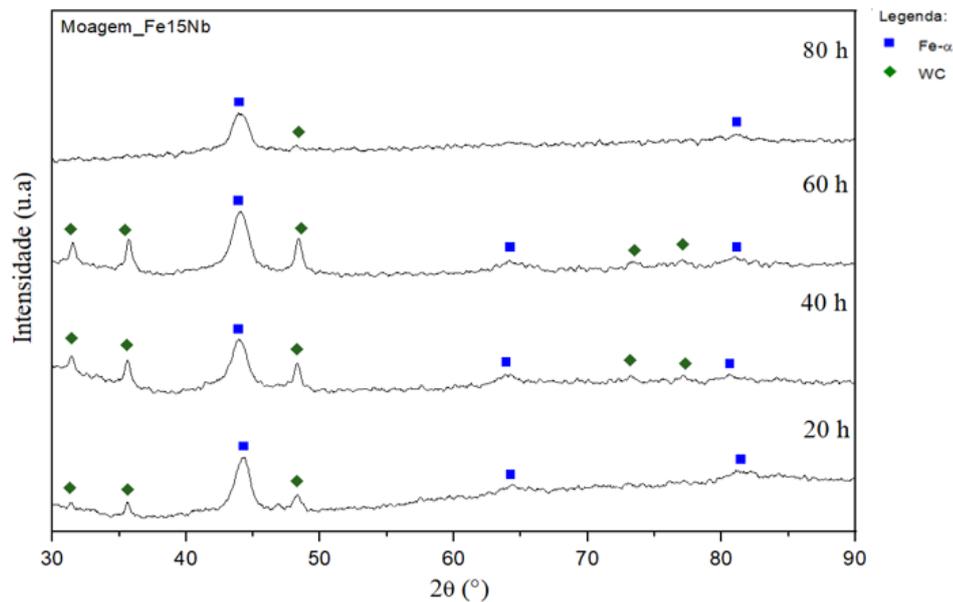
Isso ocorre em razão da MA estar associada a severas e não homogêneas deformações plásticas o que resulta em mais defeitos estruturais (deslocamentos, vazios, limites de grãos, etc.), consequentemente, diminuindo a ordem de longo alcance e influenciando no parâmetro de rede.

O tamanho médio de cristalito e as variações de parâmetros de rede também foram analisados por refinamento Rietveld, com função do tempo de MA em relação à posição de referência da fase Fe- α (110).

A Figura 34 apresenta o difratograma das amostras de Fe-15Nb %at. sem adição de PCA. É possível notar a presença de Fe- α durante todo o processo de MA, e também a fase carbeto de tungstênio (WC), a qual deriva do carbeto de tungstênio presente nas esferas de moagem, tida como contaminação. A redução do tamanho do cristalito está associada ao aumento dos tempos de MA, e também ao acréscimo das microdeformações, com deslocamento dos picos para a esquerda, mudando para menores ângulos, acarretando o aumento dos parâmetros de rede.

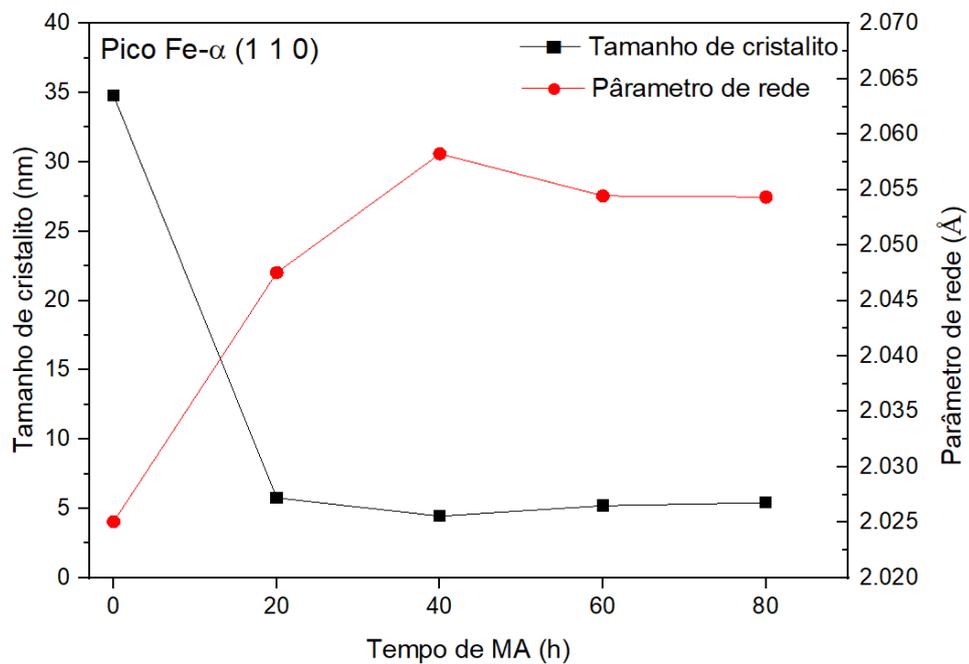
Na Figura 35, é possível identificar que o processo de MA causa rápida redução nos tamanhos do cristalito nos estágios iniciais. Em 20 horas de MA, o tamanho foi reduzido de $35,0 \pm 1,0$ nm para $5,5 \pm 1,0$ nm e então permaneceu nessa medida. Houve um progressivo crescimento do parâmetro de rede até 40 horas de MA, de $2,025 \pm 0,005$ Å até aproximadamente $2,059 \pm 0,005$ Å, possivelmente em razão da dissolução de átomos de Nb com a rede de Fe, acompanhado de acúmulo de defeitos resultantes das permanentes colisões e das fraturas de pó.

Figura 34 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. sem adição de PCA após diferentes tempos de MA



Fonte: Autora.

Figura 35 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. sem PCA (referência)



Fonte: Autora.

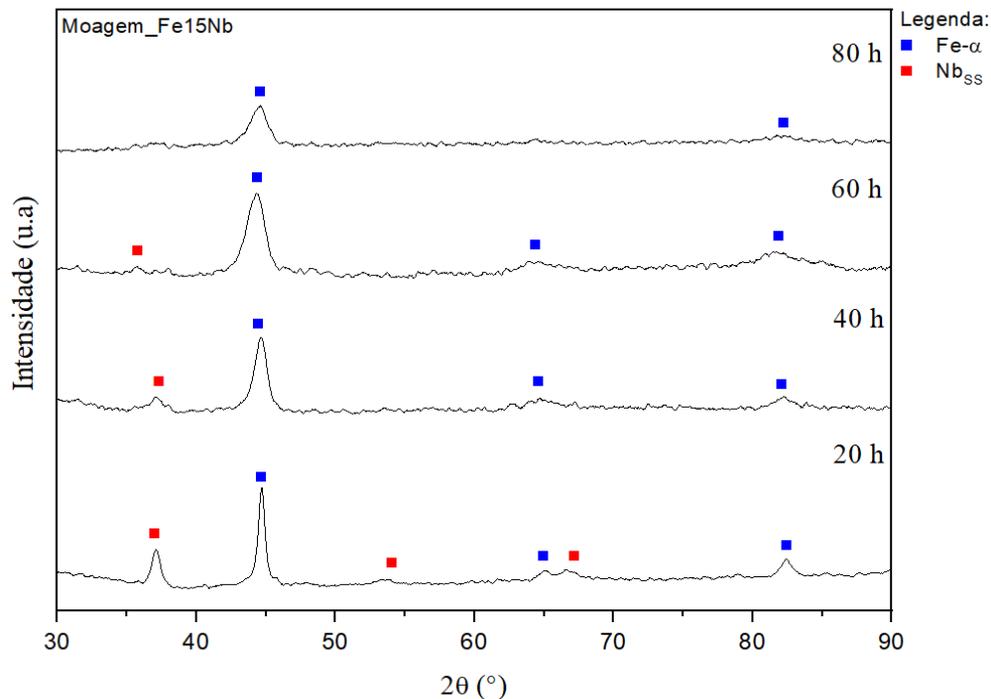
A Figura 36 apresenta o DRX da amostra Fe-15Nb %at. com adição de PCA metanol. Além da fase Fe- α , foi possível identificar uma solução sólida de Nb em 20, 40 e 60 horas de moagem. Porém, em 80 horas, a fase Nb_{ss} não está presente, indicando solubilização completa

dessa fase. Observa-se que o pico de Fe- α (110) de maior intensidade, em 20 horas é bem definido e à medida em que a MA se prolonga, o pico se torna mais largo e se deslocando para ângulos menores. Quando o pó moído está mais deformado, não somente o tamanho do grão é reduzido a dimensões nanométricas, como também as ordens de longo e curto alcance simultaneamente diminuem, levando à formação de uma fase nanocristalina e, eventualmente, aumentando as regiões amorfizadas.

A Figura 37 mostra uma redução gradual do tamanho do cristalito, de $35,0 \pm 1,0$ nm para $14,0 \pm 1,0$ nm em 20 horas, $6,0 \pm 1,0$ nm em 40 horas e, finalmente, para $5,0 \pm 1,0$ nm no final da etapa. De forma geral, todas as amostras com PCA tendem a gradualmente reduzir o tamanho do cristalito, com reduções mais significativas depois de 40 horas. Isso demonstra que as amostras demandaram mais tempo e energia para alcançarem maiores regiões de amorfização.

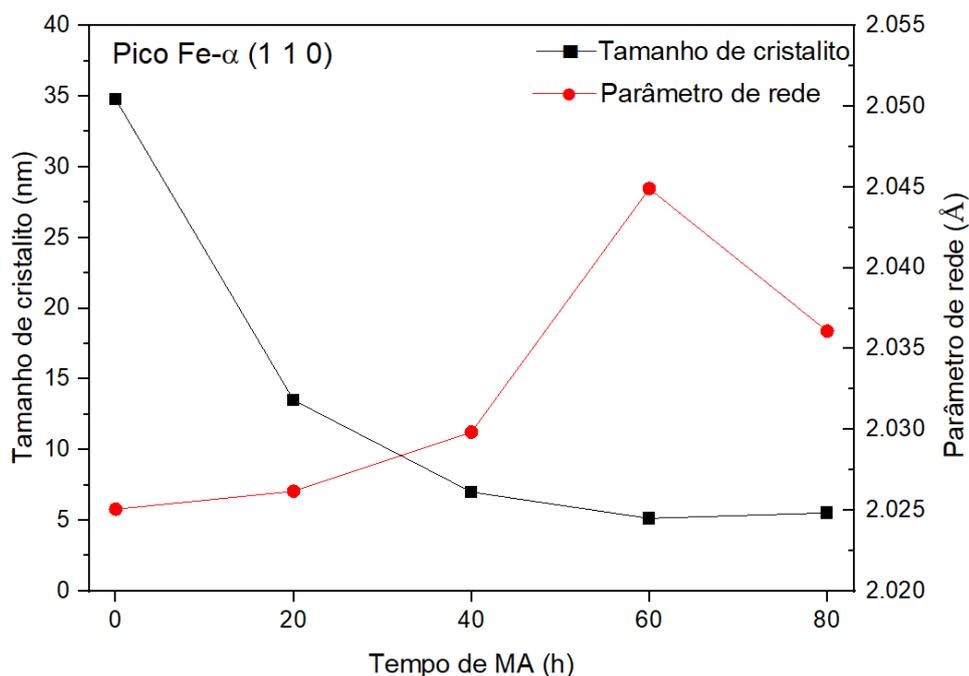
Os valores de parâmetro de rede aumentaram até 60 horas, alcançando $2,045 \pm 0,005$ Å, posteriormente, foram reduzidos para $\sim 2,036 \pm 0,005$ Å, isso possivelmente ocorreu em razão da recuperação e/ou recristalização, causada pelo aumento da temperatura no processo (EL-ESKANDARANY, 2020; KHOZANI E ABUCHENARI, 2021).

Figura 36 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA metanol, após diferentes tempos de MA



Fonte: Autora.

Figura 37 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (1 1 0) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA metanol



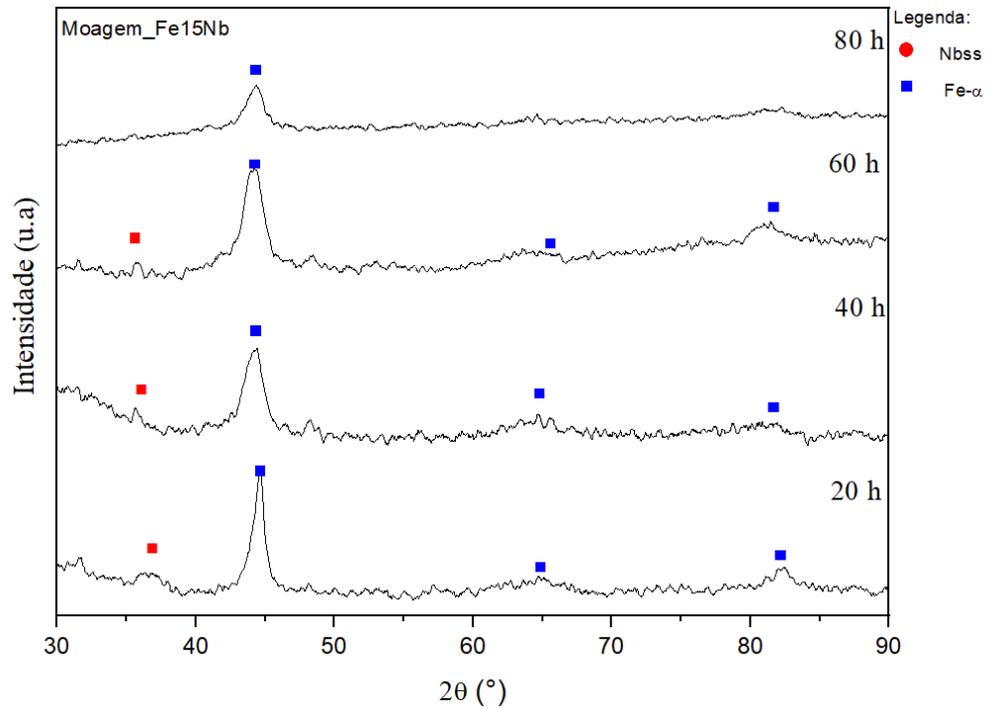
Fonte: Autora.

A

Figura 38 apresenta o difratograma para a amostra Fe-15Nb (%at.) moída com PCA hexano. As fases Fe- α e Nb_{ss} estão resentes após 20 horas de MA e permaneceram em sua forma cristalina até 60 horas. Em 80 horas, apenas o pico mais intenso de Fe- α com baixa cristalinidade se fez presente.

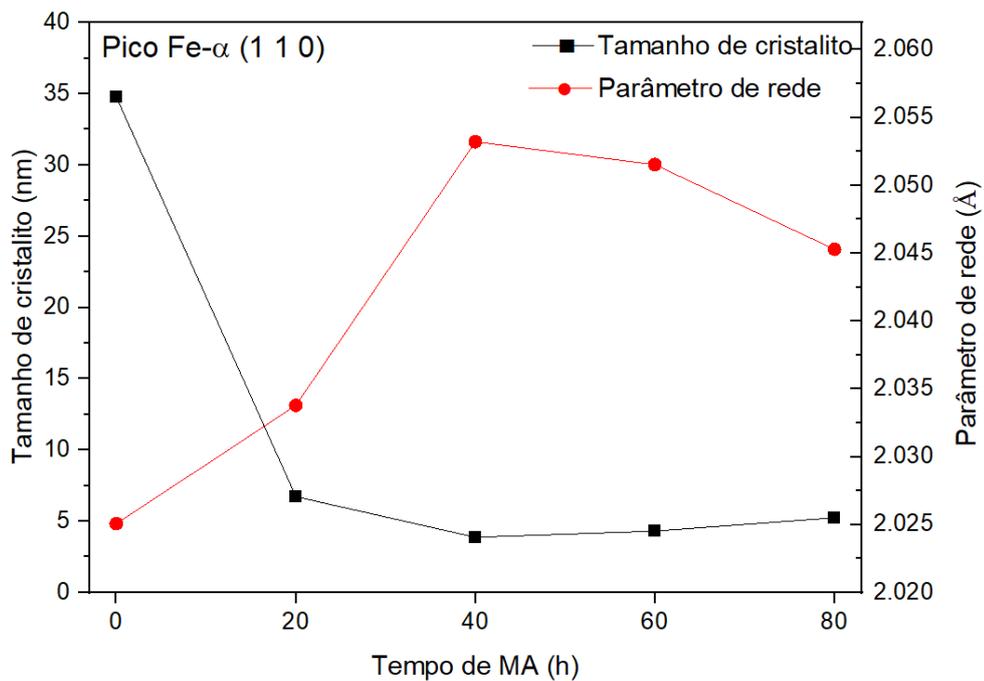
E entre os PCAs analisados, a amostra com hexano apresentou a perda mais rápida de cristalinidade, já nos estágios iniciais de MA, partindo de $35,0 \pm 1,0$ nm, e reduzindo-se a $7,5 \pm 1,0$ nm em 20 h e finalmente para $4,5 \pm 1,0$ nm nos estágios finais. Os valores de parâmetro de rede aumentaram até 40 horas, sendo $2,033 \pm 0,005$ Å para 20 horas e $2,055 \pm 0,005$ Å para 40 horas. De forma semelhante ao caso da amostra com metanol, ocorreu uma súbita redução dos valores de parâmetro de rede em 60 e em 80 horas, sendo $2,053 \pm 0,005$ Å e $2,045 \pm 0,005$ Å, respectivamente. Isso ocorreu em razão da recuperação e/ou recristalização, assim como anteriormente apresentado na amostra contendo metanol (Figura 39) (EL-ESKANDARANY, 2020; KHOZANI E ABUCHENARI, 2021).

Figura 38 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA hexano, após diferentes tempos de MA



Fonte: Autora.

Figura 39 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe-α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA hexano

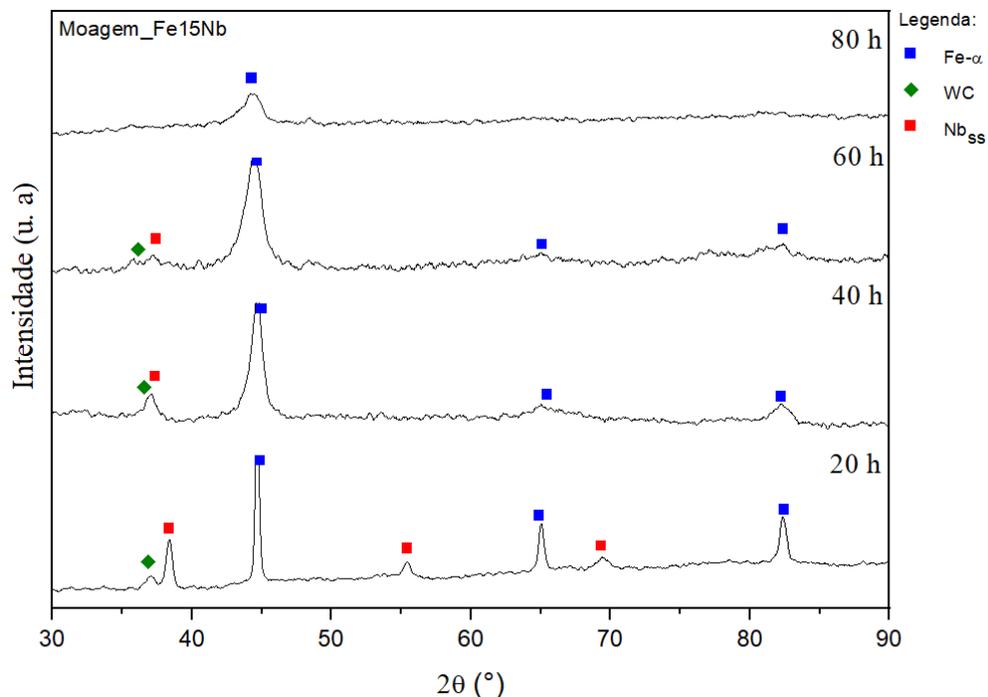


Fonte: Autora.

A Figura 40 apresenta a amostra moída com adição do PCA de ácido esteárico, e assim como na amostra sem PCA, houve contaminação por WC, justificada pelo estado sólido do PCA não ter sido capaz de proteger toda a superfície do pó durante a MA, como o metanol e o hexano fizeram. De todos os picos Fe- α (110), a amostra com ácido esteárico foi a que apresentou a maior intensidade em 20 horas. Em 40 horas foi possível verificar um alargamento desse pico, que em 60 horas é ainda maior, possivelmente, em razão da inserção do átomo de Nb na estrutura CCC do Fe, o que também ocasiona no aumento do parâmetro de rede. Em 80 horas o pico se achata, e perde intensidade.

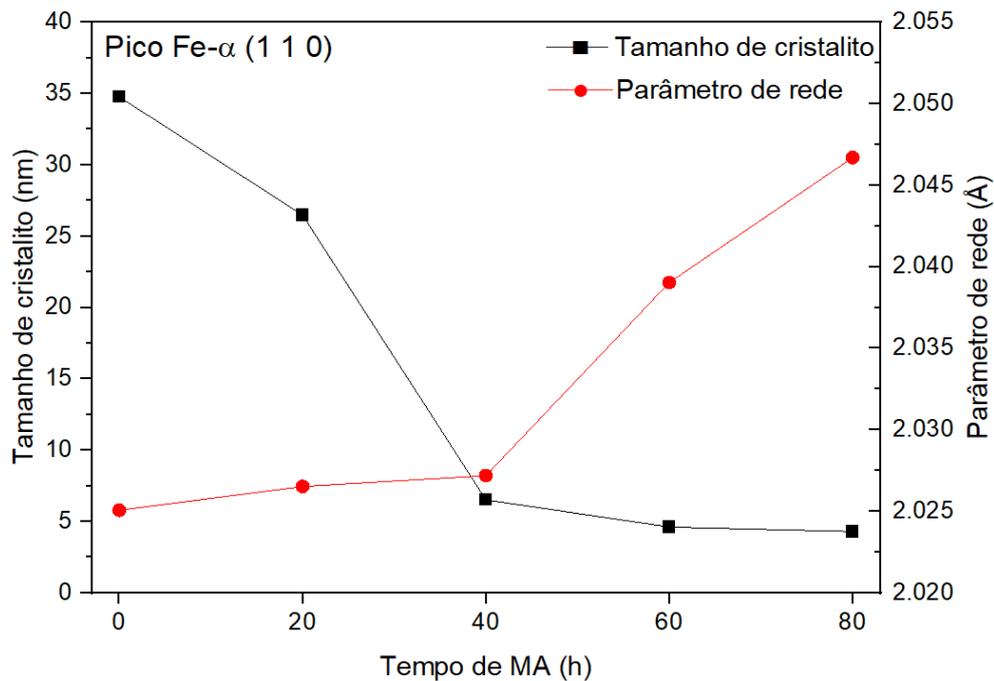
A Figura 41 demonstra uma significativa redução do tamanho do cristalito até 40 horas, iniciando em $35,0 \pm 1,0$ nm, depois $27,0 \pm 1,0$ nm em 20 horas, e $7,0 \pm 1,0$ nm em 40 horas. Depois desse período, os valores reduzem em uma taxa constante, até $4,0 \pm 1,0$ para 80 horas. Os valores do parâmetro de rede aumentam substancialmente depois de 60 horas, partindo de $2,026 \pm 0,005$ Å a 40 horas para $2,039 \pm 0,005$ Å em 60 horas e, finalmente, $2,047 \pm 0,005$ Å em 80 horas.

Figura 40 - Difratoograma de Fe-15Nb %at. com adição de PCA ácido esteárico, após diferentes tempos de MA



Fonte: Autora.

Figura 41 - Tamanhos de cristalito e parâmetro de rede em função de diferentes tempos de MA para o pico de Fe- α (110) nas amostras de Fe-15Nb %at. com PCA ácido esteárico



Fonte: Autora.

4.2.4. Considerações quanto ao estudo realizado para definição dos parâmetros de *Mechanical Alloying*

Os efeitos de cada PCA foram investigados sistematicamente por meio do processo de moagem. Em termos das características analisadas e discutidas, o PCA metanol foi considerado o mais eficiente, devido sua melhor distribuição granulométrica, com maior número de populações e com e menor ocorrência de soldagem a frio.

Essa definição é baseada nas necessidades das etapas subsequentes do processo de MA que comumente incluem prensagem e TT, com a finalidade de se obter a melhor densificação possível. Logo, quanto mais diversificada for a distribuição, melhor tende a ser o empacotamento entre as partículas. As análises morfológicas e granulométricas apresentaram menor tamanho médio de partículas e menores formações de aglomerados com partículas de aproximadamente $19,81 \pm 0,21 \mu\text{m}$.

A amostra sem adição de PCA e a amostra com PCA em estado sólido (ácido esteárico) apresentaram contaminação de WC proveniente das esferas de tungstênio. Essa contaminação ocorreu em razão do intenso atrito durante a moagem. Os PCAs em estado líquido (metanol e hexano) apresentaram resultados mais eficazes em razão das suas absorções em toda a superfície dos pós, resultando em proteção contra a contaminação.

Foram, portanto, apresentadas as modificações no tamanho do cristalito e no parâmetro de rede para cada uma das amostras nos picos Fe- α em função do tempo, com e sem a adição de PCA. Verificou-se que a amostra com o PCA metanol apresenta a melhor taxa de refinamento do grão.

4.3. ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES NO SISTEMA BINÁRIO FE-NB

4.3.1. Granulometria por difração a laser e Morfologia das partículas após MA

A Figura 42 apresenta as micrografias (MEV/ES) e os resultados da distribuição granulométrica da análise por difração a laser das amostras do sistema Fe-Nb, após MA por 80 horas utilizando metanol como PCA, representadas por L1 (Fe-15Nb %at.), L2 (Fe-40Nb %at.) e L3 (Fe-75Nb %at.). Ademais, a Tabela 17 consolida a representação da distribuição granulométrica demonstrando os valores obtidos para a porcentagem volumétrica de cada concentração de particulados, bem como seus tamanhos médios em μm e seus desvios padrão.

Representou-se os resultados para a amostra L1 (Figura 42a, Figura 42b) com os obtidos na seção 4.2.2, referente aos estudos para se obter os melhores parâmetros de MA, pois um retrabalho poderia inviabilizar a gestão do tempo para os demais sistemas estudados. Portanto, para L1 teve-se distribuição granulométrica trimodal (Figura 42b), onde a concentração das populações se deu por tamanhos de partículas muito finos (inferiores a $10 \mu\text{m}$), representando 80,9% de seu volume e tamanho médio total das partículas aproximados a $19,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Sua morfologia é composta por partículas angulares e irregulares, mas também é possível observar alguns aglomerados, que totalizam 19,1% de partículas entre 50 e $70 \mu\text{m}$.

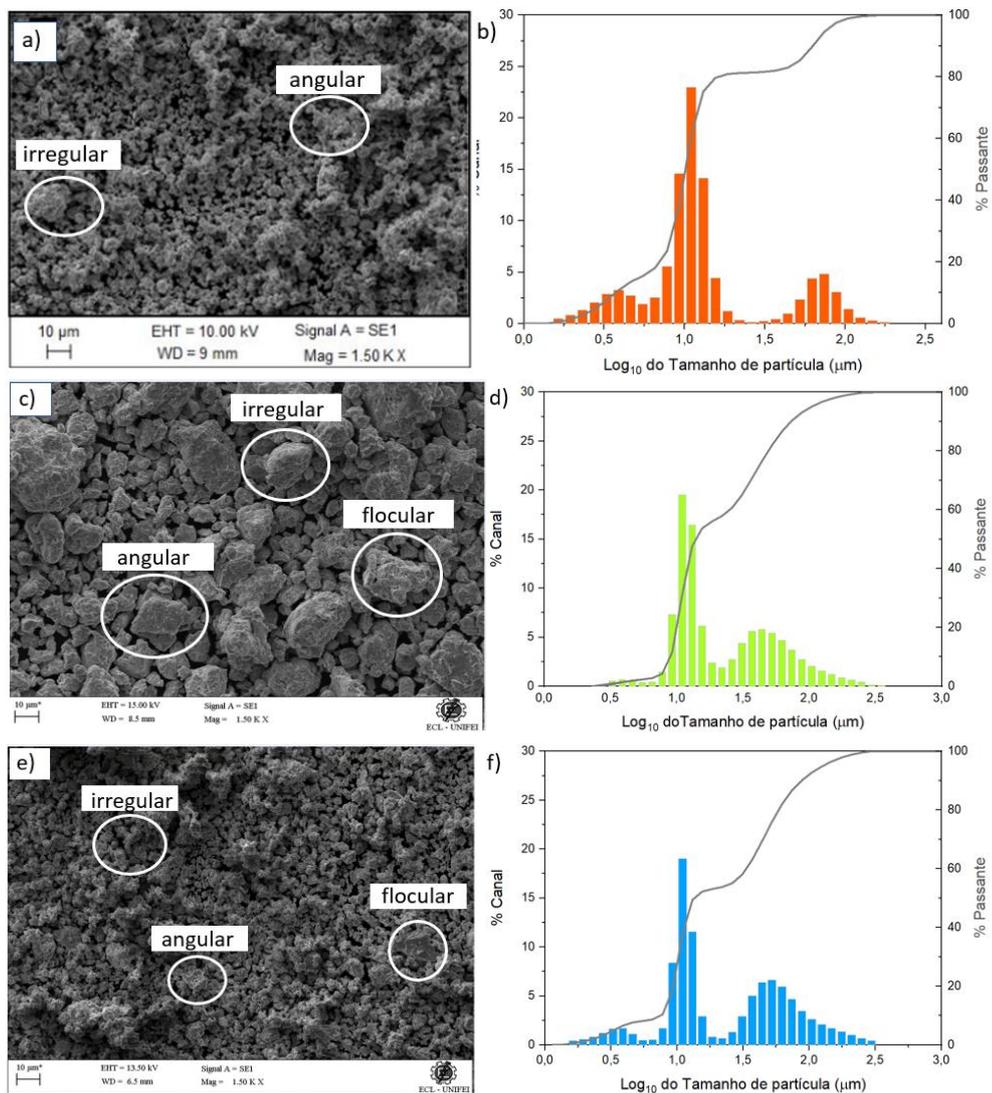
Os resultados para L2 (Figura 42d) e L3 (Figura 42f) mostram, novamente, distribuições trimodais. É possível observar que com os aumentos dos teores de Nb, os valores médios de partículas aumentaram, $32,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ para L2 e $37,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ para L3, encontrados para as mesmas condições de moagem (Tabela 17), o que pode sugerir que há uma tendência maior de ocorrer a soldagem a frio, com o aumento do percentual de Nb.

Essa hipótese é consolidada ao se analisar a porcentagem volumétrica das populações obtidas, assim como a morfologia apresentada pelo MEV. A amostra L2 apresentou uma morfologia predominantemente flocular (achatada) com aglomerados menores agregados aos maiores (Figura 42c), característica típica da soldagem a frio (Suryanarayana, 2001). Sua distribuição trimodal foi dividida em 1,3% das partículas menores que $10 \mu\text{m}$, outra mais acentuada com 54,7% das partículas finas, entre 10 e $30 \mu\text{m}$, e por fim os 44,0% restantes, de partículas medianas, com tamanhos dentro de 30 e $50 \mu\text{m}$ (Tabela 17).

Para a amostra L3, verificou-se uma morfologia heterogênea composta por partículas irregulares, angulares e aglomerados floculares (Figura 42e). Quanto a sua distribuição granulométrica (Figura 42f), observa-se uma distribuição trimodal, onde a maior população de partículas concentra-se entre $50 \geq 100 \mu\text{m}$, certa de 47,8% das partículas, mas há uma quantia

menor de partículas com dimensões inferiores a 10 μm , em torno de 7,6% e outra população significativa de partículas finas, com tamanhos acima de 10 μm e abaixo de 30 μm , representando aproximadamente 44,6% da amostra (Tabela 17).

Figura 42 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Fe-Nb preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra L1 (Fe-15Nb %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra L1 (Fe-15Nb %at.), (c) micrografia da amostra L2 (Fe-40Nb %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra L2 (Fe-40Nb %at.), (e) micrografia da amostra L3 (Fe-75Nb %at.), e (f) distribuição granulométrica da amostra L3 (Fe-75Nb %at.)



Fonte: Autora.

Tabela 17 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras trabalhadas no sistema Fe-Nb e seu respectivo tamanho médio

Amostra	Muito finos ($< 10 \mu\text{m}$)	Finos ($10 \geq 30 \mu\text{m}$)	Medianos ($30 \geq 50 \mu\text{m}$)	Grosseiros ($50 \geq 100 \mu\text{m}$)	Tamanho médio (μm)
L1	80,9%	-	-	19,1%	19,8 \pm 0,2
L2	1,3%	54,7%	44,0%	-	32,2 \pm 0,2
L3	7,6%	44,6%	-	47,8%	37,0 \pm 0,3

Fonte: Autora.

4.3.1. Análise da formação de fases após MA e Tratamentos Térmicos

Os difratogramas das amostras L1 (Fe-15Nb %at.), L2 (Fe-40Nb %at.) e L3 (Fe-75Nb %at.) foram analisados nas seguintes condições: moído a 80 horas e tratado termicamente nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C para L1. Para as amostras L2 e L3, apenas moído a 80 horas e TT a 1000 °C. Não foram realizados tratamentos térmicos a 800 °C e 600 °C nas ligas L2 e L3, pois este sistema apresentou uma cinética de formação de fases muito lenta. Mesmo para a liga L1, essas temperaturas mais baixas não promoveram a formação das fases de interesse, como será discutido mais detalhadamente a seguir. Como é esperada uma redução ainda maior da cinética com os aumentos dos teores de Nb, essas temperaturas mais baixas foram descartadas para o presente sistema.

Foi realizado o refinamento Rietveld com o uso do software GSAS 2, nas amostras com o objetivo de se alcançar a porcentagem de fração volumétrica em todas as condições de trabalho, para todas as fases encontradas e seus parâmetros de rede. Este método fornece os melhores resultados para caracterizações de microestruturas e estimativas quantitativas de materiais multifásicos, cujos padrões de difração incluem múltiplas reflexões sobrepostas (Ghosh; Olson, 2007). Ressalta-se que o refinamento deve ser adequado à estrutura cristalina de cada fase analisada e que, para amostras com regiões amorfizadas, fato comum em amostras obtidas por MA, como no caso deste estudo, é possível que alguns resultados sejam inexatos.

Normalmente, em um bom refinamento, o padrão calculado deve se aproximar o máximo possível do padrão experimental, além disso, no método de refinamento Rietveld existem alguns fatores de confiança do refinamento que indicam se o ajuste foi obtido com sucesso e confiabilidade, conhecidos como fatores ou índices R. Sendo um dos fatores mais significativos o fator R_w (*R-Weighted Pattern*). A ordem de grandeza ideal de R_w para refinamentos de materiais metálicos está entre 2% e 15% (Mccusker *et al.*, 1999; Young, 1993).

Quanto maior o número de fases presentes na amostra, maior a dificuldade na identificação e, conseqüentemente, na quantificação de fases cristalinas.

Outro parâmetro analisado para verificação da qualidade do refinamento foi o GoF (*Goodness of Fitting*) o qual é definido pela razão entre R_w e o Resp. Valores de GoF inferiores a 2% indicam que o refinamento é considerado bem sucedido (Cordeiro, 2009). Uma última consideração sobre o método Rietveld é que fases inferiores a 2% (em sua fração volumétrica), a relação sinal/ruído é reduzida e os picos se mesclam com o ruído de fundo no difratograma, portanto também é considerado um resultado impreciso (PAIVA-SANTOS *et al.*, 2009).

Os valores representados na Tabela 18, mostram quais são os parâmetros de rede “a”, “b” e “c” em Å, encontrados na literatura pelo banco de dados de Bases de Estruturas Cristalinas (BdEC) do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), seus respectivos grupos espaciais e a estrutura cristalina correspondente para todas as fases encontradas nos difratogramas das amostras L1, L2 e L3.

Tabela 18 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do "BdEC" através do ICSD das fases encontradas nas amostras L1, L2 e L3

Fases	Parâmetro de rede (Å) – Literatura			Grupo Espacial	Rede Cristalina
	a	b	c		
Fe ₂ Nb	4,835	4,835	7,881	P63/mmc (194)	Hexagonal
Fe ₇ Nb ₆	4,927	4,927	26,776	R-3mH (166)	Trigonal
Nb _{ss}	3,311	3,311	3,311	Im-3m (229)	CCC
Fe-α	2,838	2,838	2,838	Im-3m (229)	CCC
NbC	4,472	4,472	4,472	Fm-3m (225)	CFC
Nb ₂ C	3,125	3,125	4,982	P-3m1 (164)	Trigonal
NbO ₂	13,702	13,702	5,985	I41/aZ (88)	Tetragonal
WC	2,902	2,902	2,831	P-6m2 (187)	Hexagonal

Fonte: Autora.

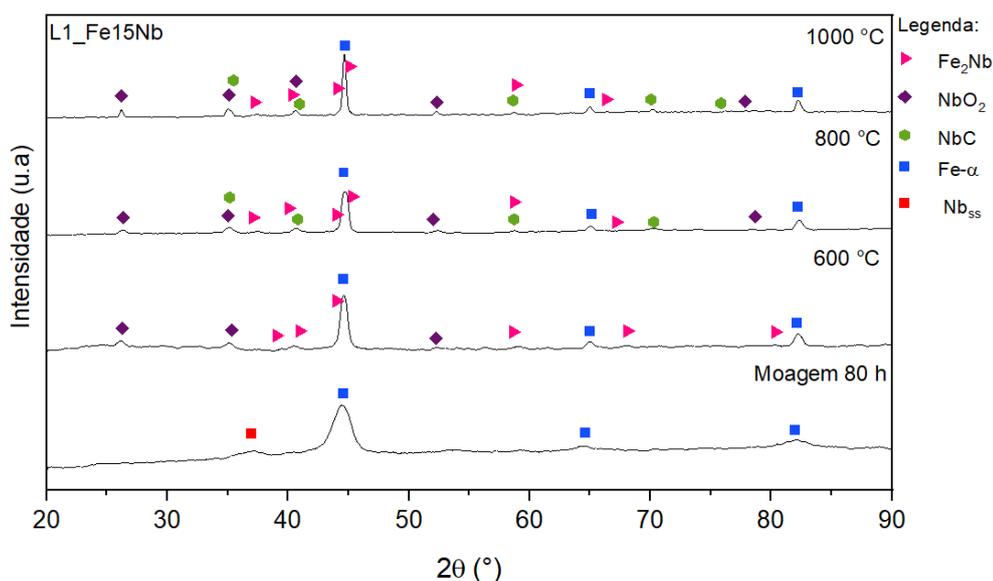
A Figura 43 apresenta os difratogramas de raios X da amostra Fe-15Nb (%at.) após o processo de MA de 80 h e com tratamentos térmicos subsequentes a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas. Na amostra somente moída, é possível observar picos referentes a fase Fe-α (de rede CCC) representando 67,4%v. (Tabela 19) e o pico mais intenso do (Nb) referente ao plano (110), que constitui 32,6%v. da fração volumétrica, porém com baixa intensidade, o que indica uma possível solubilização parcial do Nb na fase (Fe-α).

Tendo o diagrama de equilíbrio deste sistema como diretriz, é esperada para esta composição, a presença da fase Laves (Fe₂Nb). Foi possível identificar picos referentes a esta fase após os tratamentos térmicos.

As frações das fases foram analisadas através do refinamento Rietveld, mostrando que a temperatura do tratamento térmico é importante para a estabilização desta fase. Mas também, foi observado um aumento das contaminações com o aumento da temperatura de TT, de 4,4%v. de NbO₂ com TT a 600 °C, para 10,9%v. de NbO₂ e 8,1%v. Em relação ao NbC de contaminação para o TT a 1000 °C, Hajipour, Raanaei e Zarei (2022) evidenciam que contaminações por oxigênio (óxidos) são comuns e resultam do manuseio dos pós após cada etapa do processo. As frações volumétricas estão apresentadas na Tabela 19.

A entalpia de formação da fase Fe₂Nb é pouco negativa (Figura 9), indicando uma força motriz pequena para formação desta fase. Isto pode ser observado pela baixa fração de formação desta fase, sendo 5,7%v. a 600°C, 10,6%v. a 800 °C e 9,3%v. a 1000 °C, mantendo a fase de (Fe-α) acima de 70%v. para todas as amostras tratada (Tabela 19).

Figura 43 - Difratoograma da amostra L1 (Fe-15Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 19 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra L1	Fases Presentes (%)					Parâmetros de Refinamento	
	Fe ₂ Nb	Nb _{ss}	Fe-α	NbC	NbO ₂	Rw (%)	GoF
1000 °C	9,3	-	71,7	8,1	10,9	2,8	0,9
800 °C	10,6	-	75,9	7,0	6,5	2,9	0,9
600 °C	5,7	-	89,9	-	4,4	3,5	0,9
Moída 80 h	-	32,6	67,4	-	-	3,2	1,2

Fonte: Autora.

Haja vista que após MA o difratograma (Figura 43) apresentou apenas as fases de (Nb) e (Fe- α), é observado que os valores do parâmetro de rede são bem próximos aos obtidos da literatura para estas fases (Tabela 18 e Tabela 20), mostrando coerência e confiabilidade nos resultados obtidos para esta liga no refinamento. Também é verificado que para os valores de parâmetro de rede da fase Fe₂Nb (Tabela 20), os valores mais próximos da literatura são os da amostra com TT a 1000 °C, exibindo as maiores intensidades, menores alargamentos, indicando que a temperatura foi suficiente para minimizar os vários defeitos estruturais introduzidos durante a MA, como contornos de grão, vacâncias e falhas de empilhamento.

Salienta-se que a existência de vários defeitos cristalinos facilita a difusão de compostos elementares e, como resultado, é possível que as mudanças estruturais possam ocorrer através da difusão da solução sólida (resultando no desaparecimento de certos picos) e/ou na formação de novas fases, e conseqüentemente o aparecimento de novos picos (SURYANARAYANA, 2001; 2022; ZAARA *et al.*, 2019).

Tabela 20 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra L1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra L1	Parâmetro de rede (Å)						
	1000 °C		800 °C		600 °C		MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b = c
Fe ₂ Nb	4,810	7,836	4,804	7,848	4,908	7,875	-
Nb _{ss}	-	-	-	-	-	-	3,356
Fe- α	2,871	2,871	2,869	2,869	2,871	2,871	2,791
NbC	4,450	4,450	4,449	4,449	-	-	-
NbO ₂	13,610	6,00	13,614	5,994	14,444	6,272	-

Fonte: Autora.

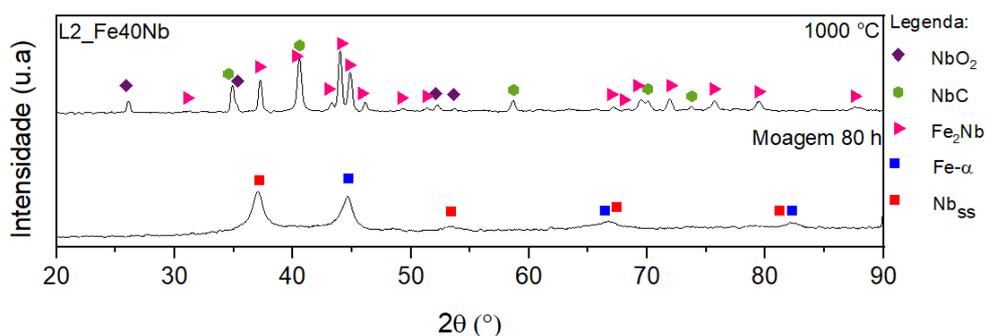
A Figura 44 mostra os difratogramas de raios X para a amostra de composição Fe-40Nb (%at.) na condição como moída (80 horas) e moídas com TT de 1000 °C. Na amostra moída picos referentes as fases Nb_{ss} com 33,7%v e Fe- α _{ss} com 66,3%v.

É possível observar a formação de uma fração volumétrica significativa para a fase Fe₂Nb, de aproximadamente 74,9%v. na amostra tratada há 1000 °C. Para esta liga, era esperada também a presença da fase μ , mas esta não se formou. Há duas hipóteses que podem ser levantadas para justificar a ausência desta fase: (1) a formação dos carbetos (13,6%v. de NbC) e de óxidos (11,4%v. de NbO₂) de Nb, totalizando 25%v. da fração volumétrica (Tabela 21), alteraram a composição da liga, levando-a para o campo de estabilidade monofásico de

Fe₂Nb. Outra possibilidade, é (2) a entalpia de formação da fase μ ser menor (em módulo), conduzindo a uma baixa força motriz para sua formação após o aparecimento da fase de Laves.

Quanto aos valores obtidos de parâmetro de rede (Tabela 22), todos estão próximos aos encontrados na literatura (Tabela 18), não havendo alterações significativas entre os tratamentos térmicos.

Figura 44 - Difratograma da amostra L2 (Fe-40Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamento Térmico de 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 21 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra L2	Fases Presentes (%)					Parâmetros de Refinamento	
	Fe ₂ Nb	Nb _{ss}	Fe- α	NbC	NbO ₂	Rw (%)	GoF
1000 °C	74,9	-	-	13,6	11,4	4,0	1,1
Moída 80 h	-	33,7	66,3	-	-	24,9	13,7

Fonte: Autora.

Tabela 22 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra L2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

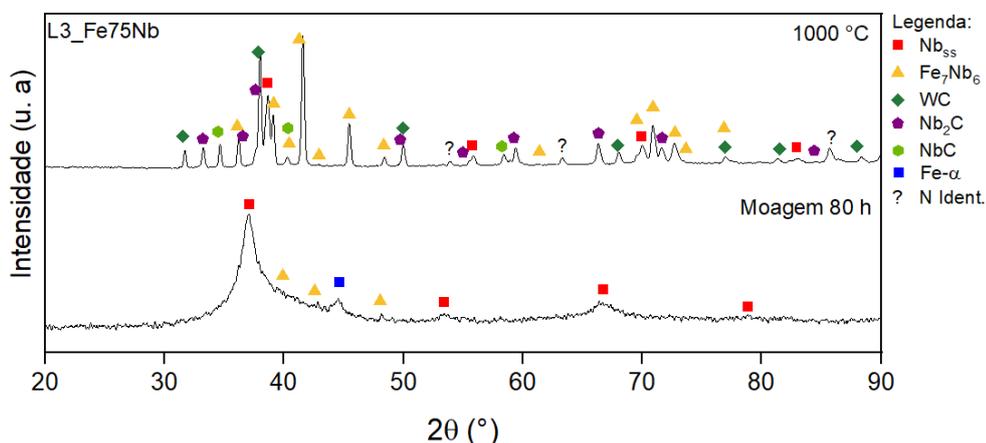
Amostra L2	Parâmetro de rede (Å)			
	1000 °C		MA 80 h	
	a = b	c	a = b	c
Fe ₂ Nb	4,826	7,869	-	-
Nb _{ss}	-	-	3,417	3,417
Fe- α	-	-	2,860	2,860
NbC	4,454	4,454	-	-
NbO ₂	13,658	5,818	-	-

Fonte: Autora.

O difratograma da Figura 45 exibe a amostra L3 de composição Fe75Nb (%at.), nas condições: (1) moída por 80 horas e (2) moída por 80 horas com subsequente TT a 1000 °C por 48 horas. Esta amostra foi a que apresentou a maior dificuldade de análise. Os picos posicionados em $2\Theta = 53,5^\circ$, $63,5^\circ$ e $86,0^\circ$, permaneceram sem identificação, e também foram encontradas fases referentes a contaminações de carbeto de Nb e carbeto de W (proveniente de uma provável contaminação cruzada durante o processo de MA). Entretanto, obteve-se a formação da fase μ para as duas condições, sendo a fração volumétrica de 44,5% v. para moída (Tabela 23). Para amostra com TT a 1000 °C, não foi possível identificar a porcentagem da fração volumétrica das fases encontradas, pois o refinamento Rietveld apresentou “Erro na Análise Hessian”, ocasionando falha de refinamento. Portanto, devido à dificuldade de análise desta amostra, foi necessário realizar uma microanálise por energia dispersiva (EDS) para confirmar as contaminações encontradas pela análise de DRX. Os resultados da análise química semiquantitativa em EDS para amostra tratada termicamente a 1000 °C (Figura 45) estão sintetizados na Tabela 25, e confirmam a contaminação no processo de MA.

Quanto aos valores obtidos de parâmetro de rede (Tabela 24), todos estão próximos aos encontrados na literatura (Tabela 18), não havendo alterações significativas entre os TTs.

Figura 45 - Difratograma da amostra L3 (Fe-75Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamento Térmico de 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 23 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra L3, para a condição Moída (por 80 h) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra L3	Fases Presentes (%)			Parâmetros de Refinamento	
	Fe ₇ Nb ₆	Nb _{ss}	Fe- α	Rw (%)	GoF
Moída 80 h	44,5	45,3	10,7	5,3	1,1

Fonte: Autora.

Tabela 24 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å), obtidos para as fases encontradas na amostra L3, para condição Moída (por 80 h) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra L3	Parâmetro de rede – Refinamento Rietveld		
	a	b	c
Fe ₇ Nb ₆	4,671	4,671	27,077
Nb _{ss}	3,431	3,431	3,431
Fe- α	3,088	3,088	3,088

Fonte: Autora.

Tabela 25 - Tabela com os valores obtidos pela análise semiquantitativa de EDS/MEV para amostra L3 tratada a 1000 °C

Elemento	Composição (at. %)	Composição (wt. %)	Desvio Padrão (wt. %)
Cr	0,45	0,41	0,04
Fe	19,81	19,37	0,64
Nb	39,84	64,78	2,53
W	2,18	7,01	0,32

Fonte: Autora.

4.4. ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES NO SISTEMA BINÁRIO Nb-AL

4.4.1. Granulometria por difração a laser e Morfologia das partículas

A Figura 46 expõe as micrografias (MEV/ES) e as distribuições granulométricas das análises de difração à laser para as amostras do sistema Nb-Al após o processo de 80 h de MA, utilizando metanol como PCA, sendo representadas por A1 (Nb-12Al %at.), A2 (Nb-23Al %at.), e A3 (Nb-60Al %at.). A Tabela 26 consolida a representação da distribuição granulométrica demonstrando os valores obtidos para a porcentagem volumétrica de cada concentração de particulados, seus tamanhos médios em μm e devidos desvios padrão.

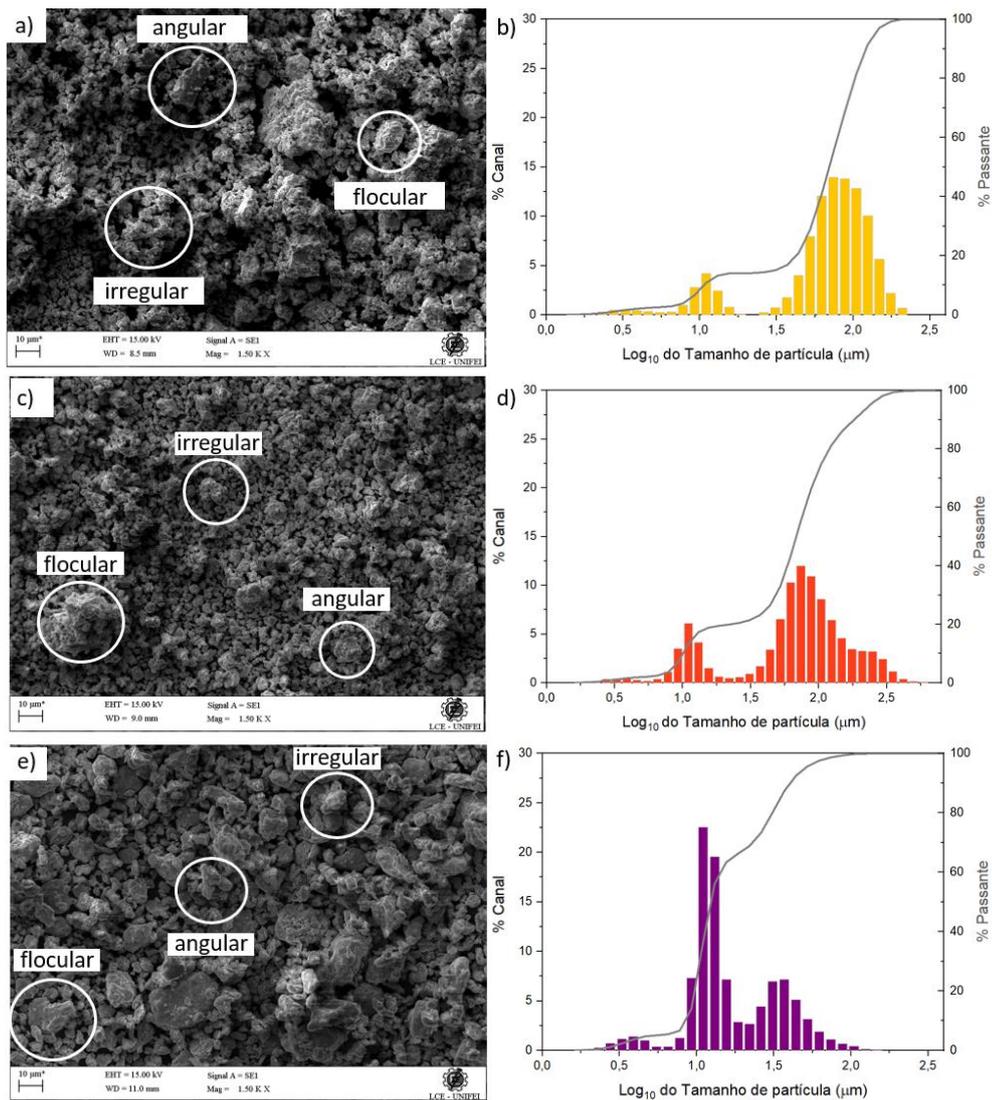
Para a amostra A1 (Figura 46a), é possível identificar uma morfologia heterogênea, constituída por partículas angulares, irregulares e grandes aglomerados floculares. Observa-se a existência de três populações de partículas (Figura 46b), caracterizando uma distribuição trimodal, onde estão presentes duas populações de partículas muito finas, abaixo de $10\ \mu\text{m}$, representando 1,6% de partículas de aproximadamente $2,5\ \mu\text{m}$ e 12,5 % de partículas entre 5 e $10\ \mu\text{m}$. Já a predominância é de partículas entre a faixa de 50 a $100\ \mu\text{m}$, correspondendo a 85,9% da amostragem (Tabela 26), diretamente relacionada aos aglomerados obtidos nesta amostra. Assim como no sistema Fe-Nb, as amostras com maiores teores de Nb, A1 e A2, apresentaram maior concentração de aglomerados e tamanhos médios acima de $30\ \mu\text{m}$, sendo o tamanho médio de A1 $71,2 \pm 0,3\ \mu\text{m}$ e $84,1 \pm 0,6\ \mu\text{m}$ para A2 (Tabela 26).

A amostra A2 apresentou uma morfologia mista, composta por partículas irregulares, angulares e floculares com aglomerados menores agregados aos maiores (Figura 46c). Sua distribuição granulométrica trimodal (Figura 46d) foi dividida em 1,6% das partículas menores que $10\ \mu\text{m}$, 17,2% das partículas finas, entre 10 e $30\ \mu\text{m}$, e de forma mais acentuada, com 81,2% partículas grosseiras e aglomerados, com tamanhos entre 50 e $100\ \mu\text{m}$ (Tabela 26).

Para a amostra A3, verificou-se uma morfologia também heterogênea, composta por partículas irregulares, angulares e aglomerados floculares (Figura 46e). Porém, seu tamanho médio apresenta bem menor que as demais ligas, sendo de $19,6 \pm 0,1\ \mu\text{m}$ (Tabela 26). Assim ocorre devido à apresentação de maior teor de Al em sua composição, mostrando uma MA mais eficiente para esta composição e corroborando para a hipótese que o Nb influencia na formação de maiores aglomerados. Quanto à sua distribuição granulométrica, observa-se uma distribuição trimodal (Figura 46f), onde a maior população concentra-se em partículas finas, entre $10 \leq 300\ \mu\text{m}$, representando 58,6% de seu volume. Por outro lado, há uma quantidade menor de partículas com dimensões inferiores a $10\ \mu\text{m}$, em torno de 4,7% e outra população

com partículas medianas, com tamanhos acima de 30 μm e abaixo de 50 μm , de aproximadamente 36,7% da amostra (Tabela 26).

Figura 46 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Nb-Al preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra A1 (Nb-12Al %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra A1 (Nb-12Al %at.), (c) micrografia da amostra A2 (Nb-23Al %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra A2 (Nb-23Al %at.), (e) micrografia da amostra A3 (Nb-60Al %at.), e (f) distribuição granulométrica da amostra A3 (Nb-60Al %at.)



Fonte: Autora.

Tabela 26 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 h para todas as amostras

Amostra	Muito finos ($< 10 \mu\text{m}$)	Finos ($10 \geq 30 \mu\text{m}$)	Medianos ($30 \geq 50 \mu\text{m}$)	Grosseiros ($50 \geq 100 \mu\text{m}$)	Tamanho médio (μm)
A1	1,6 - 12,5%	-	-	85,9%	71,2 \pm 0,3
A2	1,6%	17,2%	-	81,2%	84,1 \pm 0,6
A3	4,7%	58,6%	36,7%	-	19,6 \pm 0,1

Fonte: Autora.

4.4.2. Análise da formação de fases após MA e Tratamentos Térmicos

Os difratogramas das amostras A1 (Nb-12Al %at.), A2 (Nb-23Al %at.) e A3 (Nb-60Al %at.) foram analisados nas condições moído a 80 horas e tratado termicamente nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.

Os valores representados na Tabela 27, mostram quais são os parâmetros de rede “a”, “b” e “c” em Å, encontrados na literatura pelo banco de dados de bases de estruturas cristalinas (BdEC) do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), seus respectivos grupos espaciais e a estrutura cristalina correspondente para todas as fases encontradas nos difratogramas das amostras A1, A2 e A3.

Tabela 27 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do "BdEC" através do ICSD das fases encontradas nas amostras A1, A2 e A3

Fases	Parâmetro de rede (Å) – Literatura			Grupo Espacial	Estrutura Cristalina
	a	b	c		
Nb ₃ Al	5,186	5,186	5,186	Pm-3n (223)	CCC
Nb ₂ Al	9,943	9,943	5,186	P42/mnm (136)	Tetragonal
NbAl ₃	3,844	3,844	8,605	I4/mmm (139)	Tetragonal
Nb _{ss}	3,311	3,311	3,311	Im-3m (229)	CCC
Al _{ss}	4,050	4,050	4,050	Fm-3m (225)	CFC
NbO	4,211	4,211	4,211	Pm-3m (221)	CFC
NbC	4,472	4,472	4,472	Fm-3m (225)	CFC
Nb ₂ C	3,125	3,125	4,982	P-3m1 (164)	Trigonal

Fonte: Autora.

A Figura 47 retrata os difratogramas de raios X da amostra Nb-12Al (%at.) após o processo de MA de 80 horas e com tratamentos térmicos subsequentes a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas. A Tabela 28 apresenta os resultados do refinamento Rietveld, contendo as frações volumétricas das fases encontradas para esta composição em todas as condições trabalhadas, assim como os parâmetros de refinamento R_w e GoF , que representam um valor aceito e

coerente a de outras pesquisas como os trabalhos já publicados por Hadeef e Ans (2021), Alam *et al.* (2022) e Shahbazkhan, Sabet e Abbasi (2022).

Na amostra somente moída, é possível observar picos apenas referentes a fase Nb_{ss}, indicando que houve uma completa solubilização do Al (estrutura CFC) na matriz (CCC) de Nb. O Al possui um raio atômico de 1,43 Å (Hadeef; Ans, 2021), sendo menor que o raio atômico do Nb de 2,08 Å (Zaara *et al.*, 2019), e está presente nesta fase como solução sólida substitucional. Pode-se dizer que a supersaturação da dissolução do Al na estrutura do Nb é a forma que o sistema manifesta para diminuir as interfaces destes elementos, e para reduzir sua energia interna (Suryanarayana, 1995; Gleiter, 1989), pois a moagem sendo um processo fora do equilíbrio, dissolver mais soluto é a maneira que ele encontra para diminuir a alta energia do sistema (NAGHIHA *et al.*, 2017).

Para o sistema Nb-Al, o limite de solubilidade sólida em condições de equilíbrio (at.% de soluto) a temperatura ambiente é de 5,9%at., já em condições fora do equilíbrio, este valor chega a se estender até 25%at. utilizando o processo de RSP e 60%at. por MA, sendo um dos maiores valores de extensão do limite de solubilidade reportados na literatura (SURYANARAYANA, 2018).

O refinamento Rietveld (Tabela 29) do difratograma (Figura 47) da amostra A1 moída, indica um parâmetro de rede para o Nb_{ss} de 3,284 Å, valor inferior aos 3,311 Å reportados para o Nb_{ss} (Tabela 27), pela literatura. O comportamento esperado, analisando apenas as tensões residuais (distorção dos parâmetros de rede) advindas da MA, resultaria no deslocamento do pico de difração principal, em direção a um ângulo menor. Entretanto, este fato não ocorreu, em razão da solubilização do Al na rede de Nb. O Al por possuir um raio atômico menor que o do Nb, portando desloca o pico para um ângulo maior.

O difratograma da amostra tratada termicamente a 600 °C, assim como na amostra apenas moída, apresentou apenas picos relativos à fase Nb_{ss}. Verifica-se, assim, que essa temperatura não promoveu a formação do composto intermetálico Nb₃Al, em frações suficientes para serem detectadas por DRX.

Entretanto, o parâmetro de rede obtido foi de 3,288 Å (Tabela 29), indicando um aumento, com relação a amostra apenas moída. Provavelmente, mesmo com o tratamento térmico eliminando parte as tensões residuais provenientes da MA (que acarretaria em diminuir esse parâmetro), um início de formação da fase Nb₃Al poderia promover um aumento do parâmetro de rede, sendo a hipótese mais relevante para o resultado obtido.

Na amostra tratada a 800 °C, identificou-se picos de Nb_{ss} com 82,6%v. e NbC com fração de 16,9%v. (Tabela 28). Porém, também foi encontrado um valor pouco representativo da fase

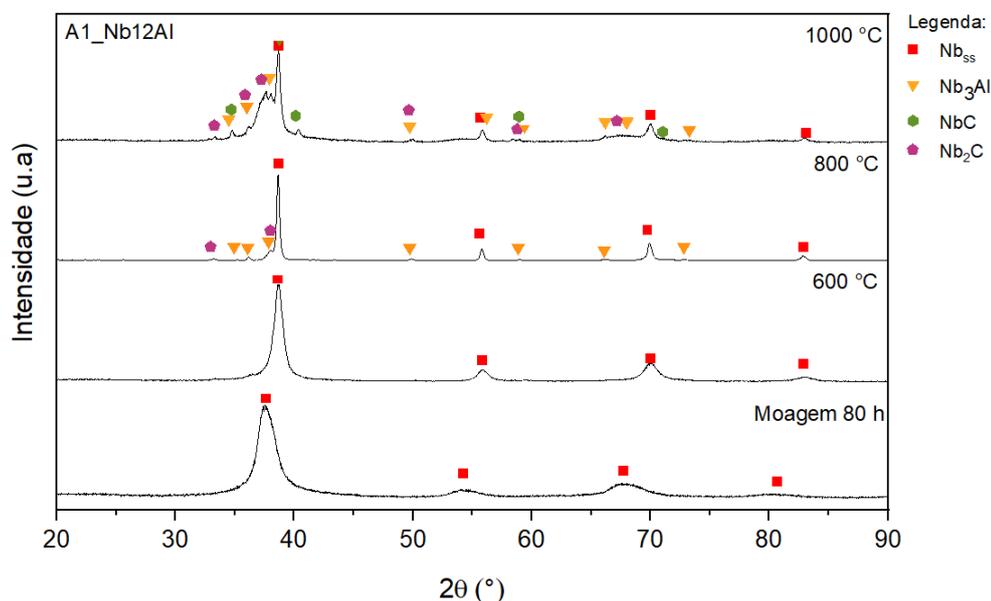
Nb₃Al pelo refinamento, de aproximadamente 0,5%v. Pode-se ressaltar que na DRX valores abaixo de 2%v. em sua fração volumétrica são considerados imprecisos, pois os picos estarão com uma baixa relação sinal/ruído.

A amostra tratada termicamente a 1000 °C possui também picos relacionados às fases Nb₂C e Nb₃Al, representando 41,0%v. e 10,1%v. (Tabela 28). Em uma primeira análise, pode-se considerar que a fração volumétrica da fase Nb₃Al foi baixa. Entretanto, o resultado obtido é relevante, pois é uma fase intermetálica de alto grau de dificuldade de formação, em uma faixa de composição provavelmente alterada devido à perda de Nb para a formação dos carbonetos.

Duas formas estáveis de carbonetos de Nb foram encontradas, NbC e Nb₂C na amostra com TT a 1000 °C, representando um valor bastante expressivo (67,5%v.). A principal causa provável desta impureza é o longo tempo de processo de MA, pois o elevado atrito com as esferas e o jarro, que são de aço inoxidável, pode levar à contaminação por carbono e conseqüentemente a formação de carbetos (Michalcová *et al.*, 2020). A segunda possível causa, é devido a utilização do PCA. Como a sua concentração empregada foi baixa, foi descartada a possibilidade de ser o principal fator causal e, como apresentado na seção 4.2, ainda assim, as vantagens da utilização do mesmo para a MA foram mais significativas. Logo, como a contaminação de elementos como o C, O, H e Cr são inerentes ao processo, e o que pode ser feita é a mitigação desta porcentagem (HAJIPOUR; RAANAIEI; ZAREI, 2022).

Como tem sido reconhecido por muitos pesquisadores na área de MA, a contaminação por pó é um problema onipresente. A contaminação do pó pode surgir de várias fontes, sendo as mais importantes contaminantes no pó original, atmosfera de moagem e desgaste do meio de moagem. O pó moído também pode ser contaminado ao entrar em contato com a atmosfera após a abertura do frasco de moagem. Enquanto a pureza do pó e a atmosfera de moagem contribuem principalmente com as impurezas intersticiais, o desgaste do meio de moagem contribui com impurezas substitucionais, principalmente Fe, Cr e Ni de frascos de aço e W e C de frascos/ferramentas de WC (SURYANARAYANA, 2018, p. 13370).

Figura 47 - Difratoograma da amostra A1 (Nb-12Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 28 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A1	Fases Presentes (%)				Parâmetros de Refinamento	
	Nb ₃ Al	Nb _{ss}	NbC	Nb ₂ C	Rw (%)	GoF
1000 °C	10,1	22,4	26,5	41,0	11,8	2,5
800 °C	0,5	82,6	-	16,9	9,5	2,0
600 °C	-	100	-	-	6,8	1,4
Moída 80 h	-	100	-	-	7,1	1,5

Fonte: Autora.

Tabela 29 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A1, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A1	Parâmetro de rede (Å)					
	1000 °C		800 °C		600 °C	MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b = c	a = b = c
Nb ₃ Al	4,993	4,993	4,995	4,995	-	-
Nb _{ss}	3,293	3,293	3,293	3,293	3,288	3,284
NbC	4,282	4,282	-	-	-	-
Nb ₂ C	3,133	5,132	3,111	4,966	-	-

Fonte: Autora.

A Figura 46 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) da amostra Nb-23Al (%at.) após o processo de MA e também tratadas termicamente a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas.

Os resultados após a MA e TT a 600 °C foram semelhantes a amostra anteriormente reportada, com baixa intensidade dos picos referentes ao Al_{ss}, indicando sua solubilização no Nb_{ss}. Os picos de Nb_{ss} estão bastantes achatados, com baixa intensidade e grande amplitude, fenômeno decorrente da deformação plástica ocasionada pela MA, que pode ser consolidado com os valores obtidos para os parâmetros de rede do Nb de 3,427 Å, (acima do indicado pela literatura de 3,311 Å) e do Al de 4,550 Å (acima do indicado pela literatura de 4,050 Å) (Tabela 31), comprovando a distorção da rede, a dissolução do Al na rede do Nb e o aumento da microdeformação.

A fração volumétrica das fases de Nb_{ss} e Al_{ss} foram de 87,3%v. e 15,7%v. (Tabela 30), e, para tanto, não se formou nenhum composto intermetálico após MA. A condição apenas moída levou o parâmetro de rede da fase Nb_{ss} para valores superiores aqueles reportados na literatura, provavelmente, os maiores teores de Al permitiram maior armazenamento de tensões na rede cristalina. E como já apontado pelos trabalhos na revisão bibliográfica, a extensão do limite de solubilidade em soluções sólidas pela MA, pode gerar uma alteração do equilíbrio termodinâmico, mudando, assim, a proporção soluto-solvente, ampliando a solubilidade de um elemento em outro.

Como essa não é a situação de equilíbrio termodinâmico, uma das alternativas que o material encontra para diminuir a energia, é a dissolução de um de seus elementos. Logo, no diagrama de equilíbrio, a tendência é a formação de fases intermetálicas, como Nb₃Al e Nb₂Al em suas respectivas composições, uma vez que as energias livres de entalpia de formação dessas fases são mais baixas que a energia da Nb_{ss}. Entretanto, como a MA altera o equilíbrio do sistema, a fase de solução sólida é a que apresenta menor entalpia de formação na MA (Figura 14), preterindo em muitos casos a formação desses compostos e necessitando do TT para obter o equilíbrio e, conseqüentemente, a formação das fases intermetálicas.

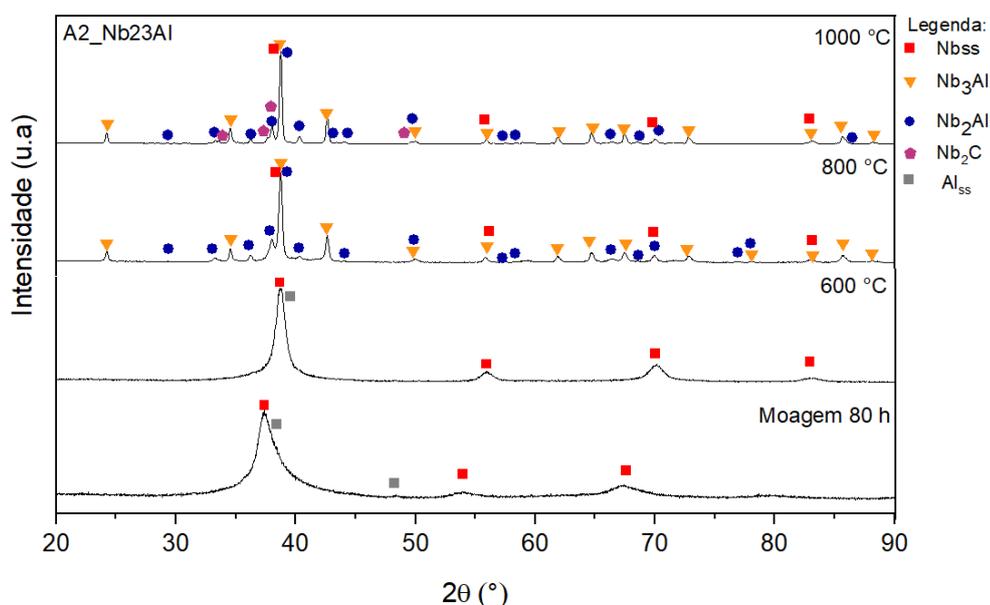
À temperatura de TT de 600 °C não houve formação de nenhuma fase intermetálica, assim como na amostra anterior e a justificativa para esse evento é a mesma amostra A1, ou seja, a temperatura não foi o suficiente para promover a formação dos compostos intermetálicos em frações suficientes para serem detectadas por DRX.

Verifica-se que, no entanto, a temperatura do TT conseguiu reduzir as tensões ocasionadas pelo processo de MA, reduzindo os valores dos parâmetros de rede do Al (4,275 Å) e do Nb (3,287 Å), para valores próximos aos da literatura. Os valores encontrados para as fases foram de 72,9%v. Nb_{ss} e 27,1%v. Al_{ss} em fração volumétrica (Tabela 30).

Para a amostra com TT a 800 °C, foram identificadas as fases intermetálicas Nb₃Al e Nb₂Al, representando em valores significativos de 36,4%v. para a Nb₃Al e 55,2%v. para a Nb₂Al, além também de uma pequena quantidade de Nb_{ss}, que representam cerca de 8,4%v. em fração volumétrica.

Na amostra TT a 1000 °C, encontrou-se também uma substancial porcentagem da fase Nb₃Al, cerca de 56,9%v., 25,0%v. da fase Nb₂Al, 4,0%v. de Nb_{ss} e 14,1%v. de Nb₂C (Tabela 30) inerentes ao processo de MA. Quanto aos valores obtidos de parâmetro de rede (Tabela 31), todos estão próximos aos encontrados na literatura (Tabela 27), não havendo alterações significativas entre os tratamentos térmicos.

Figura 48 - Difratograma da amostra A2 (Nb-23Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 30 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A2	Fases Presentes (%)					Parâmetros de Refinamento	
	Nb ₃ Al	Nb ₂ Al	Nb _{ss}	Al _{ss}	Nb ₂ C	Rw	GoF
1000 °C	56,9	25,0	4,0	-	14,1	9,5	2,0
800 °C	36,4	55,2	8,4	-	-	8,9	1,9
600 °C	-	-	72,9	27,1	-	5,4	1,2
Moída 80 h	-	-	84,3	15,7	-	5,6	1,2

Fonte: Autora.

Tabela 31 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A2, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A2	Parâmetro de rede (Å)					
	1000 °C		800 °C		600 °C	MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b = c	a = b = c
Nb ₃ Al	5,190	5,190	5,191	5,191	-	-
Nb ₂ Al	9,831	5,190	9,756	5,214	-	-
Nb _{ss}	3,288	3,288	3,291	3,291	3,287	3,427
Al _{ss}	-	-	-	-	4,275	4,550
Nb ₂ C	3,105	4,954	-	-	-	-

Fonte: Autora.

A Figura 47 apresenta os difratogramas de raios X da amostra Nb-60Al (%at.) após o processo de MA e tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas.

O DRX das amostras no estado moída a 80 horas, apresenta picos relacionados à fase Nb_{ss}, com 67%v. (Tabela 32). Também é possível notar sinais da formação da fase NbAl₃ já no processo de moagem, com 33,0%v. em fração volumétrica. Conforme destacado, esta fase tem uma alta entalpia de formação e já são encontrados na literatura trabalhos como os de Mostaan, Karimzadeh e Abbasi (2010; 2012) que obtiveram na MA o aparecimento desta fase e outros como de Peng, Suryanarayana e Froes (1996), Leal Neto e Rocha (2001), Sina e Iyengar (2015) e Zhang *et al.* (2016), que as conseguiram com baixas temperaturas de TT em tempos relativamente pequenos.

Já após tratamento térmico a 600 °C, os picos relativos à fase NbAl₃ ficam mais evidentes, aumentando também a fração volumétrica obtida desta fase para 64,1%v. e 36,9%v. para a fase Nb_{ss} (Tabela 32).

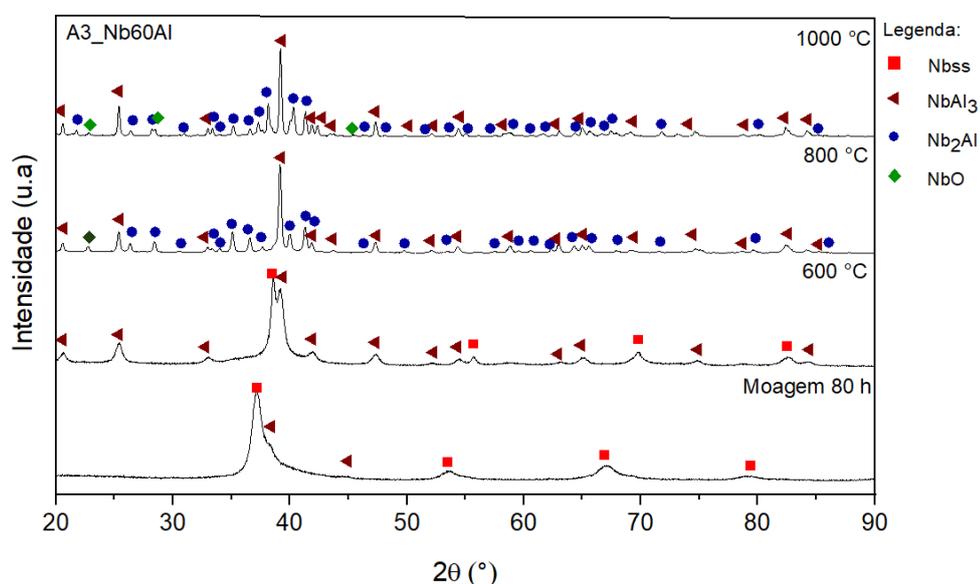
Nas ligas tratadas a 800 e 1000 °C, as duas fases de equilíbrio esperadas foram encontradas. Para amostra com TT a 800 °C obteve-se 26,8%v. de NbAl₃, 65,4%v. Nb₂Al, e uma pequena quantidade de Nb_{ss}, representando 7,8%v (Tabela 32).

Apenas um pico relacionado ao óxido NbO foi indexado a esta amostra, também consistindo em um resultado inexpressivo, não identificando esta fase nem mesmo pelo refinamento Rietveld.

Para amostra tratada termicamente a 1000 °C, as frações volumétricas das fases intermetálicas foram de 40,3%v. para NbAl₃ e 58,7%v. para Nb₂Al. O difratograma não apresentou a fase Nb_{ss} e o valor obtido para a fase NbO foi pouco relevante (1,5%v.), como já conhecido, valores abaixo de 2%v. (em fração volumétrica) são considerados resultados imprecisos, devido à relação sinal/ruído apresentada pelo difratograma.

Os parâmetros de rede apresentados na Tabela 33 estão semelhantes aos obtidos na literatura (Tabela 27). É observado que para fase Nb_3Al , que os valores dos parâmetros de rede nas amostras tratadas termicamente são praticamente os mesmos, $a = b = 3,839 \text{ \AA}$ e $c = 8,618 \text{ \AA}$ na amostra com TT a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $a = b = 3,839 \text{ \AA}$ e $c = 8,615 \text{ \AA}$ na amostra com TT a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $a = b = 3,837 \text{ \AA}$ e $c = 8,614 \text{ \AA}$ na amostra com TT a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Já na amostra apenas com MA este valor é bastante diferente, $a = b = 4,479 \text{ \AA}$ e $c = 8,605 \text{ \AA}$, o que já se esperava, pois, a mesma distorce a rede cristalina causando um aumento no valor encontrado. Para as demais fases identificadas, o comportamento se mostrou similar, portanto, comprovam-se coerentes.

Figura 49 - Difratograma da amostra A3 (Nb-60Al %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Autora.

Tabela 32 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra A3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A3	Fases Presentes (%)				Parâmetros de Refinamento	
	NbAl_3	Nb_2Al	Nb_{ss}	NbO	Rw (%)	GoF
$1000 \text{ }^\circ\text{C}$	40,3	58,7	-	1,5	19,9	4,2
$800 \text{ }^\circ\text{C}$	26,8	65,4	7,8	-	20,4	4,2
$600 \text{ }^\circ\text{C}$	64,0	-	35,9	-	6,8	1,3
Moída 80 h	33,0	-	67,0	-	8,1	1,6

Fonte: Autora.

Tabela 33 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra A3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) e analisadas por refinamento Rietveld

Amostra A3	Parâmetro de rede (Å)									
	1000 °C			800 °C			600 °C		MA 80 h	
	a	b	c	a	b	c	a = b	c	a = b	c
NbAl ₃	3,838	3,838	8,619	3,839	3,839	8,615	3,839	8,618	4,479	6,850
Nb ₂ Al	9,923	9,923	5,178	9,904	9,904	5,234	-	-	-	-
Nb _{ss}	-	-	-	3,247	3,247	3,247	3,299	3,299	3,421	3,421
NbO	4,081	6,299	3,657	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Autora.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO

4.5.1. Granulometria por difração a laser e Morfologia das partículas

A Figura 47 apresenta as micrografias (MEV/ES) e os resultados da distribuição granulométrica da análise por difração à laser das amostras do sistema Al-Fe-Nb, após o processo de MA por 80 h utilizando metanol como PCA, representadas por TL3 (55Al15Fe40Nb %at.), TL4 (15Al15Fe70Nb %at.), TL5 (17Al13Fe80Nb %at.) e TL7 (30Al21Fe49Nb %at.). A Tabela 34 consolida a representação da distribuição granulométrica demonstrando os valores obtidos para a porcentagem volumétrica de cada concentração de particulados, bem como seus tamanhos médios em µm e seus respectivos desvios padrão.

É possível observar que o efeito contínuo da deformação e soldagem a frio durante a MA acarretou maior interação entre os elementos, levando à formação de partículas mais uniformes, com tamanhos médios similares (Tabela 34), e morfologias também parecidas. Todas as amostras apresentaram partículas angulares e aglomerados floculares (Figura 47a, Figuras 47c, Figura 47e), mesmo tendo teores diferentes dos elementos em sua composição.

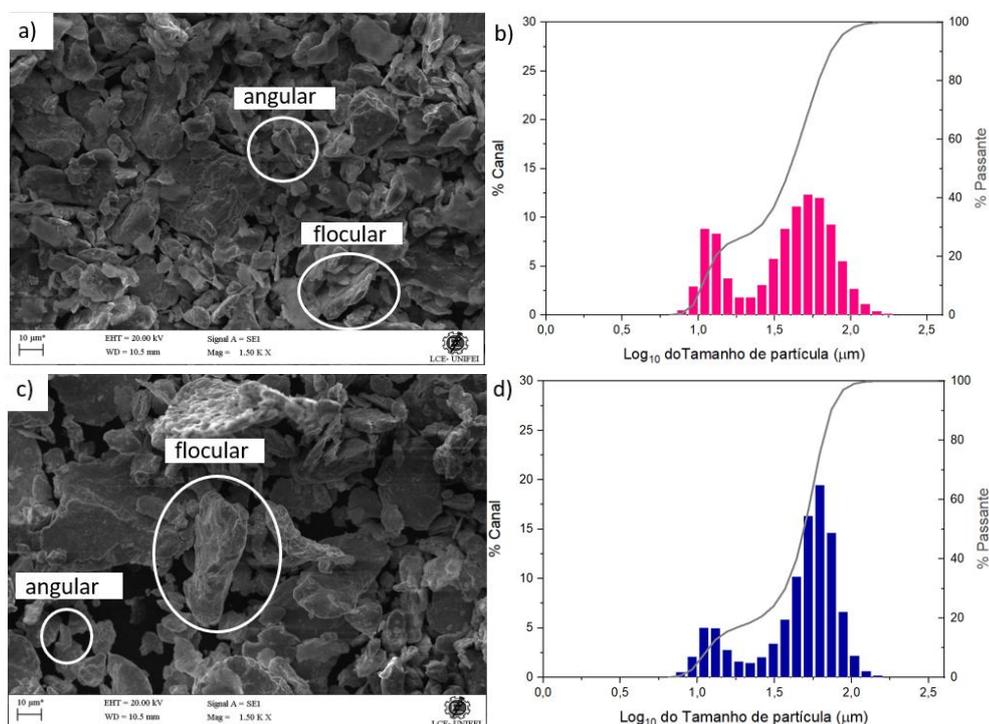
Salvo as similaridades ocorridas devido aos fenômenos da soldagem quanto a sua morfologia e tamanho médio, independente dos teores de cada elemento, é possível verificar que as amostras TL3, TL4 e TL5 (Figura 47b, Figuras 47d e Figura 47f) apresentaram distribuições bimodais, enquanto a TL7 (Figura 47h) apresentou uma distribuição monomodal, podendo ter sido causada pela composição química dos pós individuais, pois sua composição era a que apresentava a menor distinção entre os elementos iniciais, tornando-se uma estrutura única com tendência mais uniforme.

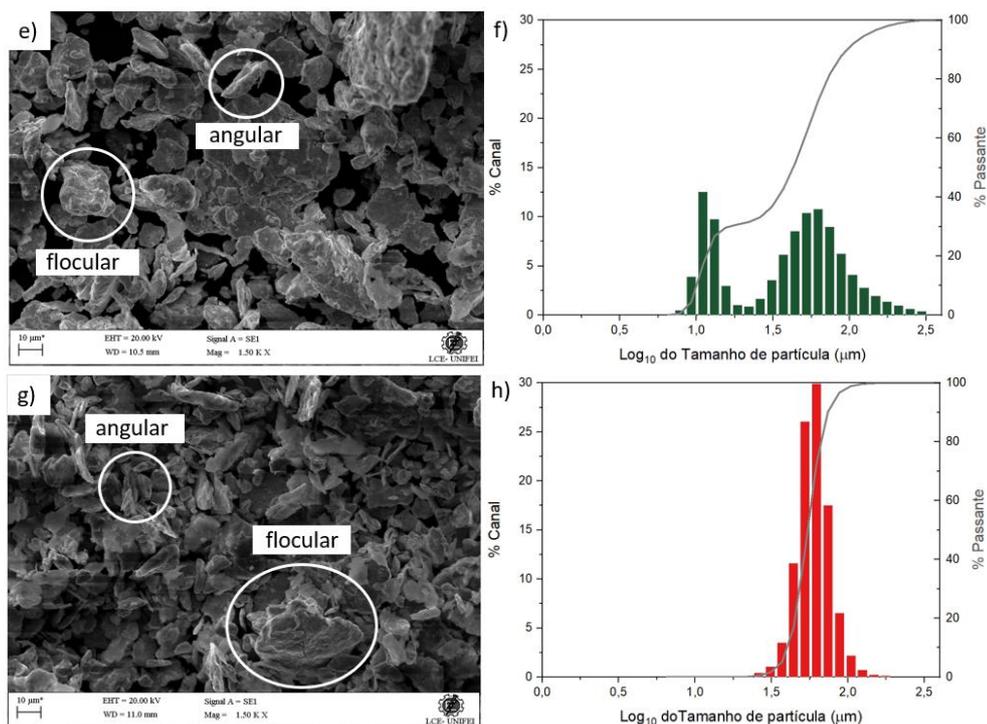
Para TL3, a distribuição bimodal é caracterizada por duas populações, uma representada por partículas finas entre 10 e 30 µm, correspondendo a 24,3%, e outra de partículas medianas,

de 30 a 50 μm , de maior concentração com 75,7%. Partindo desta influência individual dos elementos, observou-se que todas as amostras que haviam maior concentração de Al, tanto para este sistema ternário quanto para o binário Nb-Al, apresentaram também o menor tamanho médio, mesmo que para as amostras ternárias essa diferença seja bem sutil.

Os resultados para o tamanho médio das ligas TL4 e TL5 são próximos, $47,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $48,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$, respectivamente. Como suas composições são as que menos diferem aos teores de Al, Fe e Nb, suas distribuições também se assemelham, 15,4 % e 29,7% de seus volumes são partículas finas, de aproximadamente 11 μm e outros 84,6% e 70,3% de partículas grosseiras, com cerca de 55 μm (Tabela 34). Já na amostra TL7, há apenas uma população, com predominância de partículas grosseiras, seu tamanho médio é de $56,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (Tabela 34).

Figura 50 - Micrografias (MEV/ES) e distribuição de partículas (granulometria à laser) das amostras do sistema Nb-Al preparadas por MA (80 horas), (a) micrografia da amostra TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), (b) distribuição granulométrica da amostra TL3 (Nb-55Al-5Fe %at.), (c) micrografia da amostra TL4 (Nb-15Al-15Fe %at.), (d) distribuição granulométrica da amostra TL4 (Nb-15Al-15Fe %at.), (e) micrografia da amostra TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.), (f) distribuição granulométrica da amostra TL5 (Nb-17Al-3Fe %at.), (g) micrografia da amostra TL5 (Nb-30Al-21Fe %at.), e (h) distribuição granulométrica da amostra TL7 (Nb-30Al-21Fe %at.)





Fonte: Autora.

Tabela 34 - Porcentagem de concentração dos tamanhos de partículas moídos por 80 horas, para todas as amostras

Amostra	Muito finos ($< 10 \mu\text{m}$)	Finos ($10 \geq 30 \mu\text{m}$)	Medianos ($30 \geq 50 \mu\text{m}$)	Grosseiros ($50 \geq 100 \mu\text{m}$)	Tamanho médio (μm)
TL3	-	24,3%	75,7%	-	$41,2 \pm 0,2$
TL4	-	15,4%	-	84,6%	$47,0 \pm 0,2$
TL5	-	29,7%	-	70,3%	$48,9 \pm 0,3$
TL7	-	-	-	100%	$56,3 \pm 0,1$

Fonte: Autora.

4.5.2. Análise da formação de fases após MA e Tratamentos Térmicos

Os difratogramas das amostras TL3 (55Al15Fe40Nb %at.), TL4 (15Al15Fe70Nb %at.), TL5 (17Al3Fe80Nb %at.) e TL7 (30Al21Fe49Nb %at.), foram analisados nas condições: (1) moído a 80 horas e (2) TT nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C. Os valores representados na Tabela 35, mostram quais são os parâmetros de rede “a”, “b” e “c” em Å, encontrados na literatura através do ICSD, seus respectivos grupos espaciais e a estrutura cristalina correspondente para todas as fases encontradas nos DRXs das amostras TL3, TL4, TL5 e TL7.

Tabela 35 - Valores de parâmetro de rede, grupo espacial e estrutura cristalina do ICSD das fases encontradas nas amostras TL3, TL4, TL5 e TL7

Fases	Parâmetro de rede (Å) – Literatura			Grupo Espacial	Estrutura Cristalina
	a	b	c		
Nb ₃ Al	5,186	5,186	5,186	Pm-3n (223)	CCC
Nb ₂ Al	9,943	9,943	5,186	P42/mnm (136)	Tetragonal
NbAl ₃	3,844	3,844	8,605	I4/mmm (139)	Tetragonal
Nb _{ss}	3,311	3,311	3,311	Im-3m (229)	CCC
Al _{ss}	4,050	4,050	4,050	Fm-3m (225)	CFC
Fe ₂ Nb	4,835	4,835	7,881	P63/mmc (194)	Hexagonal
Fe ₇ Nb ₆	4,927	4,927	26,776	R-3mH (166)	Trigonal
Fe ₂ O ₃	5,038	5,038	13,772	R-3cH (167)	Trigonal
NbO	4,211	4,211	4,211	Pm-3m (221)	CFC

Fonte: Autora.

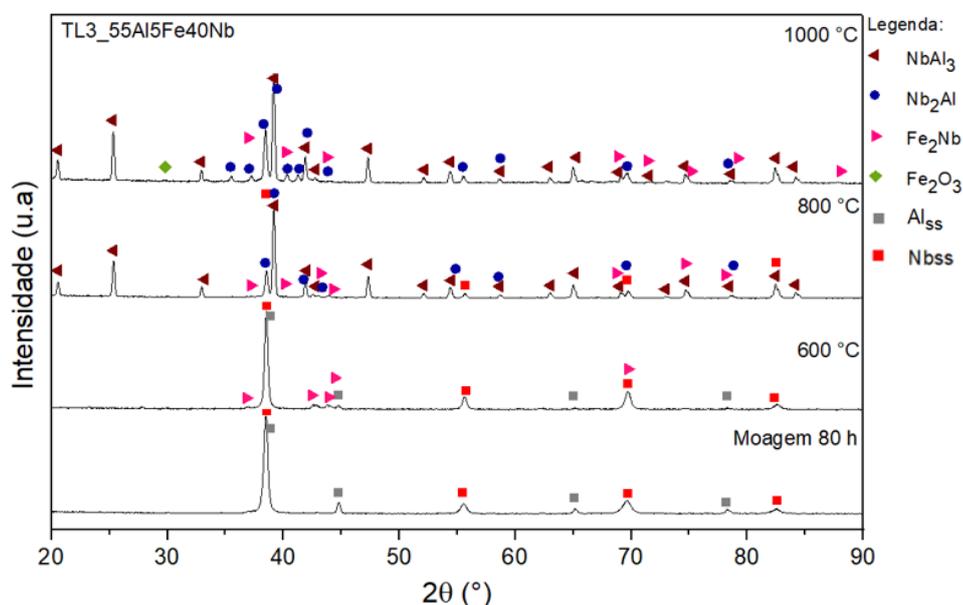
A Figura 49 apresenta os difratogramas de raios X da amostra TL3 (55Al5Fe40Nb %at.) após o processo de MA e tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas. Seguindo o diagrama de fases como diretriz, as fases estáveis para esta composição eram: Fe₂Nb, Nb₂Al e NbAl₃.

São observados na amostra apenas moída os picos referentes às fases Al_{ss}, representando 49,3 %v. e Nb_{ss} com 50,7 %v. (Tabela 36). Não é identificado nenhum pico de Fe- α_{ss} , levando à hipótese de estar solubilizado no Nb_{ss}. Tal hipótese se confirma pela amostra tratada termicamente a 600 °C, que tem a presença da fase formada por esses dois elementos, com 19,1%v. em fração volumétrica (Tabela 36), Fe₂Nb. Esta amostra também apresentou as fases Nb_{ss} com 59,8%v. e Al_{ss} com 21,0%v.. Este valor para a Al_{ss} indica que parte deste elemento está solubilizado no Nb_{ss}. O valor de parâmetro de rede do Nb (3,300 Å), Tabela 37, mostra um deslocamento para a esquerda dos picos de Nb_{ss} em relação às posições dos picos de Nb puro, que sugere que os elementos de liga, especialmente o Al_{ss}, permanecem dissolvidos no Nb.

A amostra tratada a 800 °C teve sua maior fração volumétrica para a fase NbAl₃, 87,0%v. (Tabela 36), sendo esta fase aquela com maior entalpia de formação. A explicação para as demais fases intermetálicas apresentarem valores inexpressivos é que a energia fornecida pelo TT foi insuficiente para a formação desta.

Para as amostras tratadas a 1000 °C foi possível identificar 5,2%v. para a fase Fe₂Nb, 20,0%v. para a fase Nb₂Al e 74,2%v. para a NbAl₃ (Tabela 36), indicando resultados bem sucedidos, e apontando que os fatores cinéticos foram favoráveis com esta temperatura, tal qual possibilitou o equilíbrio termodinâmico.

Figura 51 - Difratoograma da amostra TL3 (55Al5Fe40Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 36 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL3	Fases Presentes (%)						Parâmetros de Refinamento	
	NbAl ₃	Nb ₂ Al	Fe ₂ Nb	Nb _{ss}	Al _{ss}	Fe ₃ O ₂	Rw	GoF
1000 °C	74,2	20,0	5,2	-	-	0,4	8,7	1,5
800 °C	87,0	0,9	0,7	11,3	-	-	8,6	1,4
600 °C	-	-	19,1	59,8	21,0	-	6,9	1,5
Moída 80 h	-	-	-	50,7	49,3	-	9,4	1,4

Fonte: Autora.

Tabela 37 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL3, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL3	Parâmetro de rede (Å)						
	1000 °C		800 °C		600 °C		MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b = c
NbAl ₃	3,839	8,616	3,839	8,616	-	-	-
Nb ₂ Al	9,929	5,171	10,028	5,230	-	-	-
Fe ₂ Nb	4,678	8,540	4,814	7,399	4,884	7,728	-
Nb _{ss}	-	-	3,300	3,300	3,302	3,302	3,306
Al _{ss}	-	-	-	-	4,040	4,040	4,045
Fe ₃ O ₂	8,375	8,375	-	-	-	-	-

Fonte: Autora.

Os difratogramas de raios X da amostra TL4 (15Al15Fe70Nb %at.), após o processo de MA e tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas, estão identificados na Figura 50. Tomando o diagrama de fases como orientação para identificação das fases, esperava-se para esta composição as fases: Nb_{ss}, Nb₂Al e Fe₇Nb₆.

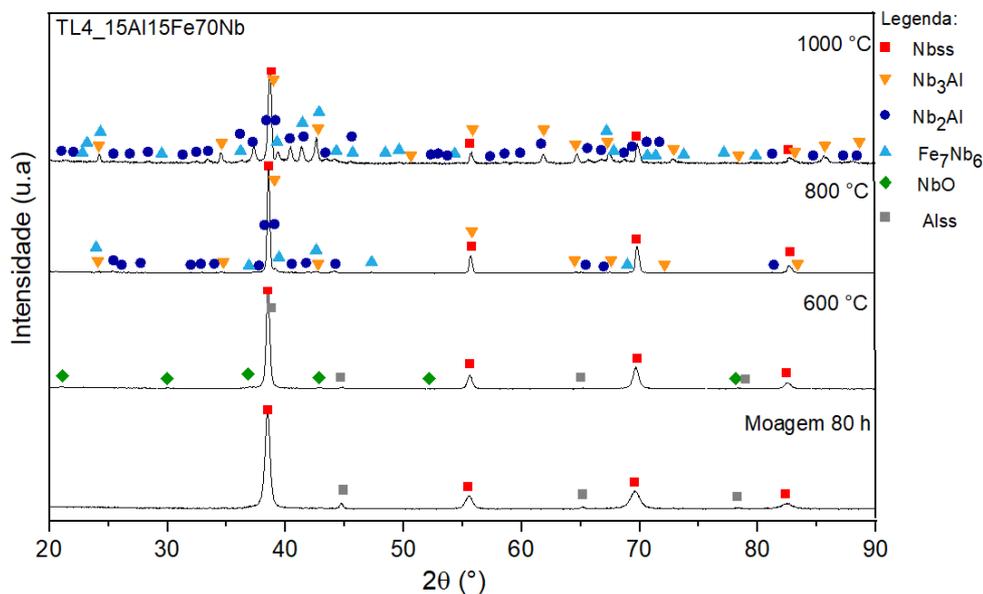
São identificados na amostra com MA a 80 horas, os picos referentes às fases Al_{ss}, representando 35,8%v. e Nb_{ss} com 64,2%v., (Tabela 38). Não é identificado nenhum pico de Fe- α_{ss} , levando à hipótese de estar solubilizado no Nb_{ss}, assim como na amostra TL3.

A amostra com TT a 600 °C apresentou as fases Nb_{ss} com 82,5%v., Al_{ss} com 14,7%v., e NbO com 2,8%v., em fração volumétrica. O valor de parâmetro de rede do Nb (3,306 Å), mostra um pequeno deslocamento para a esquerda dos picos de Nb_{ss} em relação às posições dos picos de Nb puro (3,311 Å), o que sugere que os elementos de liga Fe e Al estão dissolvidos na estrutura CCC de Nb, uma vez que ambos apresentam raios atômicos menores. Os valores de raio atômico destes elementos são: 1,43 Å para o Al, 1,72 Å para o Fe, e 2,08 Å para o Nb.

Para as fases indexadas na amostra com TT de 800 °C foram encontrados de 0,9%v. para a fase Fe₇Nb₆, 2,2%v. para a fase Nb₂Al, 8,0%v. para a fase Nb₃Al e um valor expressivo para Nb_{ss} de 88,6%v. (Tabela 38). Esperava-se obter as fases Nb_{ss}, Nb₂Al e Fe₇Nb₆, porém ocorreu uma homogeneização incompleta, a qual contribuiu para presença da fase Nb₃Al (fase de não equilíbrio) e para resultados de pouca relevância em relação à fase Fe₇Nb₆.

Para a amostra tratada termicamente a 1000 °C as frações volumétricas obtidas para as fases esperadas foram de 1,45%v. para Fe₇Nb₆, 43,4%v. de Nb₂Al, e 19,9%v. de Nb_{ss}. Também foi identificada a fase não esperada Nb₃Al com 35,2%v. de fração volumétrica, evidenciando também a incompleta homogeneização para essa temperatura de processo (Tabela 38). Tempos maiores de tratamento térmico seriam uma possível solução para tentar alcançar a completa homogeneidade. Quanto aos valores de parâmetro de rede obtidos pelo refinamento Rietveld (Tabela 39), todos estão semelhantes aos obtidos na literatura (Tabela 35).

Figura 52 - Difratoograma da amostra TL4 (15Al15Fe70Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 38 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL4, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL4	Fases Presentes (%)						Parâmetros de Refinamento	
	Nb ₃ Al	Nb ₂ Al	Fe ₇ Nb ₆	Nb _{ss}	Al _{ss}	NbO	Rw	GoF
1000 °C	35,2	43,4	1,45	19,9	-	-	6,9	1,4
800 °C	8,0	2,2	0,9	88,6	-	-	6,4	1,2
600 °C	-	-	-	82,5	14,7	2,8	9,7	1,3
Moída 80 h	-	-	-	64,2	35,8	-	8,9	1,5

Fonte: Autora.

Tabela 39 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL4, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL4	Parâmetro de rede (Å)					
	1000 °C		800 °C		600 °C	MA 80 h
	a = b	c	a = b	C	a = b = c	a = b = c
Nb ₃ Al	5,199	5,199	5,195	5,195	-	-
Nb ₂ Al	9,936	5,164	9,924	5,185	-	-
Fe ₇ Nb ₆	4,980	26,509	4,968	27,217	-	-
Nb _{ss}	3,299	35,925	3,299	3,299	3,306	3,307
Al _{ss}	-	-	-	-	4,049	4,049
NbO	-	-	-	-	4,214	-

Fonte: Autora.

A Figura 51 apresenta os DRX da amostra TL5 (17Al3Fe80Nb %at.) após o processo de MA e tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas. Eram esperadas para esta liga as fases estáveis Nb₂Al, NbAl₃ e Nb_{ss}.

Encontram-se, na TL5 apenas moída, os picos referentes as fases Al_{ss}, representando 15,7 %v., e Nb_{ss} com 82,4 %v., em frações volumétricas (Tabela 40). Não é identificado nenhum pico de Fe- α_{ss} , levando à hipótese de sua solubilização no Nb_{ss}.

Para o tratamento térmico de 600 °C a amostra TL5 apresentou as fases Nb_{ss} com percentual de 63,9 %v. e Al_{ss} com 34,6 %v. Os valores obtidos de NbO na amostra TL5 apenas moída e tratada termicamente a temperatura de 600 °C não foram expressivos.

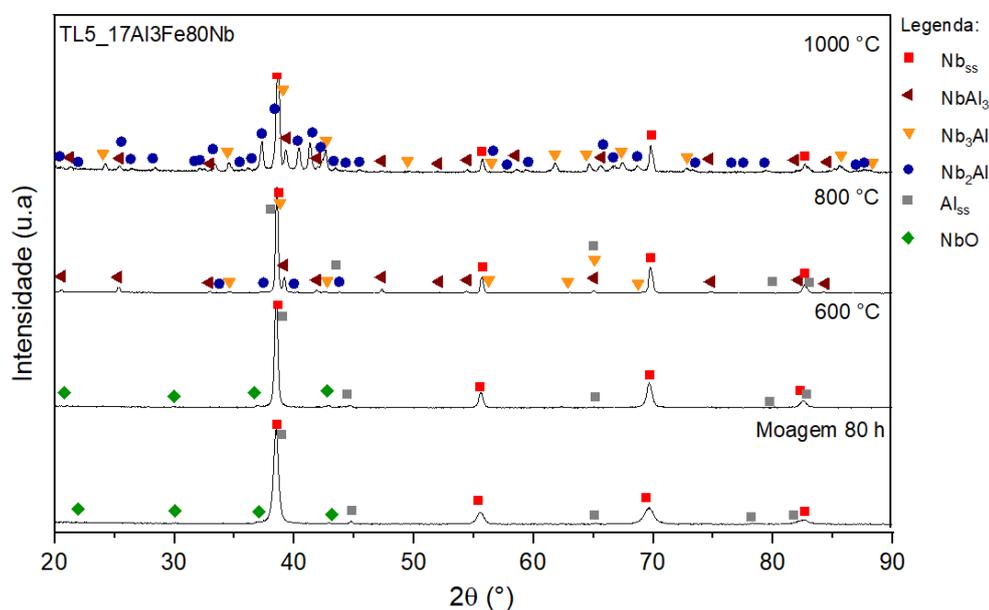
Os resultados encontrados em fração volumétrica, para as fases indexadas na amostra com tratamento térmico de 800 °C, foram significativos para as fases NbAl₃ e Nb_{ss}, sendo estes 24,1 %v. e 68,3 %v. respectivamente (Tabela 40). Mas, o valor encontrado para a fase Nb₂Al, foi pequeno, de 1,5%v. em fração volumétrica.

Para a amostra tratada termicamente a 1000 °C, as frações volumétricas obtidas para as fases encontradas foram de 49,5 %v. de Nb₂Al, 10,5 %v. de NbAl₃ e 20,8 %v. de Nb_{ss} (Tabela 40). Quanto aos valores de parâmetro de rede obtidos pelo refinamento Rietveld (Tabela 41), todos estão semelhantes aos obtidos na literatura (Tabela 35).

Na amostra tratada termicamente a 800 a fase Nb₃Al apresentou o percentual 3,3 %v. e para a TT a 1000 °C o valor encontrado foi de 19,2 %v. (Tabela 40). Essa fase é metaestável, devido à região isotérmica desta composição no diagrama de fases ternário. Entretanto, é fase intermetálica de alto grau de dificuldade de formação, de grande importância para aplicações em supercondutores, sendo formada em equilíbrio apenas em temperaturas acima de 2000 °C.

Portanto, a homogeneidade foi incompleta, sem alcançar o equilíbrio termodinâmico ao comparar as fases obtidas por esse processo com o processo de fusão. Ademais, possivelmente o tempo de TT para a consolidação das fases em equilíbrio deveria ser maior para que alcançasse o objetivo.

Figura 53 - Difratoograma da amostra TL5 (17Al3Fe80Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 40 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL5, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL5	Fases Presentes (%)						Parâmetros de Refinamento	
	Nb ₃ Al	Nb ₂ Al	NbAl ₃	Nb _{SS}	Al _{SS}	NbO	Rw	GoF
1000 °C	19,2	49,5	10,5	20,8	-	-	8,9	1,4
800 °C	3,3	1,5	24,1	68,3	2,8	-	8,9	1,3
600 °C	-	-	-	63,9	34,6	1,5	8,3	1,4
Moída 80 h	-	-	-	82,4	15,7	1,8	9,5	1,3

Fonte: Autora.

Tabela 41 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL5, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL5	Parâmetro de rede (Å)					
	1000 °C		800 °C		600 °C	MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b = c	a = b = c
Nb ₃ Al	5,200	5,200	5,193	5,193	-	-
Nb ₂ Al	9,948	5,168	9,924	5,170	-	-
NbAl ₃	3,835	8,618	3,838	8,614	-	-
Nb _{SS}	3,309	35,968	3,298	3,298	3,304	3,307
Al _{SS}	-	-	4,123	4,123	4,053	4,046
NbO	-	-	-	-	4,214	4,212

Fonte: Autora.

A Figura 51 apresenta os difratogramas de raios X da amostra TL7 (30Al21Fe49Nb %at.) após o processo de MA e tratamentos térmicos a 600, 800 e 1000 °C por 48 horas. Eram esperadas para esta liga as fases estáveis Fe_2Nb , Fe_7Nb_6 e Nb_2Al .

São observados, na amostra TL7 moída, picos das as fases Al_{ss} , representando 56,8% v., e Nb_{ss} com 43,2% v., (Tabela 42). Não é identificado nenhum pico de $\text{Fe-}\alpha_{\text{ss}}$, levando à hipótese de novamente estar solubilizado no Nb_{ss} .

Para o tratamento térmico de 600 °C, a amostra TL7 apresentou as fases Nb_{ss} com percentual de 89,9% v. em fração volumétrica, Nb_2Al com 4,1% v. e Fe_2Nb com 5,9% v. (Figura 52 e Tabela 42).

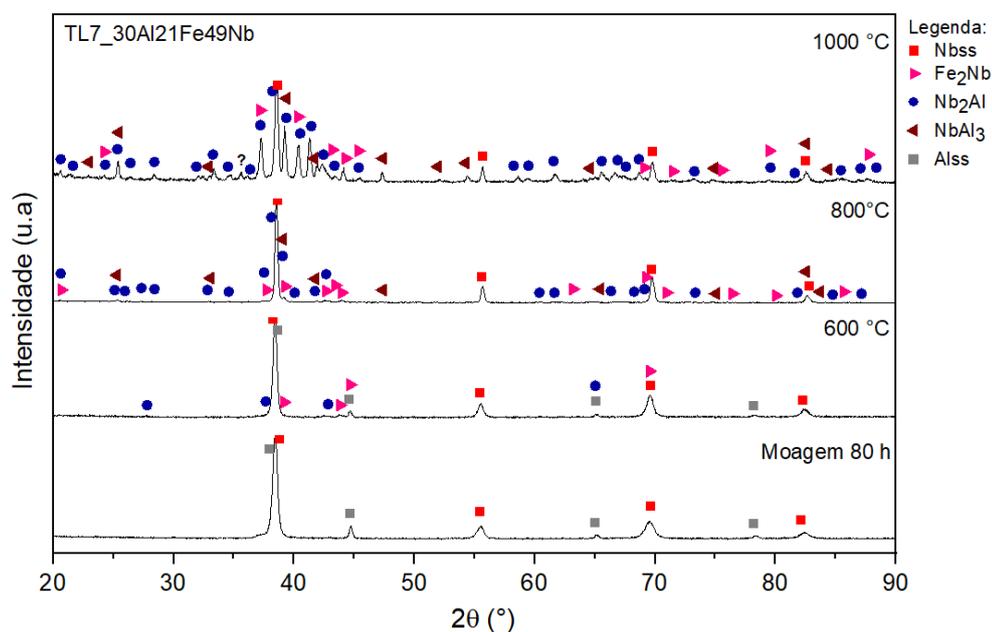
Os resultados encontrados em fração volumétrica, para as fases indexadas na amostra com tratamento térmico de 800 °C confirmam que não se atingiu o equilíbrio para obtenção das fases desejadas, apresentando apenas pequenas frações volumétricas das fases esperadas, sendo 9,9% v. para fase Nb_2Al e 1,0% v. para Fe_2Nb as frações obtidas pelo refinamento Rietveld. Concentrou-se um valor expressivo para a fase Nb_{ss} de 82,6% v. em fração volumétrica e uma pequena fração de NbAl_3 de 6,9% v. (Tabela 42).

Para a amostra tratada termicamente a 1000 °C, as frações volumétricas obtidas para as fases esperadas foram mais significativas, com 50,6% v. para fase Nb_2Al , e 9,0% v. para fase Fe_2Nb , levando ao entendimento de que com maior tempo de TT a esta temperatura, os valores para as fases esperadas poderiam ser mais satisfatórios.

Encontrou-se para demais fases obtidas, as frações de 18,6% v. para NbAl_3 e 21,8% v. para Nb_{ss} . Apenas um pico não foi identificado para esta amostra, que mostrou ser referente ao óxido de Nb, mas o refinamento Rietveld não apresentou nenhum resultado ao indexá-la e, portanto, esta fase foi desconsiderada, restando sem identificação.

Salienta-se que as fases referentes de Fe_2Nb e Fe_7Nb_6 apresentam uma pequena entalpia de formação em comparação às fases do sistema Nb-Al (assim como já discutidos nos resultados do sistema Fe-Nb), o que mostra a tendência de inicialmente se formar a fase Nb_2Al . Possivelmente, a reação fora do equilíbrio facilitou a formação de fases metaestáveis de NbAl_3 e Nb_{ss} . Quanto aos valores de parâmetro de rede obtidos pelo refinamento Rietveld (Tabela 43), todos estão semelhantes aos obtidos na literatura (Tabela 35).

Figura 54 - Difratoograma da amostra TL7 (30Al21Fe49Nb %at.) após MA de 80 horas e Tratamentos Térmicos de 600 °C, 800 °C e 1000 °C



Fonte: Autora.

Tabela 42 - Valores correspondentes a porcentagem de fração volumétrica obtida para as fases encontradas na amostra TL7, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL7	Fases Presentes (%)					Parâmetros de Refinamento	
	NbAl ₃	Nb ₂ Al	Fe ₂ Nb	Nb _{ss}	Al _{ss}	Rw	GoF
1000 °C	18,6	50,6	9,0	21,8	-	7,7	1,4
800 °C	7,0	9,9	1,0	82,1	-	6,6	1,2
600 °C	-	4,1	6,0	89,9	-	6,2	1,2
Moída 80 h	-	-	-	43,2	56,8	7,6	1,4

Fonte: Autora.

Tabela 43 - Valores correspondentes aos parâmetros de rede (Å) obtidos para as fases encontradas na amostra TL7, para todas as condições (MA por 80 h e TT a 600, 800 e 1000 °C) analisadas por refinamento Rietveld

Amostra TL7	Parâmetro de rede (Å)						
	1000 °C		800 °C		600 °C		MA 80 h
	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b = c
NbAl ₃	3,840	8,617	3,841	8,620	-	-	-
Nb ₂ Al	9,945	5,169	9,910	5,333	10,051	4,793	-
Fe ₂ Nb	4,822	7,835	4,649	8,229	4,836	7,875	-
Nb _{ss}	3,300	3,300	3,299	3,299	3,305	3,305	3,308
Al _{ss}	-	-	-	-	-	-	4,046

Fonte: Autora.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e discutidos a partir dos estudos experimentais de formação de fases de interesse dos sistemas binários Fe-Nb, Nb-Al e ternário Al-Fe-Nb, obtidos pela técnica de *Mechanical Alloying* e tratadas termicamente em temperaturas pouco ou ainda não exploradas (600 °C, 800 °C e 1000 °C) do diagrama de fases, conclui-se que:

- A MA pode ser empregada como um processo alternativo, o qual possibilita a redução do tempo para obtenção das fases intermetálicas e, conseqüentemente, reduz o consumo de energia e de matéria prima.

- Os efeitos de três diferentes PCAs (metanol, hexano e ácido esteárico), assim como uma amostra referência (ausente de PCA), foram investigados sistematicamente durante o processo de MA, por quatro tempos distintos (20, 40, 60 e 80 horas) para liga de composição L1 (Fe-15Nb %at.), com o objetivo de se definir os parâmetros mais adequados para o processo e aplicá-los nas demais composições deste trabalho. Conforme resultados analisados e discutidos, o PCA metanol e o tempo de 80 horas, foram considerados os parâmetros mais eficientes, devido à: (1) melhor distribuição granulométrica, pois apresentou maior número de populações, (2) menor ocorrência de soldagem a frio, tal qual menor formação de aglomerados e (3) menor tamanho médio de partículas, com partículas de aproximadamente $19,81 \pm 0,21 \mu\text{m}$.

- Quanto à contaminação, as amostras L1 (Fe-15Nb %at.) e L2 (Fe-40Nb %at.) após tratamento térmico apresentaram picos correspondentes às fases NbO₂ e NbC. Estes são resultantes das contaminações com os meios de moagem e do manuseio dos pós depois de cada etapa do processo. Devido à dificuldade de análise da amostra L3 (Fe-75Nb %at.) com TT a 1000 °C, foi necessário realizar uma microanálise por energia dispersiva (EDS) para confirmar as contaminações identificadas pela análise de DRX. Entretanto, mesmo com a comprovação de alguns picos referentes à contaminação, os picos posicionados em $2\theta = 53,5^\circ$, $63,5^\circ$ e $86,0^\circ$ permaneceram sem identificação.

- Quanto à análise morfológica, em geral, as amostras se apresentaram compostas por partículas angulares, irregulares e floculares, com alguns aglomerados menores agregados aos maiores. No que se refere à distribuição granulométrica, todas as amostras do sistema Fe-Nb e Nb-Al apresentaram distribuições trimodais. Já nas amostras ternárias, com exceção da amostra TL7 (30Al21Fe49Nb %at.) que apresentou distribuição unimodal, as demais, TL3 (55Al5Fe40Nb %at.), TL4 (15Al15Fe70Nb %at.) e TL5 (17Al3Fe80Nb %at.), evidenciaram distribuição bimodal.

- Com relação às fases encontradas para o sistema Fe-Nb, identificou-se na amostra L1, após MA, picos referentes às fases Nb_{ss} e Fe-α_{ss} com 32,6%v. e 67,4%v., respectivamente, e após TT a fase Laves (Fe₂Nb) foi observada, sendo 5,7%v. a 600°C, 10,6%v. a 800 °C e 9,3%v. a 1000 °C. Na amostra L2, foi possível observar na amostra moída picos referentes às fases Nb_{ss} com 33,7%v e Fe-α_{ss}. com 66,3%v.. Também é possível observar a formação de uma fração volumétrica significativa para a fase Fe₂Nb de 74, 9%v. na amostra tratada há 1000 °C. Esperava-se a presença da fase μ, entretanto a formação dos carbeto e óxidos de Nb, podem ter alterado a composição da liga, levando-a para o campo de estabilidade monofásico de Fe₂Nb, ou devido à entalpia de formação da fase μ ser menor, após a formação de Laves, ela não obteve força motriz o suficiente para se formar. Já para amostra L3, obteve-se a formação da fase μ para as duas condições, com valor representativo de 44,5%v. de fração volumétrica para moída. Entretanto, para amostra com TT a 1000 °C não foi possível determinar a fração volumétrica das fases.

- Para os resultados observados para o sistema Nb-Al temos, na amostra A1(Nb-15Al %at.) somente moída e na tratada a 600 °C, picos apenas relativos à fase Nb_{ss} apareceram, o que indica que houve uma completa solubilização do Al (estrutura CFC) na rede (CCC) de Nb. Com TT a 1000 °C, obteve-se 10,1%v. de Nb₃Al. Esse resultado é relevante, pois é uma fase intermetálica de alto grau de dificuldade de formação, em uma faixa de composição provavelmente alterada devido à perda de Nb para a formação dos carbonetos.

- Os resultados de difratometria de raios X para o sistema Al-Fe-Nb evidenciaram:
 - (1) Para TL3 na condição moída, picos referentes às fases Al_{ss}, representando 49,3 %v., e Nb_{ss} com 50,7 %v.. Nenhum pico de Fe-α_{ss} foi encontrado, levando à hipótese dessa fase estar solubilizada no Nb_{ss}. Tal inferência se confirma pela amostra tratada termicamente a 600 °C, que tem a presença da fase formada por estes dois elementos, Fe₂Nb com 19,1%v.. Nessa temperatura, também foram identificadas as fases Nb_{ss} com 59,8% e Al_{ss} com 21,0%. Esse valor para a Al_{ss} indica que parte deste elemento está solubilizado no Nb_{ss}. A amostra TL3 tratada a 800 °C teve sua maior fração volumétrica para a fase NbAl₃, 87,0%v., sendo essa fase a com maior entalpia de formação. Seguindo o diagrama de fases como diretriz, as fases estáveis para essa composição eram: Fe₂Nb, Nb₂Al e NbAl₃. Para as amostras tratadas a 1000 °C foi possível identificar 5,2%v. para a fase Fe₂Nb, 20,0%v. para a fase Nb₂Al e 74,2%v. para a NbAl₃, indicando resultados bem sucedidos, apontando que os fatores cinéticos foram favoráveis com esta temperatura, tal qual possibilitou o equilíbrio termodinâmico.

- (2) São identificados na liga TL4 com MA a 80 horas, os picos das fases Al_{ss}, representando 35,8%v. e Nb_{ss} com 64,2%v.. Não foi identificado nenhum pico de Fe-α_{ss},

levando à hipótese de estar solubilizado no Nb_{ss} . Nas amostras tratadas termicamente a 1000 °C, encontrou-se para as fases esperadas, as frações volumétricas de 1,45% v. para Fe_7Nb_6 , 43,4% v. de Nb_2Al , e 19,9% v. de Nb_{ss} . Também foi identificada Nb_3Al com 35,2% v. evidenciando, assim como na liga TT a 800 °C, ressalta-se que esta fase é de importante aplicabilidade na área de supercondutividade. Tempos maiores de tratamento térmico seriam uma possível solução para tentar alcançar a completa homogeneidade.

(3) Encontra-se na TL5 apenas moída os picos referentes as fases Al_{ss} , representando 15,7% v., e Nb_{ss} com 82,4% v.. Não é identificado nenhum pico de $Fe-\alpha_{ss}$, levando à hipótese de estar solubilizado no Nb_{ss} . Para o TT de 600 °C identificou-se Nb_{ss} com 63,9% v. e Al_{ss} com 34,6% v. Os resultados encontrados em fração volumétrica, para as fases indexadas a amostra com TT de 800 °C foram significativos para as fases $NbAl_3$ e Nb_{ss} , sendo estes 24,1% v. e 68,3% v. respectivamente, o valor encontrado para a fase Nb_2Al , foi pequeno, de 1,5% v. Com o TT de 1000 °C as frações volumétricas obtidas para as fases encontradas foram de 49,5 % v. de Nb_2Al , 10,5 % v. de $NbAl_3$ e 20,8 % v. de Nb_{ss} . Na amostra com TT a 800 °C, a fase Nb_3Al apresentou-se 3,3 % v. e para a TT a 1000 °C 9,2 % v..

(4) Eram esperadas para esta liga as fases estáveis Fe_2Nb , Fe_7Nb_6 e Nb_2Al . Para o TT a 600 °C a amostra TL7 apresentou as fases Nb_{ss} com percentual de 89,9% v. em fração volumétrica, Nb_2Al com 4,1% v. e Fe_2Nb com 5,9% v. Concentrou-se um valor expressivo para a fase Nb_{ss} de 82,6% v., e para fase $NbAl_3$ a porcentagem de 6,9 % v. Para a amostra tratada a 1000 °C as frações volumétricas obtidas para as fases esperadas foram mais significativas, com 50,6% v. para fase Nb_2Al , e 9,0% v. para fase Fe_2Nb , levando à hipótese de que com um maior tempo de TT a esta temperatura, os valores para as fases esperadas poderiam ser mais próximos de um sistema em equilíbrio. Para as demais fases obtidas, foram encontradas as frações de 18,6% v. para $NbAl_3$ e 21,8% v. para Nb_{ss} . Salienta-se que as fases referentes de Fe_2Nb e Fe_7Nb_6 apresentam uma pequena entalpia de formação em comparação as fases do sistema Nb-Al (assim como já discutidos nos resultados do sistema Fe-Nb), o que revela a tendência de primeiro se formar a fase Nb_2Al . Ademais, entende-se que a reação fora do equilíbrio facilitou a formação de fases metaestáveis de $NbAl_3$ e Nb_{ss} .

Por isso, este trabalho apresenta resultados viáveis para melhor compreensão da formação de fases de solução sólida e intermetálicas desses sistemas, por uma importante área de processamento completamente em estado sólido, ao qual as restrições de diagramas de fase não controlam a seleção de fases, mas atuam como diretrizes para compreensão deste processo que após tratamento térmico é possível obter as fases de equilíbrio (estáveis).

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os limites estipulados para esta pesquisa, sugere-se a continuidade das investigações acerca das sugestões:

- (1) A moagem dos pós em um moinho do tipo Attritor, com o intuito de diminuir o tempo de processo;
- (2) A utilização da prensa isostática no processo de compactação dos pós moídos;
- (3) Estudos referentes a avaliação das propriedades microestruturais e mecânicas (como resistência à oxidação) das ligas do sistema Al-Fe-Nb;
- (4) O desenvolvimento de um estudo de viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAM, S.N.; SHRIVASTAVA, P.; PANDA, D.; GUNALE, B.; SUSMITHA, K.; POLA, P. Synthesis of Al₂Cu intermetallic compound by mechanical alloying. **Materials Today Communications**, v. 31, p. 1-12, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103267>.
- ASM International. **ASM Handbook**, vol. 3: Alloy Phase Diagrams. p. 648-681, 2016. DOI: 10.31399/asm.hb.v03.a0006233.
- BARBI, G.B. High temperature electrochemical determination of the thermodynamic stability of the iron-rich, iron-niobium intermetallic phase. **Z. Naturforsch**, v. 24A, p. 1580-1585, 1969.
- BARON, V. V.; SAVITSKII, E. M. Structure and properties of niobium-aluminium alloys. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 6, p. 182–185, 1961.
- BEJARANO, J.M.Z.; GAMA, S.; RIBEIRO, C.A.; EFFENBERG, G. The iron-niobium phase diagram. **Z. Metallkd**, v. 84, n. 3, p. 160-164, 1993.
- BEJARANO, J. M. Z. **Estudo do Diagrama Ternário Ferro- Alumínio- Nióbio**. 1994. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 1994.
- BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T.E. Mechanisms of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, Suffern, v.5, n. 8, p. 1929-1934, Aug. 1974.
- BLÁZQUEZ, J.S.; IPUS, J.J.; CONDE, C.F.; CONDE, A. Evolution of Fe environments in mechanically alloyed Fe-Nb-(B) compositions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.615, n.1 p. S555-S558, 2014.
- BOER, F. R.; BOOM, R.; MATTENS, W. C. M.; MIEDEMA, A. R.; NIESSEN, A. K. **Cohesion in Metals – Transition Metal Alloys**. Amsterdam: North-Holland, 1989.
- BRAHMBHATT, P.; DAS, S.K.; PRADHAN, S. Kinetic analysis of calorimetric measurements of niobium-aluminium Nb/Al multifilament strands. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.46, n.12, p. 759-767, 2014. <https://doi.org/10.1002/kin.20884>.
- BURNASHOVA, V.V.; RYABOV, V.R.; MARKIV, V.Y. Investigation of Nb-Fe-Al and Nb-Co-Al systems. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, Ser. A, n.8, p. 747-50, Sep. 1970.
- CASTAGNET, M. **Avaliação da compressibilidade de mistura de pós de Nióbio e Alumínio ativadas mecanicamente**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CHO, Y.S.; KOCH, C.C. Structural evolution in Nb₃Sn during mechanical attrition. **Mater. Sci. Eng. A**, v.141, p. 139-148, 1991.
- COLINET, C.; PASTUREL, A.; MANH, D.N.; PETTIFOR, D.G.; MIODOWNIK, P. Phase-stability study of the Al-Nb system. **Physical Review B**, vol. 56, n. 2, 1997.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza da casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

DI, L.M.; BAKKER, H. Phase transformation of the compound V_3Ga induced by mechanical grinding. **J Phys C: Condens. Matter**, v. 3, n. 20, p. 3427-32, jan. 1991.

DOLLÁR, A.; DYMEK, S. Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials. **Intermetallics**, v. 11, p. 341-349, 2003.

DOLGIN, B.P.; VANEK, M.A.; MCGORY, T.; HAM, D.J. Mechanical Alloying of Ni, Co and Fe with Ti. Formation of Amorphous Phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.87, i.3, p. 281-289, Nov. 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80002-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80002-3).

DROBYSHEV, V. N.; REZUKHINA, T.N. X-Ray investigation of the Nb-Fe system and the determination of the thermodynamic properties of the compound NbFe₂. **Russian Metallurgy**, v. 2, p. 85-89, 1966.

ECKERT, J.O.; NEWTON, R.C.; KLEPPA, O.J. The AH of reaction and recalibration of garnet-pyroxene-plagioclase-quartz geobarometers in the CMAS system by solution calorimetry. **American Mineralogist**, v.76, n.1-2, p. 148-160, 1991.

EL-ESKANDARANY, M.S.; BAHGAT, A.A.; GOMAA, N.S.; EISSA, N.A. Kinetics and formation mechanism of amorphous Fe₅₂Nb₄₈ alloy powder fabricated by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, p. 181-190, 1999.

EL-ESKANDARANY, M.S.; **Mechanical Alloying: energy storage protective coatings, and medical applications**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier; 2020.

ENGLISH, J. J. **Binary and ternary phase diagrams of columbium, molybdenum, tantalum, and tungsten**. Columbus 1, Ohio: Battelle Memorial Institute, Defense Metals Information Center (DMIC Report 183), Feb. 1963.

FERREIRA, J. M. G. **Tecnologia da pulverometalurgia**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002. 343 p.

FRAZIER, W. E.; KOCZAK, M. J. Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminum-titanium alloyings. **Scripta Metall**, Philadelphia, v. 21, n.2, p. 129-34, dec. 1987.

FUCHS, G.; HASSLER, W.; NENKOV, K.; SCHEITER, J.; PERNER, O.; HANDSTEIN, A.; KANAI, T.; SCHULTZ, L.; HOLZAPFEL, B. High trapped fields in bulk MgB₂ prepared by hot-pressing of ball-milled precursor powder. **Superconductor Science and Technology**, v.26, n.12, 2013. doi:10.1088/0953-2048/26/12/122002.

GELASHVILI, G.A.; DZNELADZE, Z.I. Thermodynamic calculation of the reactions occurring in the preparation of the intermetallic compound Nb₃Al by the method of simultaneous reduction of niobium and aluminium oxides with calcium hydride. **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 8, p. 523-535, 1980.

GEORGE, P.; PARIDA, S.C.; REDDY, R.G. Thermodynamic studies on the system Nb-Al. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38B, p. 85-91, 2007. DOI: 10.1007/s11663-006-9011-4.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science**. - 2nd ed. Princeton - NJ: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GHOSH, G.; OLSON, G.B. Integrated design of Nb-based superalloys: ab initio calculations, computational thermodynamics and kinetics, and experimental results. **Acta Materialia**, v.55, p. 3281-3303, 2007. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.036.

GLAZOV, V.M.; LAZAREV, G.P.; KOROLKOV, G.A. The solubility of certain transition metals in aluminium. **Metallov**, n. 10, p. 48-50, 1959.

GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v.33, p. 223-315, 1989.

GOGEBAKAN, M.; KURSUN, C.; ECKERT, J. Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique. **Powder Technology**, Dresden, v.247, n.46 , p. 172-177, Oct. 2013.

GOLDSCHMIDT, H. J. The constitution of the iron-niobium-silicon system. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 194, p. 169–80, 1960.

GUO, C.; WU, T.; LI, C.; DU, Z. Thermodynamic description of the Al-Fe-Nb system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v.57, p. 78-87, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2017.03.005>.

HADEF, F.; ANS, M. X-ray analysis and Rietveld refinement of ball milled Fe₅₀Al₃₅Ni₁₅ powder. **Surfaces and Interfaces**, v.26, p. 1-9, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101303>.

HAJIPOUR, M.; RAANAIEI, H.; ZAREI, S. Magnetic, morphological and thermal studies of nanostructured cobalt-based Co-Fe-Zr-Cu alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 548, p. 1-8, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168992>.

HANUSOVÁ, P.; CUPERA, J.; DLOUHY, I. Preparation of Nb - Nb₃Al/Al₂O₃ nanocomposite powder by mechano-chemical reaction. **Metal**, June 3-5, Brno, Czech Republic, 2015.

HARRINGA, J.L.; COOK, B.A.; BEAUDRY, B.J. Effects of Vial Shape on the Rate of Mechanical Alloying in Si₈₀Ge₂₀. **Journal of Materials Science** 27, p. 801–804, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02403899>.

HE, C.; STEIN, F.; PALM, M. Thermodynamic description of the systems Co-Nb, Al-Nb and Co-Al-Nb. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 361-375, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.182>.

HE, C.; QIN, Y.; STEIN, F. Thermodynamic Assessment of the Fe-Al-Nb System with Updated Fe-Nb Description. **J. Phase Equilib. Diffus.** **38**, p. 771–787, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0566-3>.

HELLSTERN, E.; SCHULTZ, L. Amorphization of transition metal Zr alloys by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, v. 48, n.2, p. 124-126, 1986. <http://dx.doi.org/10.1063/1.96971>.

HÖGANÄS AB. **Handbook for Sintered Components: Material and Powder Properties.** Höganäs, Sweden - v.1, 2013.

JARTYCH, E.; OLESZAK, D.; ZURAWICZ, J.K. Hyperfine interactions in amorphous Fe-Nb alloys prepared by mechanical alloying. **Hyperfine Interactions**, v. 136, p. 25-33, 2001.

JORDA, J.L.; FLÜKIGER, R.; MULLER, J. A new metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 75, p. 227-239, 1980.

KARPOV, M.I.; KORZHOV, V.P.; PROKHOROV, D.V.; VNUKOV, V.I.; KIIKO V.M.; TOLSTUN, A.N.; KOLOBOV, Y.R.; GOLOSOV, E.V. Structure and properties of Nb-Al alloys prepared by powder metallurgy. **Russian Metallurgy (Metally)**, vol.2013, n.4, 2013. DOI: 10.1134/S0036029512100096.

KHOZANI B. N.; ABUCHENARI, A. Effects of Mg and MgO nanoparticles on microstructural and mechanical properties of aluminum matrix composite prepared via mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 3, p. 1-8, 2021. DOI: 10.52547/jcc.3.2.2.

KHVAN, A.V.; HALLSTEDT, B. Thermodynamic description of the Fe-Mn-Nb-C system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 39, p. 62-69, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2012.09.001>.

KLAR, E.; SAMAL, P. **Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties.** 1. ed. Ohio: ASM International, 2007. 243 p.

KOKOT, L.; HORYN, R.; ILIEW, N. The niobium-aluminium binary system phase equilibria at 1100°C and superconductivity of alloys. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 44, p. 215-219, 1976.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows (version 2.3).** Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

LARBALESTIER, D.C.; JIANG, J.; TROCIEWITZ, U.P. KAMETANI, F.; SCHEUERLEIN, C.; DALBAN-CANASSY, M.; MATRAS, M.; CHEN, P.; CRAIG, N.C.; LEE, P.J.; HELLSTROM, E.E. Isotropic round-wire multifilament cuprate superconductor for generation of magnetic fields above 30T. **Nature Materials**, v. 13, p. 375-381, 2014. <https://doi.org/10.1038/nmat3887>.

LEAL NETO, R.M.; ROCHA, C.J. Effect of the high-energy ball milling on the combustion synthesis of NbAl₃. **Key Engineering Materials**, v.189, p. 567-572, 2001. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.567.

LI, X.; WEN, X.; ZHAO, H.; MA, Z.; YU, L.; LI, C.; LIU, C.; GUO, Q.; LIU, Y. The formation and evolution mechanism of amorphous layer surrounding Nb nano-grains in Nb-Al system during mechanical alloying process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 175-182, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.135>.

LI, P.Y.; KE, C.; YANG, X.S.; PAN, X.F.; CHEN, Y.L.; LIN, H.T.; HSIEH, C.C.; CHENG, C.H.; YAN, G.; ZHANG, Y.; FENG, Y.; ZHAO, Y. Superconducting properties and crystalline structure of high performance Nb₃Al wires fabricated by RHQ and mechanical alloying methods. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 28, n. 3, 2017. DOI: 10.1109/TASC.2017.2786291

LIMA, J.C.; SANTOS, V.H.F.; GRANDI, T.A.; D'AJELLO, P.C.T.; DMITRIEV, A. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Physical Review B**, v.62, n.13, p. 8871-8877, Oct. 2000.

LIN, W.J.; PAN, X.F.; YU, Z.; ZHANG, Y.; YAN, G.; FENG, Y.; CHENG, C.H.; ZHAO, Y. Significantly enhancement of critical current density properties of mechanically alloyed Nb₃Al superconductor by hot-pressure sintering route. **Materials Letters**, v. 198, p. 176-179, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.104>.

LIN, H.; YAO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; WANG, D.; ZHANG, Q.; MA, Y.; AWAJI, S.; WATANABE, K. Strongly enhanced current densities in Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ + Sn superconducting tapes. **Scientific Reports**. v. 4:4465, 2014. DOI: 10.1038/srep04465.

LIU, S.; HALLSTEDT, B.; MUSIC, D.; DU, Y. Ab initio calculations and thermodynamic modeling for the Fe-Mn-Nb system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 38, p. 43-58, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2012.03.004>.

LIU, Z.; CHEN, Y.; DU, L.; LI, P.; CUI, Y.; PAN, X.; YAN, G. Preparation of Nb₃Al superconductor by powder metallurgy and effect of mechanical alloying on the phase formation. **Journal Mod. Transport**. v. 22, n. 01, p. 55-58, 2014. DOI: 10.1007/s40534-014-0036-0.

LUNDIN, C. E.; YAMAMOTO, A. S. The equilibrium phase diagram, niobium (columbium)-aluminum. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**. v. 236, p. 863-872, 1966.

MANCHÓN-GORDÓN, A.F.; IPUS, J.J.; MORENO-RAMÍREZ, L.M.; BLÁZQUEZ, J.S.; CONDE, C.F.; FRANCO, V.; CONDE, A. Correction of the shape effect on magnetic entropy change in ball milled Fe₇₀Zr₃₀ alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v.765, p. 437-443, Oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.176>.

MAHDOUK, K.; GACHON, J-C.; BOUIRDEN, L. Enthalpies of formation of the Al-Nb intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 118-121, 1998.

MATHON, M.; CONNÉTABLE, D.; SUNDMAN, B.; LACAZE, J. Calphad-type assessment of the Fe-Nb-Ni ternary system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, p. 136-161, 2009. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.10.005.

- MCCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **J. Appl. Cryst.**, v.32, p.36-50, 1999.
- MENON, E.S.K.; SUBRAMANIAN, P.R.; DIMIDUK, D.M. Phase equilibria in niobium rich Nb-Al-Ti alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 27, p. 265-270, 1992.
- MESCHEL, S. V.; KLEPPA, O. J. Standard enthalpies of formation of 4d aluminides by direct synthesis calorimetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 191, p. 111–116, 1993.
- MESCHEL, S.V.; KLEPPA, O.J. The standard enthalpies of formation of some intermetallic compounds of transition metals by high temperature direct synthesis calorimetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 415, p. 143-149, 2006. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.006.
- hA, A.; OZKAN, M.; MIKULA, P.; MAREK, I.; KNAISLOVA, A.; KOPECEK, J.; VOJTECH, D. The influence of powder milling on properties of SPS compacted FeAl. **Molecules**, v.25, 2263, p. 01-16, 2020. doi:10.3390/molecules25092263.
- MIRANDA, M.A.R.; SASAKI, J.M. The limit of application on the Scherrer equation. **Acta Cryst**, A74, p. 54-65, 2018. DOI: 10.1107/S2053273317014929.
- MOSTAAN, H.; KARIMZADEH, F.; ABBASI, M.H. Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl₃ intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation. **Thermochimica Acta**, v.529, p. 36-44, 2012. DOI: 10.1016/j.tca.2011.11.017.
- MOSTAAN, H.; KARIMZADEH, F.; ABBASI, M.H. Investigation of in-situ synthesis of NbAl₃/Al₂O₃ nanocomposite by mechanical Alloying and its formation mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v.503, n.2, p. 294-298, Aug. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.046>.
- MOTA, M. A.; COELHO, A. A.; BEJARANO, J. M. Z.; GAMA, S.; CARAM, R. Directional growth and characterization of Fe-Al-Nb eutectic alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 199, p. 850–855, 1999.
- MOURNANI, M.T.; GOLIKAND, A.Z.; ASADABAD, M.A. Comparative thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb/Al and Nb/Sn systems during mechanical alloying. **J. Supercond. Nov. Magn.**, n. 29, p. 1467-1474, 2016. DOI: 10.1007/s10948-016-3441-2.
- MUNIZ, F.T.L.; MIRANDA, M.A.R.; SANTOS, C.M.; SASAKI, J.M. The Scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. **Acta Cryst.**, v. A72, p. 385-390, 2016. <http://dx.doi.org/10.1107/S205327331600365X>.
- NAGHIHA, H.; MOVAHEDI, B.; ASADABAD, M.A.; MOURNANI, M.T. Amorphization and nanocrystalline Nb₃Al intermetallic formation during mechanical alloying and subsequent annealing. **Advanced Powder Technology**, n. 28, p. 340-345, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.022>.
- NEDUMOV, A.; RABIEZOVA, B.I. Ivz. Akad. Nauk SSSR Otd., **Nauk Metall**. Topl. v.4, 68, 1961.

NOURI, A.; WEN, C. Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation. **Critical reviews in solid state and material sciences**, v. 39, n. 2, p. 81-108, 2014. DOI: 10.1080/10408436.2013.808985.

OKABE, T.H.; FUJIWARA, K.; OISHI, T.; ONO, K. A fundamental study on the preparation of niobium aluminide powders by calciothermic reduction. **Metallurgical Transactions B**, v. 23B, p. 415-421, Aug. 1992.

PAIVA-SANTOS, C.O.; MARQUES, R.F.C.; FRANCO, M.K.; SILVA, M.T.; JAFELICCI JUNIOR, M. Surface roughness effect on the B's values in the Rietveld refinement: the crystal structure of $\text{La}_{1-o}\text{Sr}_o\text{MnO}_3$ ($o=0.35$). **LabCACC tips on the Rietveld Method**. Publication #1. Disponível em: <http://labcacc.iq.unesp.br>.

PALM, M. Phase equilibria in the Fe corner of the Fe-Al-Nb system between 800 and 1150°C. **Journal of Alloys and Compounds**, v.475, p. 173-177, 2009. DOI: doi:10.1016/j.jallcom.2008.07.036.

PENG, Z.; SURYANARAYANA, C.; FROES, F.H. Mechanical alloying of Nb-Al powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27A, p. 41-48, 1996. DOI: 10.1007/BF02647745.

POVSTUGAR, I.V.; YELSUKOV, E.P.; ZHERNOVENKOVA, Y.V.; BUTYAGIN, P.Y.; Initial Stage of Mechanical Alloying in Fe(80)X(20) (X = Nb, Ta) Systems. **Colloid Journal** 66, 197–203, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:COLL.0000023121.03238.e8>.

PRYMAK, O.; STEIN, F. Solidification and high-temperature phase equilibria in the Fe-Al-rich part of the Fe-Al-Nb system. **Intermetallics**, v. 18, p. 1322–1326, 2010.

QI, M.; SUN, Y.Y.; PAN, X.F.; ZHANG, P.X.; CUI, L.J.; LI, C.S.; YAN, G. Fabrication of Nb₃Al superconducting wires by the mechanical alloying method. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 25, n. 2, Apr. 2015. DOI: 10.1016/j.physc.2014.03.017.

QI, M.; PAN, X.F.; ZHANG, P.X.; CUI, L.J.; YAN, G.; CHEN, Y.L.; ZHAO, Y. Fabrication of Nb₃Al superconducting bulks by mechanical alloying method. **Physica C**, vol. 501, p. 39-43, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2014.03.017>.

RAMAN, A. Röntgenographische Untersuchungen in einigen T-T5-Al Systemen. **International Journal of Materials Research**. vol. 57, n.7, p. 535-540, 1966. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1966-570707>.

RAGHAVAN, V. The Al-Fe-Nb (aluminium-iron-niobium) system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, 31, 166–167, 1987. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9649-0>.

REIP, C.P.; SAUTHOFF, G. Deformation behaviour of the intermetallic phase Al₃Nb with DO₂₂ structure and of Al₃Nb-base alloys: Part I. **Physical properties and short-term behaviour**. **Intermetallics**, v. 01, p. 159-169, 1993.

RHODES, M. **Introduction to Particle Technology**. 2nd ed. John Wiley and Sons: Chichester, England, 1998.

RICHARDS, M. J. Contribution a l'étude du système niobium/aluminium. **Journées Métallurgiques d'Automne**. Bruxelles: Communauté Européenne de l'Energie Atomique - EURATOM, 132 f., 1963.

ROY, M. Synthesis and Magnetic Properties of Laves Phase Fe₂Nb Amorphous Alloying. **Applied Physics A**, Udaipur, v. 86. n. 2, p. 177-180, nov. 2006. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3755-1>.

SALGADO, L. **Processamento da Liga Ferro-Níquel-Cobre-Molibdênio por Moagem de Alta Energia**. 2002. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear e Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SANTOS, F.A.; RAMOS, A.S.; SANTOS, C.; RODRIGUES JUNIOR, D. Obtaining and stability verification of superconducting phases of the Nb-Al and Nb-Sn systems by mechanical alloying and low-temperature heat treatments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, p. 187-191, 2010. DOI:10.1016/j.jallcom.2009.11.011.

SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: Mechanical Alloying. **Script. Mater.**, v.34, n. 1, p. 1-4, jan. 1996.

SCHWARZ, R.B.; PETRICH, R.R.; SAW, C.K. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 76, p. 281-302, 1985.

SCHWARZ, R. B.; KOCH, C. C. Formation of amorphous Alloyings by the mechanical Alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 3, p. 146-148, 1986.

SHAHBAZKHAN, A.; SABET, H.; ABBASI, M. Microstructural and mechanical properties of NiCoCrAlSi entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 896, p. 01-06, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163041>.

SHILO, I.; FRANZEN, H.; SCHIFFMAN, R. Enthalpies of Formation of Niobium Aluminides as Determined by the Knudsen Effusion Method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, p. 1608–1613, 1982.

SIGMA ALDRICH. **Ficha técnica de reagentes**. 2019. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

SILVA, A.A.A.P.; COELHO, C.C.; NUNES, C.A.; FIORANI, J.M.; DAVID, N.; VILASI, M. Nb-Al binary system: reevaluation of the solubility limits of the (Nb), Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃ phases at high temperatures. **Materials Research**. v.22, n.5, p. 01-08, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0305>.

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

SINA, H.; IYENGAR, S. Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 628, p. 9-19, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.151>.

SOMMER, M.; STENGER, F.; PEUKERT, W.; WAGNER, N.J. Agglomeration and breakage of nanoparticles in stirred media mills - a comparison of different methods and models. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 135-148, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.057>.

SONI, P. R. **Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications**. Cambridge International Science Publishing Ltd, 1999. 200 p.

STEIN, F.; HE, C.; PRYMAK, O.; VOSS, S.; WOSSACK, I. Phase equilibria in the Fe–Al–Nb system: Solidification behaviour, liquidus surface and isothermal sections. **Intermetallics**, v. 59, p. 43–58, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.12.008>.

STEIN, F.; PHILIPS, N. Nb-based Nb-Al-Fe alloys: solidification behavior and high-temperature phase equilibria. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49A, Mar. 2018. DOI: 10.1007/s11661-017-4334-0.

SUNDMAN, B.; OHNUMA, I.; DUPIN, N.; KATTNER, U. R.; FRIES, S.G. An assessment of the entire Al-Fe system including D03 ordering. **Acta Materialia**, v. 57, p. 2896–2908, 2009.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying: a critical review. **Materials Research Letters**, v.10, n.10, p. 619-647, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2075243>.

SURYANARAYANA, C. Phase formation under non-equilibrium processing conditions: rapid solidification processing and mechanical alloying. **Journal Mater Sci**, 53, p. 13364-13379, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2197-4>.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, Colorado, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, jan. 2001.

SURYANARAYANA, C. et al. **Powder Metal Technologies and applications**. Materials Park, Ohio: ASM International - v. 7, 1998.

SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **International Materials Reviews**, v. 40, p. 41-64, 1995. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1995.40.2.41>.

SVECHNIKOV, V.; PAN, V.; LATYSHEVA, V. Phase diagram of a niobium-aluminum system. **Metallofizika**, v. 22, p. 54–61, 1968.

TOBY, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 544-549, 2013. doi:10.1107/S0021889813003531

ULLAH, M.; ALI, MD. E.; HAMID, S. B. A. Structure-controlled Nanomaterial Synthesis using Surfactant-assisted Ball Milling - A Review. **Current Nanoscience**, Kuala Lumpur, v.10, n. 3, p. 344-354, jan. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/15734137113096660114>.

VÉLEZ, G.Y.; ALCÁZAR, G.A.P.; ZAMORA, L.E.; TABARES, J.A. Structural and Magnetic Study of the Fe₂Nb Alloying Obtained by Mechanical Alloying and Sintering. **J Supercond Nov Magn** **27**, p. 1279-1283, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10948-013-2428-5>.

VÉLEZ, G.Y.; ALCÁZAR, G.A.P.; ZAMORA, L.E.; TABARES, J.A. Effect of the preparation method on the structural and magnetic properties of the Fe₂Nb alloy. **Cryst. Res. Technol.** v.48, n. 7, p. 423-429, 2013. / DOI 10.1002/crat.201200487

VÉLEZ, G.Y.; ALCÁZAR, G.A.P.; ZAMORA, L.E. Influence of atomic ordering on the Fe₂Nb antiferromagnetic alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v.354 p. 333-335, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.031>.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991.

VILLARS, P.; OKAMOTO, H.; CENZUAL, K. (2006). **ASM Alloying Phase Diagram Database**. (M. P. ASM International, Ed.). OH, 44073, USA, 2006.

VOGEL, R; ERGANG, R. The Iron-Niobium System. **Arch Eisenhüttenwes**, v. 12, p. 155–156, 1938.

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.

XIAN, Z.; RAN, G. Review of the reactive mechanism in mechanical alloying. **Heat Treatment Metals (China)**, v. 28, p. 28-31, 2003.

WANG, X.; FENG, P.; AKHTAR, F.; WU, J.; LIU, W.; QIANG, Y.; WANG, Z. Effects of tungsten and aluminum additions on the formation of molybdenum disilicide by mechanically-induced self-propagating reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.490, issues 1-2, p. 388-392, Feb. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.189>.

WATANABE, R.; HASHIMOTO, H.; LEE, G.G. Computer simulation of Milling Ball Motion in Mechanical Alloying (Overview). **Materials Transactions**, v.36, n.2, p. 102-109, 1995. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.102>.

WICKER, A.; ALLIBERT, C.; DROILE, J. Contribution on the study of the NbAl₃-Al phase diagram. **Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences**, v. 272C, p. 1711–1713, 1971.

WILHELM, H. A.; ELLIS, T. G. Aluminum-Niobium Alloys. **IS-193 Annual summary research report in metallurgy**, v. 193, p. 41-43, 1960.

WITUSIEWICZ, V.T.; BONDAR, A.A.; HECHT, U.; VELIKANOVA, T.Ya. The Al-B-Nb-Ti system IV: experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 133-161, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.05.008.

WITUSIEWICZ, V.T.; BONDAR, A.A.; HECHT, U.; REX, S.; VELIKANOVA, T.Ya. The Al-B-Nb-Ti system I. Re-assessment of the constituent binary systems B-Nb and B-Ti on the

basis of new experimental data. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, p. 185-194, 2008. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.10.034.

YAMADA, Y.; AYAI, N.; MIKUMO, A.; ITO, M.; HAYASHI, K.; TAKAHASHI, K.; SATO, K.; KOIZUMI, N.; ANDO, T.; MATSUI, K.; SUGIMOTO, M.; TSUJI, H.; OKUNO, K. Development of Nb₃Al superconductors for International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). **Cryogenics**, v. 39, p. 115-122, 1999.

YANG, H.U.; LEE, K.M. Effects of MA processing variables on the fabrication of nanocrystalline Al₃Nb powders. **Metals and Materials**, v. 5, n. 2, p. 171-174, 2000.

YANG, J.Y.; ZHANG, T.J.; CUI, K.; LI, X.G.; ZHANG, J. Amorphization of Fe-Nb by Mechanical Alloying. **Journal of Alloys and Compounds**. v.242, n.1-2, p. 153-156, Sep. 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02320-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02320-1).

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1993.

ZAARA, K.; CHEMINGUI, M.; OPTASANU, V.; KHITOUNI, M. Solid solution evolution during mechanical alloying in Cu-Nb-Al compounds. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v.26, n.9, p. 1129-1139, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1820-y>.

ZHANG, Y.; LIN, W.J.; XU, L.Y.; YANG, D.W.; CHEN, Y.L.; LI, P.Y.; PAN, X.F.; YAN, G.; ZHAO, Y. Fabrication of Nb₃Al superconductor by the optimized mechanical alloying method with low temperature. **Physica C: superconductivity and its applications**, v. 530, p. 38-41, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2016.02.005>.

ZHU, Z.; DU, Y.; ZHANG, L.; CHEN, H.; XU, H.; TANG, C. Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, p. 632-638, 2008. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.033.