



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

IGOR PAULINELLY ARAÚJO SILVA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO EM AÇOS PARA  
APLICAÇÃO COMO LIGANTE EM METAL DURO**

Natal/RN  
2019

IGOR PAULINELLY ARAÚJO SILVA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO EM AÇOS PARA  
APLICAÇÃO COMO LIGANTE EM METAL DURO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Natal/RN

2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Igor Paulinely Araujo.

Influência da concentração de nióbio em aços para aplicação como ligante em metal duro / Igor Paulinely Araujo Silva. - 2019.

54 f.: il.

..... Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi.

1. Metal Duro - Monografia. 2. Metalurgia do Pó - Monografia. 3. Ligante - Monografia. 4. Nióbio - Monografia. 5. Moagem SPEX - Monografia. I. Mashhadikarimi, Meysam. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.665.2

Elaborado por Kalline Bezerra da Silva - CRB-15 / 327

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Monografia do discente Igor Paulinelly Araújo Silva, realizada em 02.12.2019.

BANCA EXAMINADORA:

---

Dr. Meysam Mashaadikarimi - Orientador  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

---

Dr. Sergio Rodrigues Barra  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

---

Me. Edson Silva do Nascimento  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus e minha família. Especialmente, minha mãe e minha avó, que sempre foram a minha base e sempre priorizaram a minha educação dentro e fora das salas de aula.

Ao Prof. Meysam por toda disponibilidade, orientação e suporte oferecido durante a realização desse trabalho e sempre solícito durante toda a graduação.

Aos meus amigos que facilitaram de alguma forma essa jornada durante toda a graduação. Em especial, Camila, Cortez Neto, João Victor, Juliana, Júlio, Leniel, Nathan, Patrícia, Vidal, Vinícius.

À Universidade, ao pessoal do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, ao Laboratório de Soldagem & Inspeção, ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais e ao corpo docente do Departamento de Engenharia de Materiais.

## RESUMO

Esta pesquisa foi realizada na área de metalurgia do pó, utilizando-se como base para pesquisas aço com nióbio e adição de grafite. Essa liga vem sendo estudada para realizar a substituição do cobalto em aplicações com metal duro. Nesse estudo, foram utilizadas 4 concentrações diferentes de nióbio em pó (5%, 10%, 15% e 20%) e uma adição de 0,3% de grafite misturados ao aço, também em pó, por moagem SPEX durante 1 hora e compactadas a 600 MPa em matriz cilíndrica. As amostras foram submetidas à sinterização na temperatura de 1300°C após checagem em dilatômetro quanto à viabilidade desse processo com esses parâmetros. Como resultado, ficou apontado que o aumento da concentração de nióbio favoreceu a densificação das amostras e o aumento de dureza, contribuído também pela adição do grafite e posterior formação de carbetos.

Palavras-chave: Metal Duro. Metalurgia do Pó. Ligante. Nióbio. Moagem SPEX.

## **ABSTRACT**

This research was carried out in the area of powder metallurgy, using as base to obtain the steel and niobium binder. This alloy has been studied to perform cobalt replacement in hard metal applications. In this study, 4 different concentrations of niobium powder (5%, 10%, 15% and 20%) and 0.3% of graphite were mixed with steel, also powdered, by SPEX milling for 1 hour and compacted at 600 MPa in cylindrical matrix. The samples were submitted to sintering at 1300°C after dilatometer checking for the viability of this process with these parameters. As a result, it was pointed out that the increase of niobium concentration favored the densification of the samples and the hardness increase, also contributed by the graphite addition and later carbide formation.

Keywords: Hard metal. Powder Metallurgy. Binder. Niobium. SPEX Mill.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do movimento do recipiente de moagem em Moinho SPEX nas direções [X,Y,Z] (TORRES, 2009).....	21
Figura 2: Visualização das etapas dos movimentos das partículas dentro do molde durante aumento da pressão (GERMAN, 1984).....	22
Figura 3: Difratoograma das amostras de Aço e Nióbio.....	31
Figuras 4: Micrografias do pó de Aço (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	31
Figuras 5: Micrografia do pó de Nióbio (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	32
Figura 6: Difratoograma comparativo dos pós iniciais e após moagem SPEX...	33
Figuras 7: Mistura de Fe 5%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	34
Figuras 8: Mistura de Fe 10%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	34
Figuras 9: Mistura de Fe 15%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	34
Figuras 10: Mistura de Fe 20%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação.....	35
Figura 11: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 5%Nb.....	36
Figura 12: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 10%Nb.....	36
Figura 13: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 15%Nb.....	37
Figura 14: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 20%Nb.....	37
Figura 15: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 5%Nb.....	38
Figura 16: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 10%Nb.....	39
Figura 17: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 15%Nb.....	39
Figura 18: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 20%Nb.....	40
Figuras 19: Micrografias da liga Fe 5%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos.....	43



Figuras 20: Micrografias da liga Fe 10%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos.....	44
Figuras 21: Micrografias da liga Fe 15%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos.....	45
Figuras 22: Micrografias da liga Fe 20%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos.....	46
Figura 23: Representação gráfica da densidade das amostras .....	48
Figura 24: Representação gráfica do ganho de dureza com o aumento da concentração de Nióbio.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação e proporção das misturas a serem utilizadas para confeccionar as amostras .....	27
Tabela 2: Composição do Pó de aço utilizado segundo análise FRX .....	30
Tabela 3: Composição da amostra de Fe 5%Nb após sinterização .....	41
Tabela 4: Composição da amostra de Fe 10%Nb após sinterização .....	41
Tabela 5: Composição da amostra de Fe 15%Nb após sinterização .....	42
Tabela 6: Composição da amostra de Fe 20%Nb após sinterização .....	42
Tabela 7: Densidade das peças antes ao processo de sinterização .....	47
Tabela 8: Densidade das peças após o processo de sinterização .....	47
Tabela 9: Aumento relativo de densidade de acordo com a concentração de nióbio.....	48
Tabela 10: Valores de Dureza para Fe 5%Nb.....	49
Tabela 11: Valores de Dureza para Fe 10%Nb.....	49
Tabela 12: Valores de Dureza para Fe 15%Nb.....	50
Tabela 13: Valores de Dureza para Fe 20%Nb.....	50

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
Fe	Ferro
C	Carbono
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
HV	Dureza Vickers
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
FRX	Fluorescência de Raios X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Nb	Nióbio
NbC	Carbeto de Nióbio
WC	Carbeto de Tungstênio

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS DA PESQUISA .....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1 METAL DURO .....	16
3.1.1 Obtenção de metal duro .....	16
3.1.2 Características do Carbetto de Tungstênio .....	16
3.2 LIGANTES.....	17
3.2.1 Características do Cobalto .....	17
3.2.2 Características do Níobio .....	17
3.2.3 Características do grafite.....	18
3.2.4 Características dos aços .....	19
3.3 MOAGEM.....	19
3.3.1 Moagem de alta energia.....	20
3.3.2 Moagem SPEX.....	20
3.4 METALURGIA DO PÓ.....	21
3.4.1 Etapa de Mistura .....	21
3.4.2 Etapa de Compactação .....	21
3.4.3 Etapa de Sinterização .....	22
3.5 CARACTERIZAÇÃO .....	23
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	23
3.5.2 Difração de Raios X (DRX).....	23
3.5.3 Fluorescência de Raios X.....	24
3.5.4 Dilatometria .....	25
3.5.5 Dureza.....	25
3.5.6 Ensaio de Dureza Vickers .....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 MATERIAIS .....	27

4.2 MÉTODOS .....	27
4.2.1 Moagem SPEX.....	27
4.2.2 Compactação .....	28
4.2.3 Ensaio de Dilatometria .....	28
4.2.4 Sinterização.....	28
4.2.5 Caracterização .....	28
4.2.6 Ensaio de Dureza.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 AVALIAÇÃO DOS PÓS INICIAIS .....	30
5.2 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS .....	32
5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO .....	35
5.4 AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	38
5.5 DENSIDADE .....	47
5.6 DUREZA.....	49
6. CONCLUSÕES .....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## 1. INTRODUÇÃO

Metais duros são utilizados em diversas aplicações, como em ferramentas de corte, brocas para perfuração e peças para realização de desgastes. Há quase cem anos, pesquisas da época mostraram que um composto de Carbetos de Tungstênio (WC) com uma fase de ligante metálico pode ser produzido utilizando a metalurgia do pó como alternativa, combinando para os chamados metais duros uma alta dureza e alta resistência (TOLLER, 2017). A partir da obtenção de carbetos de metais refratários, que possuem temperatura de fusão acima de 2000°C, o metal duro é considerado como um compósito de matriz metálica composto por fase dura, os carbetos, e uma fase dúctil, o ligante, conferindo a tenacidade adequada ao material. Mesmo em poucas concentrações, a adição do ligante pode acarretar em mudanças significativas nas propriedades mecânicas. (TORRES, 2009).

Dentre os materiais disponíveis que foram testados na época, o Cobalto apresentou as melhores propriedades desejadas como ligante em metais duros e posteriormente predominou o mercado. Desde então, os metais com alta dureza foram aprimorados aproveitando pesquisas desenvolvidas sobre a utilização do cobalto como ligante, que tem boa importância no mercado para esse tipo de aplicação (TOLLER, 2017; MACHADO, 2019).

Entretanto, a utilização do cobalto foi ultimamente associada a riscos de saúde presentes em sua composição. Em 2013, foi comprovado que o pó de cobalto é cancerígeno quando inalado (NTP, 2013). Essa confirmação abriu espaço para o desenvolvimento de novas pesquisas buscarem outros ligantes alternativos aos metais duros, como ferro, níquel e nióbio ou até mesmo uma combinação entre eles. Mesmo a tamanha preocupação, a indústria depende bastante do desempenho do cobalto e não pode simplesmente removê-lo em substituição de outro metal ou uma liga com desempenho menor.

As contribuições tecnológicas e científicas do presente Trabalho de Conclusão de Curso consistem em produzir e analisar as propriedades mecânicas de um ligante obtido por metalurgia do pó utilizando como matéria-prima pós de aço inoxidável ferrítico, nióbio e grafite, através da influência do parâmetro de composição da liga.

## **2. OBJETIVOS DA PESQUISA**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo estudar as propriedades de um ligante de Aço, Nióbio e Grafite, utilizando a metalurgia do pó como rota de fabricação, com o intuito de aplicações em metais duros.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Observar o comportamento e a morfologia da mistura dos pós após moagem de alta energia;
- Analisar, por ensaio de dilatométrica, o comportamento da liga de acordo com sua composição;
- Avaliar a influência da composição do ligante na densidade antes e depois da sinterização;
- Analisar densificação, porosidade e formação de carbeto na microestrutura das amostras sinterizadas.
- Estudar, através de Ensaio de Dureza, a resistência adquiridas pelas peças de acordo com a concentração de nióbio utilizada na obtenção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 METAL DURO

Os metais duros, também chamados de carbonetos cimentados, para para aplicações com torneamento de aços são tradicionalmente fabricados com carboneto de tungstênio (WC) como fase dura e cobalto metálico (Co) como fase ligante. O carboneto de tungstênio fornece dureza e resistência ao desgaste abrasivo, e o cobalto fornece ao material tenacidade suficiente para ser útil no corte de metal (TOLLER, 2017).

##### 3.1.1 Obtenção de metal duro

A produção dos metais duros é feita através da metalurgia do pó, tornando possível a obtenção de peças em um processo que se inicia pela mistura dos pós necessários para a peça desejada – isso inclui também a possibilidade da adição de pós que possam corresponder a novas fases ou também inibidores de crescimento de grão (TOLLER, 2017; MACHADO, 2019).

O processo de mistura pode ser feito através da técnica de moagem, a fim de garantir uma boa combinação entre os pós e um tamanho de partículas desejado à produção. O processo de moagem geralmente é realizado em moinho de bolas, onde esferas de metal duro são adicionadas à mistura para moer os pós. O resultado desse processo é um pó com boa distribuição de partículas, granular e com boas propriedades aplicáveis para as próximas etapas (MACHADO, 2019; CHIAVERINI, 1992).

A mistura final é, então, apta para o processo de conformação, que consiste em preencher uma matriz com o pó e realizar a compactação à alta pressão. O processo resulta em um corpo poroso e sem resistência, mas unido, denominado verde. Para consolidação final, é necessário realizar o processo de sinterização em forno (CHIAVERINI, 1992).

##### 3.1.2 Características do Carbetto de Tungstênio

O carbetto de tungstênio é um carbetto refratário com estrutura hexagonal compacta. O WC não é o carbetto de maior dureza, nem o de maior estabilidade, para usar como fase dura, mas sua alta tenacidade, por meio de deformação plástica, capacita a formação de planos de deslizamento em vez de falhas frágeis, sendo assim uma boa alternativa para ferramentas de corte, pois é exigido uma deformação contínua ao invés de fraturas frágeis em suas bordas (TOLLER, 2017; TORRES, 2009).



O WC pode suportar altas temperaturas durante o atrito da peça a ser usinada e a ferramenta. Após a sinterização, os grãos de carbetos fazem um formato contínuo quase como um esqueleto sobre todo o material. Essa infiltração de ligante no material aumenta o trabalho de separação de limite de grão e impede a adição de uma fase ligante (TOLLER, 2017).

## 3.2 LIGANTES

### 3.2.1 Características do Cobalto

A afinidade do Cobalto com o WC - a molhabilidade gerada entre os dois quase perfeita, tornando assim fácil a produção de estruturas mais densas – é uma das principais razões para a utilização do Cobalto para formar a fase ligante em metais duros. Ele ainda apresenta, também, a capacidade de endurecer quando solicitado por altas cargas externas, como durante o desgaste abrasivo (TOLLER, 2017).

Sua estrutura é hexagonal compacta em temperatura ambiente e cúbica de face centrada em temperaturas superior a 420°C. Em metais duros a temperatura de sinterização é muito superior a 420°C, o que faz com que o ligante de cobalto esteja com estrutura CFC, pois é estabilizado pelo tungstênio dissolvido no ligante (TOLLER, 2017).

O cobalto também é bastante vantajoso devido ao alto teor de carbono que dão a composição de fases ideal para o material final. Pois com baixos teores, os carbetos podem formar fases frágeis que tornarão o material muito duro, porém quebradiço (TOLLER, 2017).

Entretanto, o Co tem perdido força no mercado com um alto custo e com comprovação de sua toxicidade, dando oportunidade à pesquisa de novos ligantes. Ao decorrer do último século ocorreram as suspeitas de que a substância causava doenças pulmonares em trabalhadores e comprovadas em testes em animais. Mas só em 2013, com estudos mais aprofundados, o cobalto entrou para a categoria 1B de toxicidade, que o classifica como cancerígeno por inalação (NTP, 2013).

### 3.2.2 Características do Nióbio

O nióbio (Nb) puro foi obtido inicialmente em 1894. Hoje, o Brasil é dono das maiores reservas de nióbio e líder mundial de produção do elemento, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, com a Companhia

Brasileira de Metalurgia e Mineração responsável por 78,3% da produção nacional de concentrado de nióbio. As reservas brasileiras de pirocloro, minério que contém nióbio, estão concentradas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás (CBMM, 2019).

O nióbio é classificado como metal de transição, com massa específica de  $8,57 \text{ g/cm}^3$ , pouco maior que a do ferro, possui alto ponto de fusão ( $2468 \text{ }^\circ\text{C}$ ), tornando-o um material refratário de importante aplicação tecnológica, o que explica o crescimento de seu uso na engenharia, com boa resistência à corrosão e boa condutividade elétrica. As utilizações atuais incluem desde sua constituição na confecção de aços estruturais e aços para indústria automotiva e até equipamentos para motores a jato e turbinas a gás. Encontra ainda considerável relevância em ligas metálicas para indústrias químicas, em aços inoxidáveis e em uma variedade de equipamentos resistentes ao calor e à corrosão (CBMM, 2019; YANG, 2017).

A versatilidade do nióbio faz com que suas propriedades possam ser aproveitadas na fabricação de aços estruturais e para a indústria automotiva. Além disso, seu uso também se faz presente em aços-ferramentas, em menores proporções, propiciando melhorias significativas nas propriedades mecânicas. Outro exemplo é a fabricação de aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), que são os aços microligados (PEREIRA, 2017).

### 3.2.3 Características do grafite

A adição de carbono na forma de grafite tem como objetivo de não reduzir a compressibilidade e colabora com a redução na utilização de ferro em ligas de ferro. Até 1% de carbono na composição pode levar a valores máximos nas propriedades mecânicas – nessas condições, pode ocorrer a formação de uma microestrutura com perlita fina. Quando superior a 1%, acima da composição eutetóide, pode ocorrer a formação de cementita livre nos contornos de grãos, reduzindo as propriedades mecânicas (NEVES, 2005).

Estudos do efeito da adição de carbono a mistura de pós de ferro mostraram que o grafite adicionado influencia no endurecimento dos materiais: aumento de microdureza nas regiões contendo baixa liga e redução nas de alta liga, onde ficam elementos formadores de carbonetos (NEVES, 2005).

### 3.2.4 Características dos aços

A utilização de aço cresce ainda mais na produção de fabricação de materiais sinterizados, susceptível à várias composições e rotas de processamento. Essa variedade para o aço, considerando as opções de produção e a adição de elementos de liga resulta em compressibilidades pontuais e diferenciadas e microestruturas distintas (MOTTA, 2014).

O aço é barato, abundante e não tóxico. Devido à forte associação entre ferro e carbono, é difícil controlar o conteúdo de carbono em metais duros quando o ligante tem matriz ferrítica predominante, o que pode vir limitando seu uso. Também se espera que sua forte afinidade com o carbono seja a razão de uma das propriedades favoráveis do aço, atuando como um inibidor de crescimento de grãos para os grãos de WC sobre todo o teor de carbono, reduzindo a necessidade de adicionar inibidores de crescimento de grãos separadamente (TOLLER, 2017; MOTTA, 2014).

### 3.3 MOAGEM

O processo de moagem caracteriza-se pela mistura e colisão entre partículas de um determinado pó. Tem como objetivo misturar, homogeneizar, alterar forma e diminuir o tamanho das partículas, assim como realizar uma melhor distribuição granulométrica (GOMES, 1993).

A etapa de moagem aumenta o contato entre as partículas e o resultado depende do tamanho e de seus formatos. Considera-se que quanto maior a uniformidade do tamanho de partícula do material, maior a possibilidade de se obter resultados uniformes e consistentes. Por outro lado, partículas maiores apresentam forte tendência de segregar (CHIAVERINI, 1992).

A partícula do pó consiste em uma unidade sólida e discreta do material, podendo ser monofásica ou não e com alta energia superficial. Já os aglomerados são um conjunto de partículas fracamente ligadas através de forças eletrostáticas, magnéticas, capilares ou de Van der Waals entre si. Desta forma, é considerada uma pseudopartícula de força gravitacional predominante, resultando em uma boa escoabilidade (CHIAVERINI, 1992; GOMES, 1993).

### 3.3.1 Moagem de alta energia

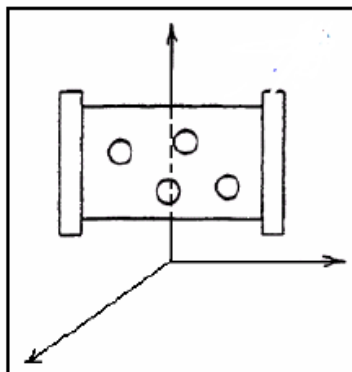
A moagem de alta energia consiste no processamento de materiais na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um recipiente de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas (TORRES, 2009).

Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a junção, fratura e rejunção num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos (TORRES, 2009; GOMES, 1993).

Durante a moagem de alta energia, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, vazios e aumento no número de contornos de grão. A presença desses defeitos, além do refinamento da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, e do aumento da temperatura durante a moagem, aumentam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional (TORRES, 2009; GOMES, 1993).

### 3.3.2 Moagem SPEX

O moinho de vibração SPEX se move nas três direções do espaço com alta frequência (vide Figura 1), estimulando uma forte colisão entre corpos durante a moagem de alta energia, principalmente choques de impacto frontal. A cada agitação do moinho as esferas dentro do recipiente colidem com as partículas a serem moídas e as paredes internas do recipiente, misturando e moendo a amostra (TORRES, 2009).



**Figura 1: Esquema do movimento do recipiente de moagem em Moinho SPEX nas direções [X,Y,Z] (TORRES, 2009)**

### 3.4 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um processo de fabricação de ligas metálicas que utiliza como matéria-prima (MP) pós metálicos e não-metálicos e suas misturas para consolidar peças e componentes acabados. Essa técnica apresenta algumas características que são bem vistas no mercado para produção em larga escala, como o controle de composição química, distribuição de fases variadas, um menor número de operações de um processo e o bom aproveitamento quase que completo das matérias-primas (TORRES, 2009; CHIAVERINI, 1992).

De forma convencional, o processo usual consiste nas etapas de mistura dos componentes (como a utilização da moagem), compactação e sinterização.

#### 3.4.1 Etapa de Mistura

O processo de mistura dos componentes adequa a matéria-prima em termos de composição química desejada e prepara-as para os processos de compactação e sinterização posteriores, que dão as características das propriedades finais. Nesse caso, o processo objetiva dar à mistura condições necessárias de processamento e com boa dispersão dos componentes (TORRES, 2009; GOMES, 1993).

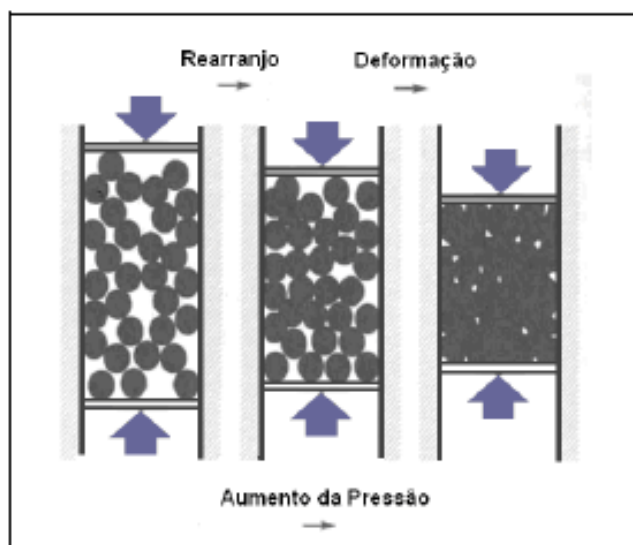
Quando a mistura é uniforme, o mais provável é que, ao final do processo de produção por metalurgia do pó, a microestrutura do sinterizado esteja homogênea (CHIAVERINI, 1992).

#### 3.4.2 Etapa de Compactação

A etapa de compactação é responsável pela definição de geometria, através da matriz de compactação, geralmente feita com revestimento de metal

duro, e densificação inicial da peça, levando em conta as características da mistura inicial e a pressão aplicada (TORRES, 2009).

No estágio inicial de compactação, com preenchimento da cavidade por matéria-prima e aplicação da pressão, as partículas dentro do molde se rearranjam e formam um denso empacotamento (Figura 2). Em seguida, o contato entre partículas proporcionam deformação entre elas, com o aumento da força aplicada, até ocorrer deformação plástica.



**Figura 2: Visualização das etapas dos movimentos das partículas dentro do molde durante aumento da pressão (GERMAN, 1984)**

Ao final dessa etapa é obtido um compacto “verde”, poroso, a depender da pressão aplicada e compressibilidade do pó, a facilidade em ser conformado, principal variável que afeta a conformação de pós, que define a pressão a ser exercida, e é inerente a cada material (GERMAN, 1984).

#### 3.4.3 Etapa de Sinterização

O processo de sinterização de compactos de pó faz com que o agregado de partículas sofra uma redução da área superficial, densificação, formação de contornos de grãos, união de partículas, contração volumétrica e adquirindo uma estrutura sólida (GERMAN, 1984).

Este processo ocorre usualmente em temperaturas elevadas e acima de 0.7 da temperatura de fusão do material, com ou sem formação de fase líquida. A força motriz é a redução da energia livre do sistema, representada pelo decréscimo das curvaturas nas superfícies dos pós e eliminação da área superficial total (MACHADO, 2019).

Nos metais duros, a sinterização é a etapa em que mais valoriza a densificação das peças e o crescimento de grãos, devido exposição à máxima temperatura, o que enobrece o objetivo principal de se obter um corpo sinterizado com distribuição de tamanho de grãos bem definidos, livre de defeitos e com máxima densificação (TORRES, 2009).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos e pós. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação (MALISKA, 2014).

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MALISKA, 2014).

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA, 2014).

#### 3.5.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. (JENKINS et al, 1996)

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente.

Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X (JENKINS et al, 1996).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina (Figura 1), apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (JENKINS et al, 1996).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (JENKINS et al, 1996).

### 3.5.3 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinar a composição química de uma ampla variedade de tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pastas e pós soltos. A fluorescência de raios X também é usada para determinar a espessura e a composição das camadas e revestimentos (MALVERN PANALYTICAL, 2019).

O FRX é uma técnica robusta, que combina alta precisão e exatidão com preparação de amostra simples e rápida. Ela pode ser facilmente automatizada para uso em ambientes industriais de alta produtividade, além de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre uma amostra (MALVERN PANALYTICAL, 2019).

O FRX é um método de emissão atômica que mede o comprimento de onda e a intensidade da "luz" (raios X) emitida pelos átomos energizados na amostra. Pela técnica, a irradiação por um feixe de raios X primário de uma ampola de raios X causa a emissão de raios X fluorescentes com energias discretas, características dos elementos presentes na amostra (MALVERN PANALYTICAL, 2019).



### 3.5.4 Dilatometria

A expansão térmica de uma substância é geralmente medida pelo acompanhamento da mudança do comprimento em uma certa direção em função da temperatura, sendo que isto é experimentalmente mais simples do que acompanhar a mudança no volume da amostra (CHIAVERINI, 1992).

O ensaio de dilatometria fornece informações importantes para correlacionar a variação dimensional do material em função da temperatura. Esta técnica possui várias aplicações, mas o principal foco na Metalurgia do Pó consiste em analisar a variação dos tamanhos de fase e grãos durante o processo de sinterização (TAYLOR et al, 1998).

O dilatômetro fornece curvas de expansão dilatométrica onde podem ser observadas as temperaturas de início de transformação de fases das amostras. Geralmente, quanto menor o tamanho das partículas, maior a homogeneização e melhor será de identificar a temperatura exata da transformação de fase do material submetido a altas temperaturas. Grãos grosseiros tendem a se transformar de forma aleatória, dificultando o acesso das partículas menores de outra fase penetrarem em sua estrutura para proporcionar uma melhor homogeneização (TAYLOR et al, 1998).

### 3.5.5 Dureza

O ensaio de dureza é um dos ensaios mais utilizados na indústria devido sua simplicidade de execução e o baixo custo dos equipamentos. Com o ensaio podemos determinar aproximadamente as características de ductilidade e resistência de materiais, controle de qualidade em tratamentos térmicos e mecânicos, controle de qualidade em processos de conformação e em etapas de fabricação, etc (JESUS, 2018).

A dureza de um material pode ser definida de várias maneiras. No geral, a dureza implica uma resistência à deformação. Contudo, para os metais, é uma medida da sua resistência à deformação plástica ou permanente. E para quem está envolvido com testes mecânicos de materiais, a dureza significa a resistência à penetração de um material duro em outro (DIETER, 1981).

O ensaio de dureza consiste na aplicação de uma carga na superfície do material empregando um penetrador padronizado, produzindo uma marca superficial ou impressão. A medida da dureza do material ou da dureza

superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio realizado (GARCIA et al, 2012).

### 3.5.6 Ensaio de Dureza Vickers

Introduzido pela Companhia Vickers-Armstrong Ltda, o ensaio de dureza Vickers relaciona aplicação de carga e área superficial de impressão. O penetrador padronizado é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de  $136^\circ$  entre faces opostas. O ensaio é aplicável a todos os materiais metálicos com quaisquer durezas, especialmente materiais muito duros, ou corpos de prova muito finos, pequenos e irregulares, sendo por isso conhecido como ensaio universal (GARCIA et al, 2012).

A forma da impressão depois de retirada da carga é a de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste (com exatidão de medição de 0,001 mm) e a média dessas duas medidas utilizada para a determinação da dureza Vickers. O valor de dureza pode ser calculado através de uma relação entre carga e área ou obtido por tabelas que fornecem o valor de dureza a partir das leituras das diagonais da impressão formada. Como o penetrador é indeformável, a dureza obtida independe da carga utilizada, devendo, se o material for homogêneo, apresentar o mesmo número representativo da dureza. Sempre que possível recomendam-se as maiores cargas. A designação da dureza é formada pelo valor da dureza seguido pelo símbolo HV e da carga aplicada e pelo tempo de aplicação de carga se este for diferente dos previstos em normas (10 a 15 segundos para materiais duros e 30 a 60 segundos para materiais moles) (GARCIA et al, 2012).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo será descrito os materiais utilizados e a rota para obtenção e caracterização das amostras confeccionadas via metalurgia do pó.

### 4.1 MATERIAIS

De forma inicial e com objetivo de confeccionar quatro diferentes amostras, foi calculada a densidade para ter conhecimento das proporções desejadas para formação de cada liga. Em seguida, foram pesadas em balança de alta precisão Shimadzu AUW2200 e separadas em recipientes as misturas dos pós de aço, nióbio e grafite de acordo com a composição desejada. A Tabela 1 expõe as pesagens utilizadas para cada liga esperada. As concentrações de Nióbio utilizadas nessa faixa para comparar o efeito da influência. Em concentrações superiores, pode ser que, pela alta de temperatura de fusão, acabe dificultando à sinterização das amostras.

**Tabela 1: Identificação e proporção das misturas a serem utilizadas para confeccionar as amostras**

Mistura	Aço (%)	Aço (g)	Nióbio (%)	Nióbio (g)	Grafite (%)	Grafite (g)
1	94,7	4,546	5	0,24	0,3	0,0144
2	89,7	4,306	10	0,48	0,3	0,0144
3	94,7	4,066	15	0,72	0,3	0,0144
4	79,7	3,858	20	0,96	0,3	0,0144

Cada mistura para o processo teve, em peso, um valor próximo a 4,9 gramas, apropriado para os processos posteriores de moagem e conformação em matriz de compactação cilíndrica com 8mm de diâmetro e altura ajustável.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Moagem SPEX

Para o processo de moagem em moinho SPEX, foi adicionado em um recipiente (cadinho) cada amostra por vez. O cadinho foi preenchido também com 50 gramas de esferas metálicas para realização da moagem das partículas, utilizando proporção 10:1, e álcool para auxiliar na dispersão e resfriamento do processo. As quatro misturas passaram, cada, por um tempo de 1h no moinho SPEX. Após o processo, foram despejadas em papel alumínio

para realização do processo de secagem e evaporação do álcool em uma capela.

#### 4.2.2 Compactação

No processo de compactação, foi utilizado de cada mistura 1,6 gramas para a produção das amostras, 2 para cada composição. O cálculo em peso foi baseado na produção de pastilhas cilíndricas com 8 mm de diâmetro e 3mm de altura.

A compactação das peças foi feita em uma prensa uniaxial. A carga aplicada foi de 600 MPa, com auxílio de uma célula de carga para exatidão. Cada compactação permaneceu por 60 segundos na carga máxima aplicada e a matriz foi lubrificada com estearato de zinco para facilitar o deslize das partículas e do punção.

#### 4.2.3 Ensaio de Dilatometria

Após a produção das amostras a verde, foi realizado preliminarmente sinterização de réplicas do corpos de prova durante ensaio de dilatometria, com objetivo de relacionar a dilatação das amostras de acordo com sua composição e a influência da composição na etapa de sinterização.

O equipamento utilizado no ensaio foi o Netzsch DIL 402 PC. Para a realização do processo, foram adotadas as seguintes condições de ensaio: taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1300°C e tempo de permanência de 1 hora.

#### 4.2.4 Sinterização

Para a etapa de sinterização, e com conhecimentos preliminares sobre o ensaio de dilatometria realizado, todas as amostras sinterizavam a uma temperatura de 1300°C.

Para o processo foi utilizado um forno tubular AN 1430i e com os mesmos parâmetros do ensaio de dilatometria: 1300°C, taxa de aquecimento 10°C por minuto e tempo de permanência na temperatura máxima por 1 hora.

#### 4.2.5 Caracterização

As amostras sinterizadas, antes dos ensaios de microscopia e dureza, passaram por metalografia em laboratório. As quatro peças submetidas a embutimento a quente em baquelite, lixamento até a granulação de 1200 mesh e posterior polimento da superfície com alumina 1µm.

##### 4.2.5.1 Fluorescência de Raios X

As amostras sinterizadas foram submetidas ao ensaio de Fluorescência de Raios X para confirmação das composições químicas desejadas e identificação de elementos indesejados que possam ter interferido no processo até então. A análise foi feita no equipamento Shimadzu EDX-720.

#### 4.2.5.2 Ensaio de Difração de Raios X (DRX)

Tanto as misturas e os elementos puros em pós foram submetidos ao ensaio de Difração de Raios X, assim como as amostras após a sinterização. O equipamento utilizado foi um DRX Shimadzu XRD-700. Os parâmetros de ensaio foram com Faixa Angular padrão ( $10^\circ$  a  $80^\circ$ ), com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura rápida ( $5^\circ/\text{min}$ ). O equipamento gera um arquivo com os dados de cada ensaio para discussões posteriores.

#### 4.2.5.4 Caracterização metalográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura

Essa etapa de caracterização fornece imagens em boas resoluções das superfícies das amostras sinterizadas, identificando fases, presença de poros, dispersão dos componentes, etc. Para os pós, a visualização da geometria das partículas, tamanho, porosidade, aglomerações, dispersão de partículas.

Os pós (iniciais e misturas) e as amostras sinterizadas (após metalografia) foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura. O modelo utilizado foi um HITACHI TM3000.

#### 4.2.6 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza utilizado nas amostras foi o Vickers, seguindo a norma ASTM E92. O equipamento utilizado foi o HPO 250 Werkstoffmaschinenpruf. As amostras foram submetidas a carga de 5 kgf e indentação de 15 segundos. Foi realizado 7 endentações em cada amostra. Para o cálculo, a maior e a menor medida foram descartadas. O equipamento fornece o tamanho das diagonais impressas pelo endentador na amostra. A norma fornece a equação para se utilizar o tamanho das diagonais e definir a dureza Vickers (HV).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO DOS PÓS INICIAIS

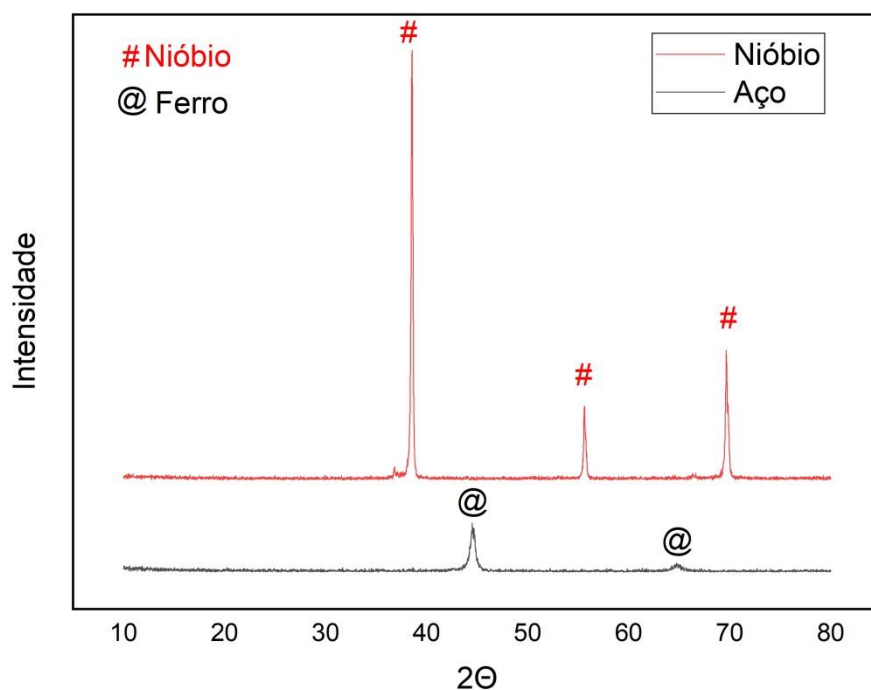
A fim de tomar conhecimento inicial sobre o pó de aço, a análise de Fluorescência de Raios X mostrou os seguintes elementos apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Composição do Pó de aço utilizado segundo análise FRX**

Elemento	Composição (%)
Fe	84,21
Cr	12,84
Ti	1,21
Mo	0,67
W	0,44
Al	0,20
Ca	0,18
Ni	0,16
S	0,09

O aço mostrou características de um aço inoxidável, pelo teor de Cromo presente. Tendo conhecimento das composições é possível tirar conclusões ao final do processo se houve ocorrência de contaminações, bem como o favorecimento de algumas propriedades mecânicas, no caso dos elementos Molibdênio, Titânio e Tungstênio, formadores de carbonetos. Um dos motivos da introdução do Nióbio nas misturas é justamente para a formação de carbonetos por solução sólida e aumento da dureza da liga.

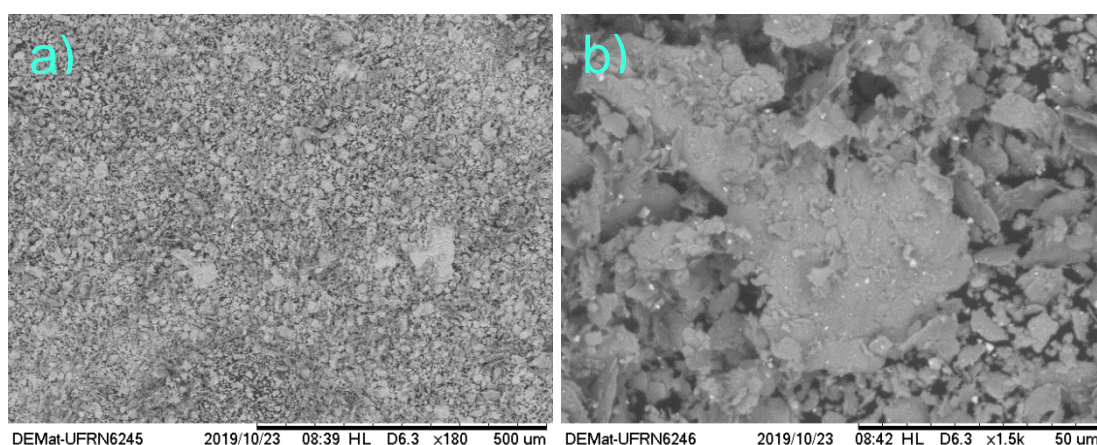
Em concordância, a Figura 3 apresenta os picos gerados pelo difratograma dos pós da liga de ferro e do nióbio, com de se ter uma comparação entre os materiais no início do processo e após a sinterização das misturas – formação de uma nova fase ou ocorrência de óxidos, por exemplo.



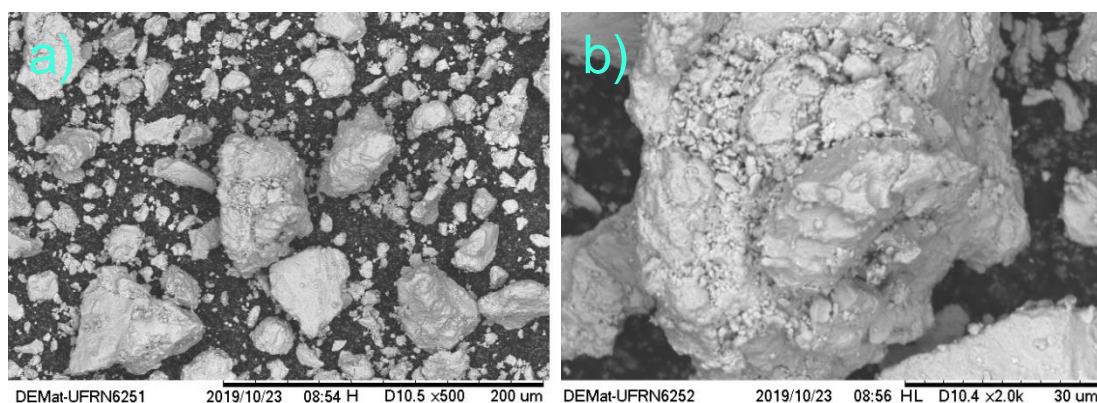
**Figura 3: Difratoograma das amostras de Aço e Nióbio**

Para ambos os elementos, os picos são coincidentes com a literatura e o banco de dados do ICSD (2019). Nessa etapa, não ocorreu identificação de fases indesejadas em ambos os pós. Os picos para o Ferro coincidem também com os de Ferro-Cromo.

As micrografias feitas via MEV para a liga de ferro e o nióbio estão mostradas nas Figuras 4 e 5.



**Figuras 4: Micrografias do pó de Aço (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**



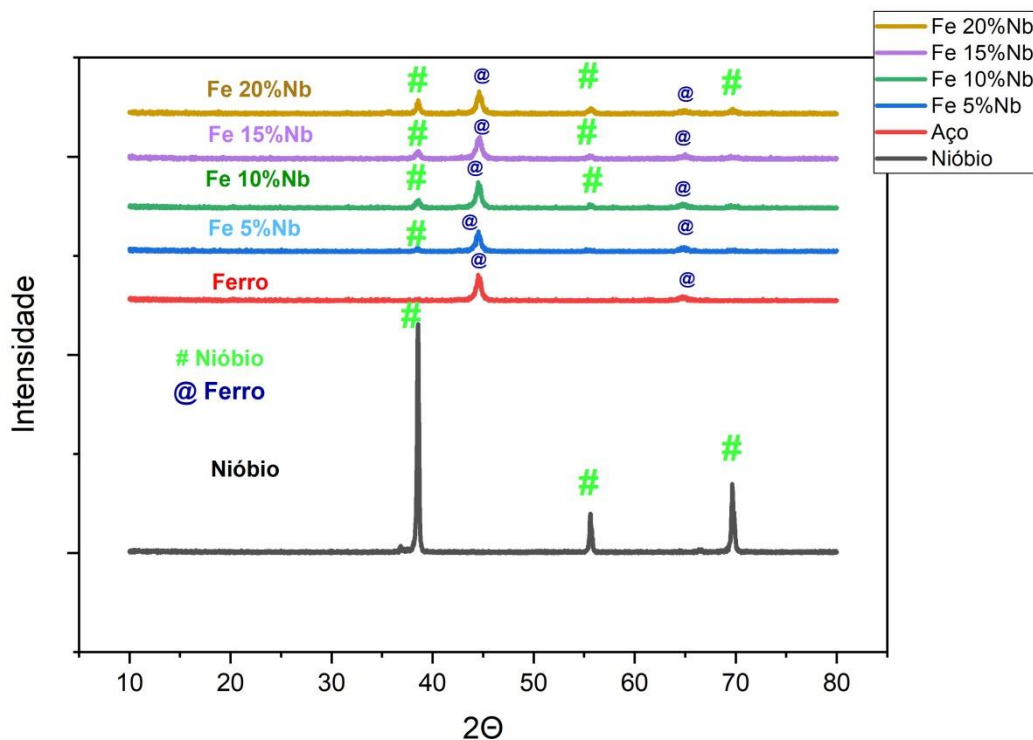
**Figuras 5: Micrografia do pó de Nióbio (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**

Ambos os elementos apresentaram geometria irregular, com destaque para o aço que apresentou uma área superficial maior e achatada, devido submissão a uma moagem anterior – as partículas de aço estavam com tamanhos superiores à 40  $\mu\text{m}$ . O nióbio apresentou tamanho médio de partículas menor que as partículas de aço e uma boa porosidade, que pode auxiliar no processo de compactação para preenchimento de vazios durante a conformação.

## 5.2 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS

Todas as amostras foram submetidas, de acordo com suas composições, detalhadas anteriormente, à moagem de alta energia em moinho SPEX. Para esse processo, em que ocorre aumento de temperatura no sistema e possível formação de novas fases, e a fim de validar a ocorrência das misturas, foi realizado uma nova análise via DRX (Figura 6) após a moagem.



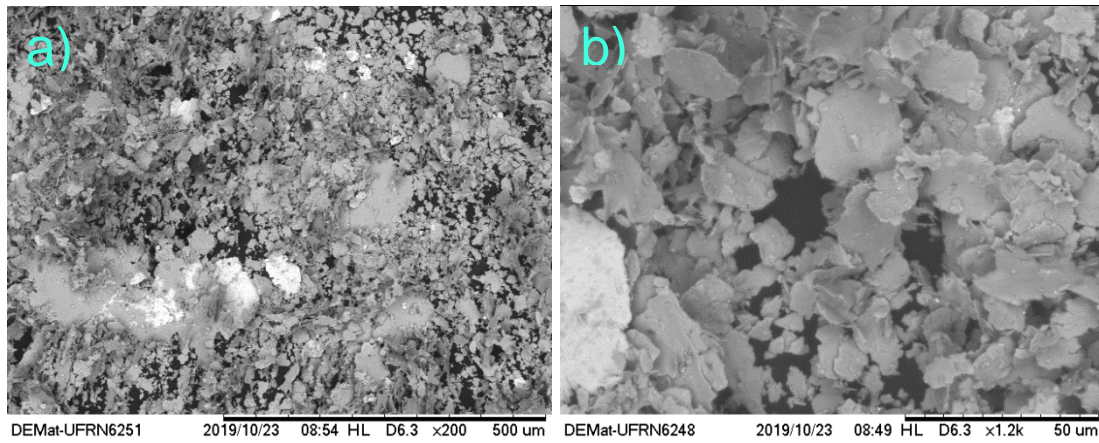


**Figura 6: Difratoograma comparativo dos pós iniciais e após moagem SPEX**

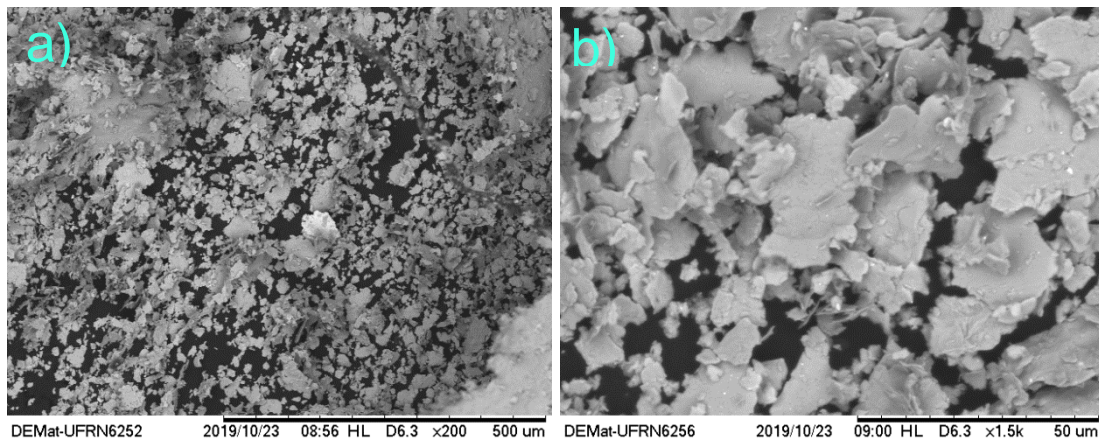
Como mostrado na figura e de forma esperada, pois a maior parte é composta por ferro, os picos que correspondem ao pó de aço estão presentes, e em intensidades bem próximas, em todas as misturas. Percebe-se também que a intensidade para os picos de nióbio crescem levemente na medida em que a composição de nióbio aumenta - entretanto, por composição bem menor presente na estrutura, intensidades não tão próximas ao de Nb puro.

Sem formação de novos picos, pode-se afirmar que não ocorreu a formação de novas fases apesar da possibilidade. A deformação plástica no processo não foi suficiente para que algum pico fosse deslocado e como também não apresentou alargamento de picos, não houve diminuição significativa no tamanho dos cristalitos.

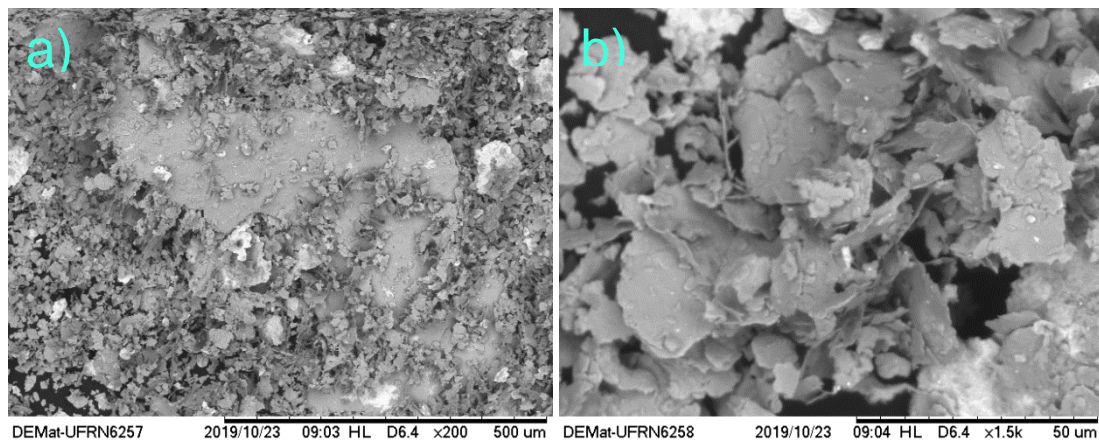
Neste caso, observando-se que não ocorreram problemas na etapa de moagem, é possível agora avaliar a distribuição e a dispersão das partículas de nióbio entre as de aço nas misturas. Essa etapa foi realizada via MEV (Figuras 7 a 10).



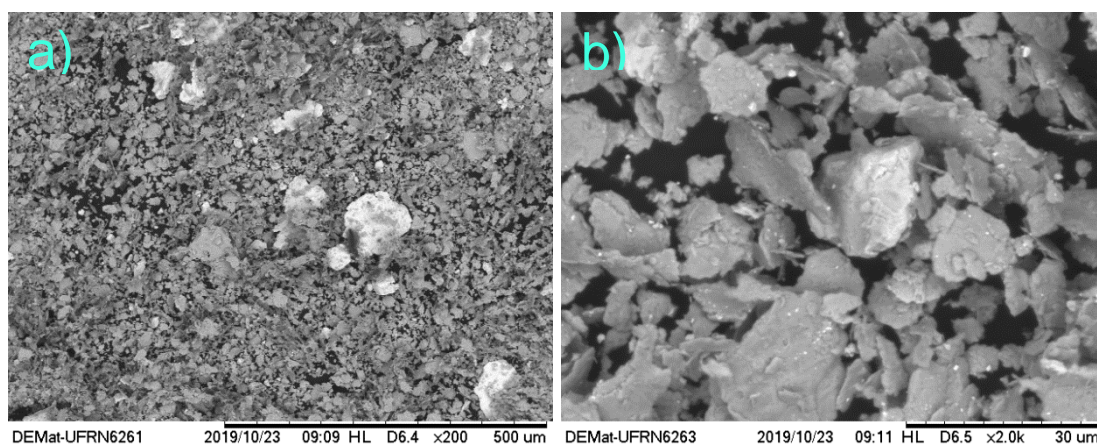
**Figuras 7: Mistura de Fe 5%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**



**Figuras 8: Mistura de Fe 10%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**



**Figuras 9: Mistura de Fe 15%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**



**Figuras 10: Mistura de Fe 20%Nb com (a) menor aproximação e (b) maior aproximação**

Analisando as micrografias obtidas, nota-se um maior alargamento das partículas de aço, devido aos impactos durante a moagem de alta energia, possível ductilidade do material, facilitando a deformação plástica, e a presença de grafite, mesmo que em pouca proporção, que lubrifica e facilita o impacto entre partículas, paredes do cadinho e esferas internas. Devido o aumento da área superficial, as partículas de nióbio tiveram mais espaço para se aderirem ao ferro, seja na própria superfície ou em poros, diminuindo os aglomerados observados nas micrografias das partículas de nióbio (Figura 5).

### 5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO

Após compactação das amostras, as mesmas foram submetidas à análise dilatométrica, com o objetivo de visualizar alguma diferenciação nas propriedades térmicas na variação de concentrações. Os resultados dos ensaios de dilatométrica de cada uma delas estão representados nas Figuras 11 a 14.



Figura 11: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 5%Nb

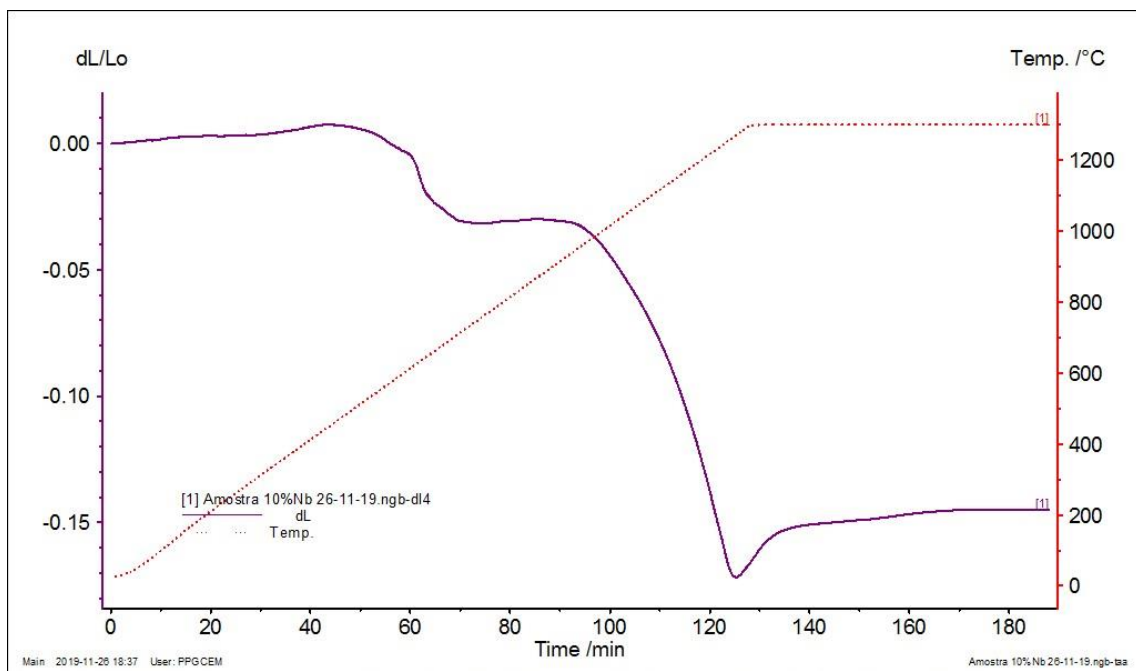
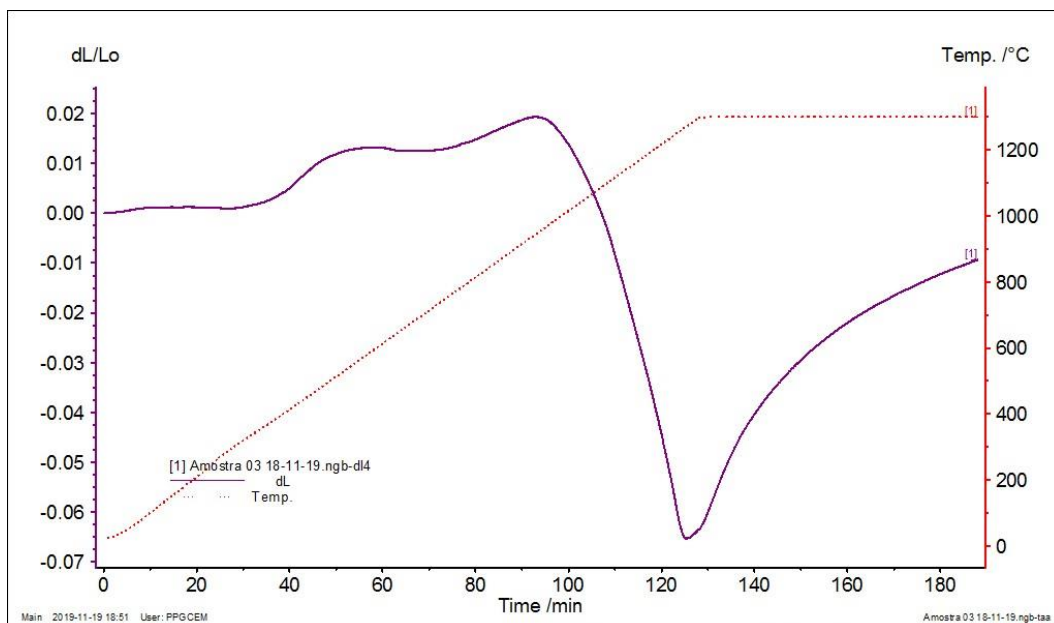
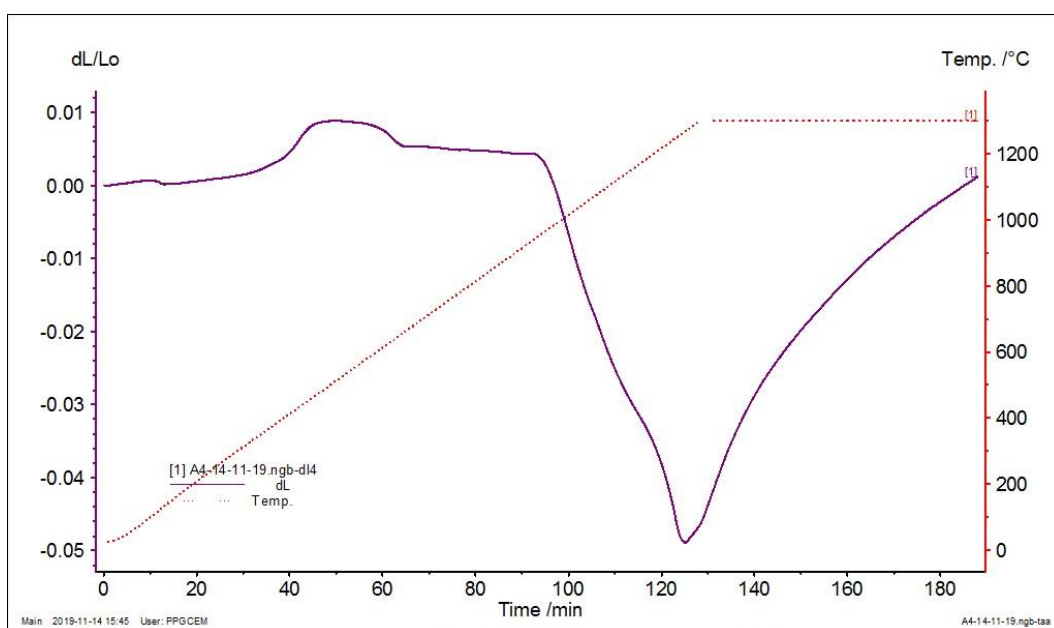


Figura 12: Ensaio de dilatométrica para a amostra de Fe 10%Nb





**Figura 13: Ensaio de dilatometria para a amostra de Fe 15%Nb**



**Figura 14: Ensaio de dilatometria para a amostra de Fe 20%Nb**

Em termos de temperatura inicial de sinterização, todas as amostras tiveram temperatura próxima, pouco acima a 900°C. É possível identificar essa relação quando a curva de dilatação cai. Nesse caso, os vazios presentes na peça estão sendo ocupados por partículas em dilatação até que ocorra o encontro entre elas.

A predominância do ferro também tem forte influência nessa etapa, devido a transformação de fase alotrópica do componente, que passa da fase

Fe  $\alpha$  (alfa) para Fe  $\gamma$  (gama) na temperatura de 912°C, contraindo a estrutura cristalina que passa de CCC para CFC.

Todas as amostras apresentaram um comportamento na curva de dilatação de que obtiveram sinterização de forma completa, identificado pela subida da curva após toda a retração das ligas. Infere-se, então, que a temperatura utilizada para o processo de sinterização, de 1300°C, é adequada.

#### 5.4 AMOSTRAS SINTERIZADAS

Tendo conhecimento de que a temperatura de 1300°C é adequada para a sinterização das amostras, réplicas das peças foram submetidas ao processo de queima visando a densificação das mesmas.

A fim de visualizar a ocorrência de sinterização, as peças foram submetidas a análise de DRX (Figuras 15 a 18).

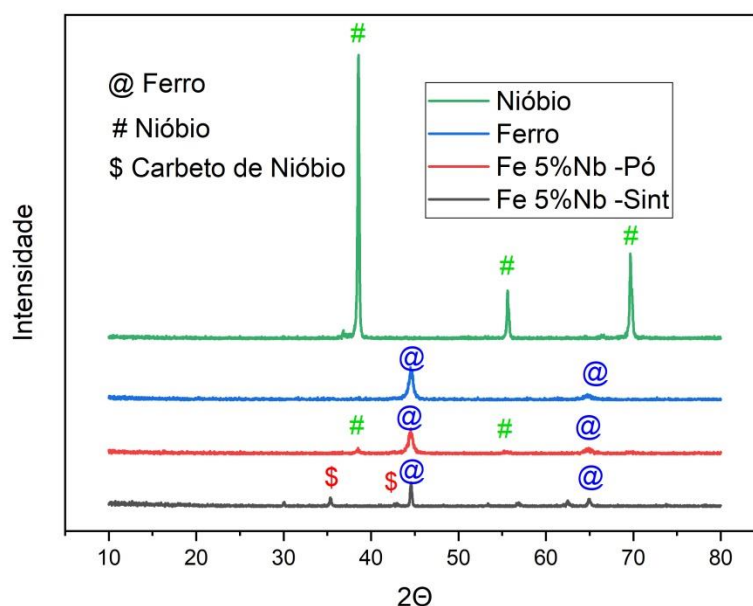


Figura 15: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 5%Nb

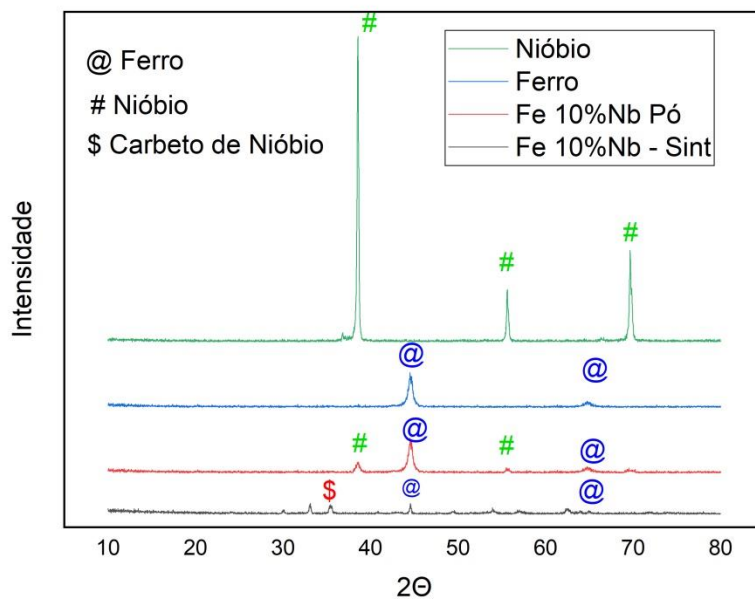


Figura 16: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 10%Nb

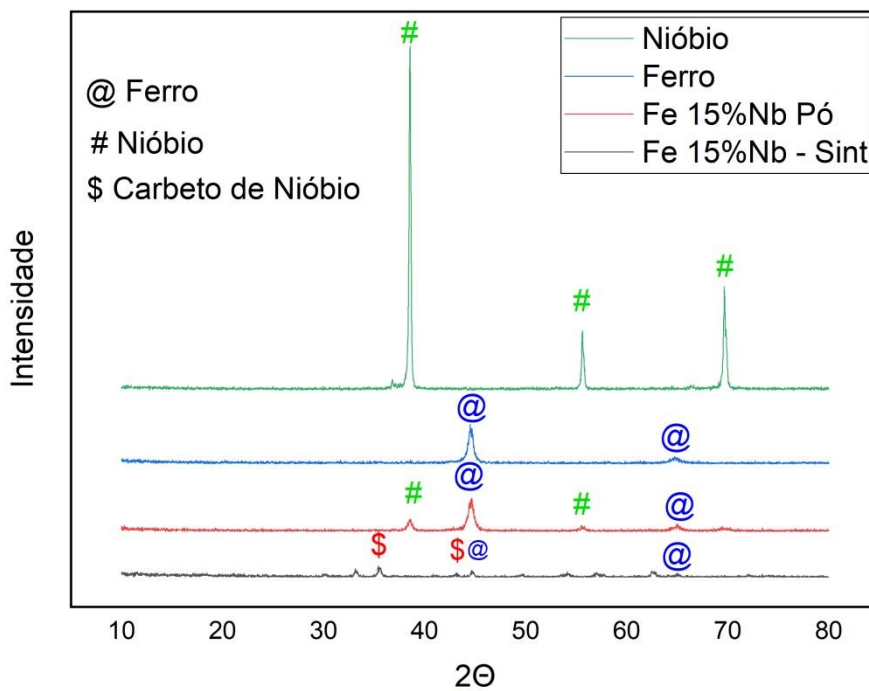
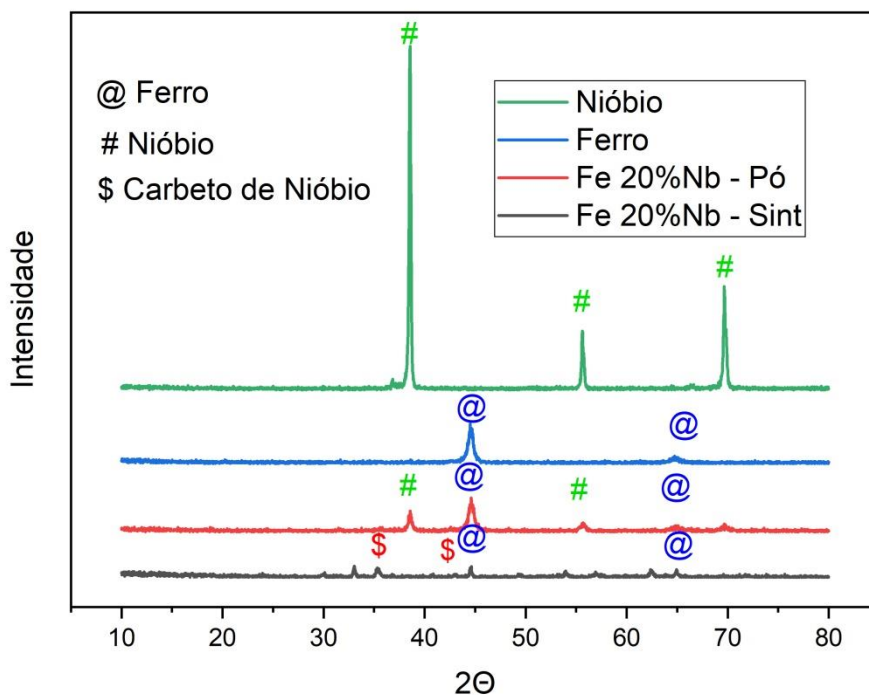


Figura 17: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 15%Nb



**Figura 18: Comparação gráfica entre os difratogramas de cada etapa de obtenção de Fe 20%Nb**

Os difratogramas para todas as amostras mostraram a predominância dos picos correspondente ao ferro presentes nas misturas, sem modificações após a sinterização. Entretanto, não aconteceu o mesmo ao nióbio. Utilizando o banco de dados do ICSD (ICSD, 2019), é possível identificar que esses novos picos gerados pouco a esquerda do pico de nióbio da amostra pura, entre 30° e 40° são correspondentes ao Carbeto de Nióbio. Outros novos picos que surgiram podem estar relacionado à nova formação de fases ou formação de óxido devido ao tempo em que levou da preparação da matéria-prima até peça final.

Após a sinterização também foram realizadas análises de FRX para quantificar e identificar elementos presentes nas amostras, em busca de alguma irregularidade que possam afetar o desempenho final da amostra. Os resultados dessa análise estão expostos nas Tabelas de 3 a 6.



**Tabela 3: Composição da amostra de Fe 5%Nb após sinterização**

Elemento	Composição (%)
Fe	81,06
Cr	10,95
Nb	5,43
Ti	1,13
Mo	0,43
W	0,32
Al	0,20
Ni	0,16
Ca	0,11
S	0,09
Hg	0,06
Se	0,03
Cu	0,03

**Tabela 4: Composição da amostra de Fe 10%Nb após sinterização**

Elemento	Composição (%)
Fe	76,55
Nb	10,54
Cr	10,30
Ti	1,01
Ni	0,56
Mo	0,28
W	0,23
S	0,13
Ca	0,13
Se	0,09
Al	0,09
Cu	0,05
Hg	0,04

**Tabela 5: Composição da amostra de Fe 15%Nb após sinterização**

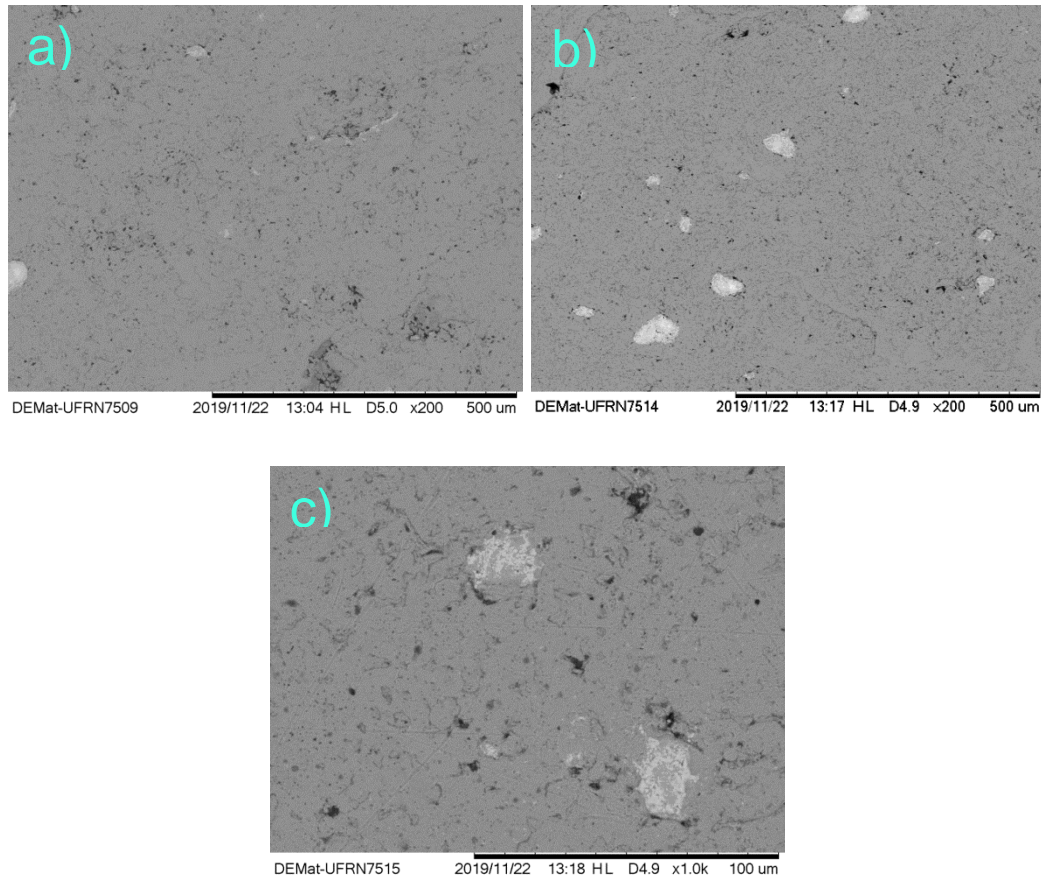
Elemento	Composição (%)
Fe	72,14
Nb	15,51
Cr	9,96
Ti	0,93
Ni	0,52
Mo	0,31
W	0,19
Ca	0,17
Al	0,10
S	0,07
Hg	0,06
Cu	0,04

**Tabela 6: Composição da amostra de Fe 20%Nb após sinterização**

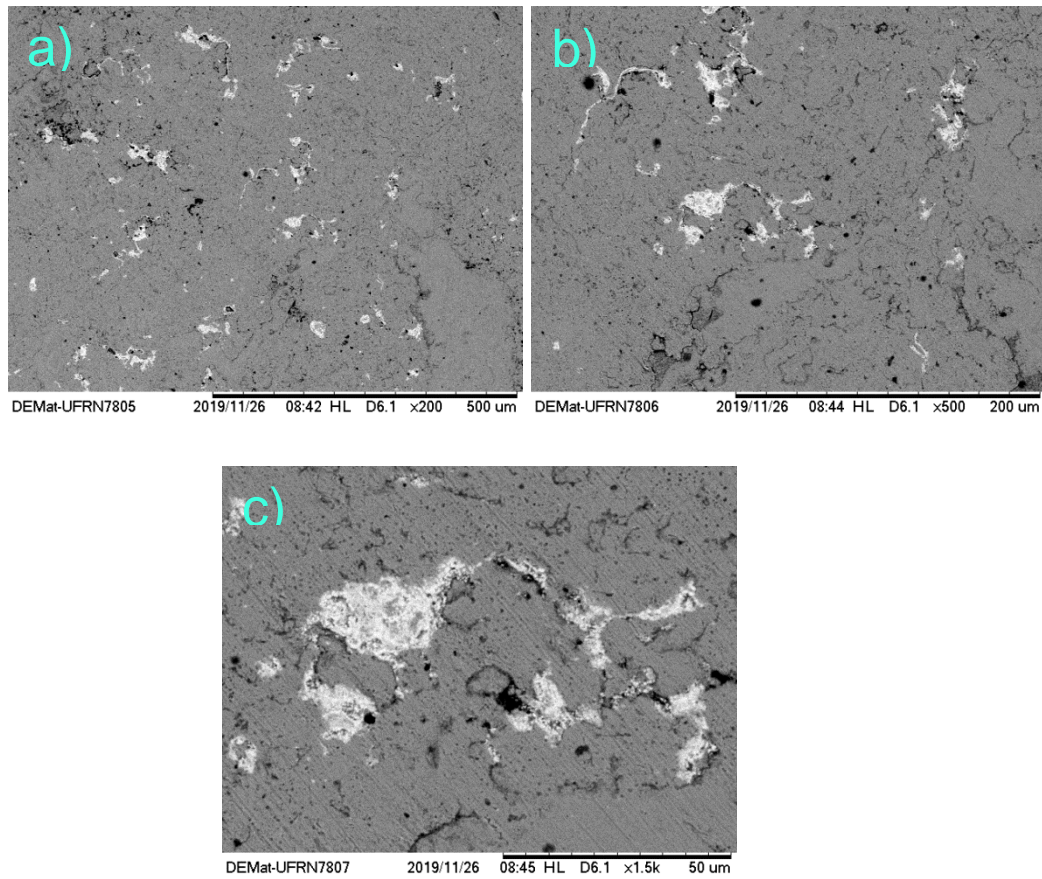
Elemento	Composição (%)
Fe	66,75
Nb	20,72
Cr	10,10
Ti	1,02
Ni	0,62
W	0,24
Mo	0,20
Al	0,11
Cu	0,08
Ca	0,08
S	0,08

Pelas composições apresentadas, pode-se inferir que nenhuma liga sofreu contaminação significativa que venha a influenciar nas propriedades finais do material.

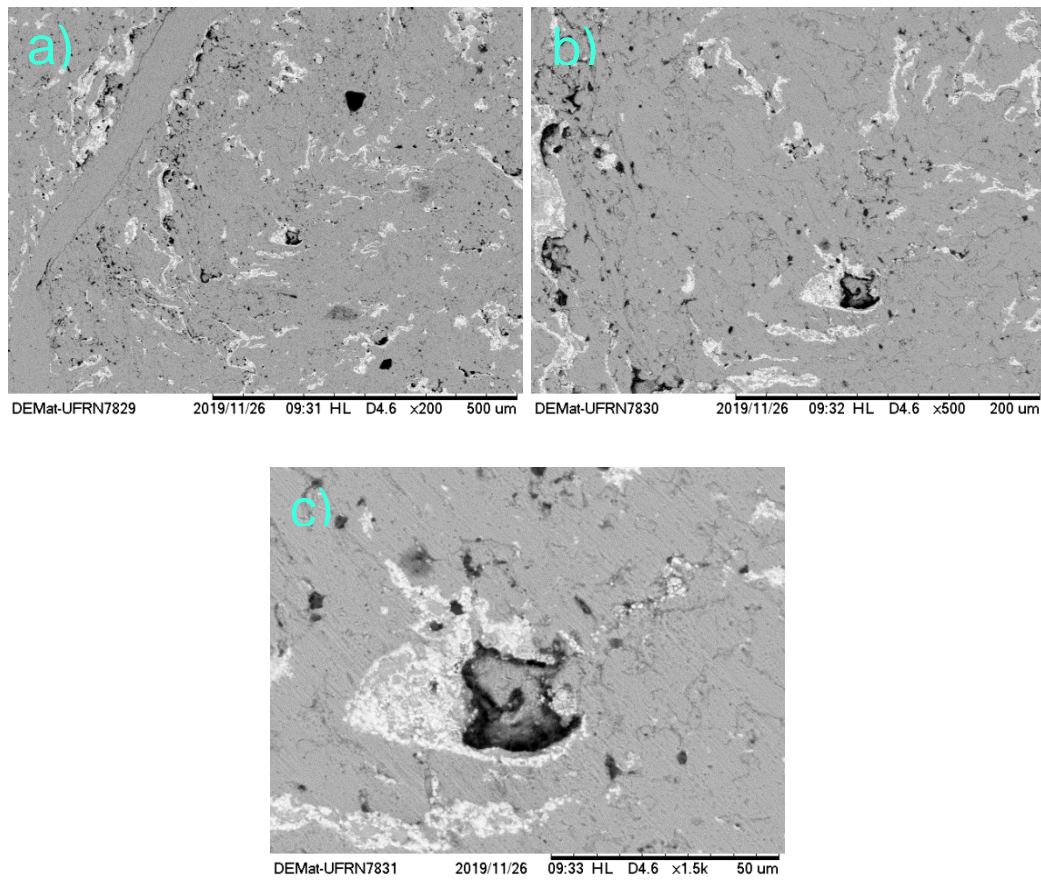
Após a averiguação inicial de irregularidades que as peças possam ter adquirido após a sinterização, a superfície de cada amostra foi analisada via MEV (Figuras 19 a 22) para verificar a distribuição e a presença do nióbio na estrutura de aço.



**Figuras 19: Micrografias da liga Fe 5%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos**

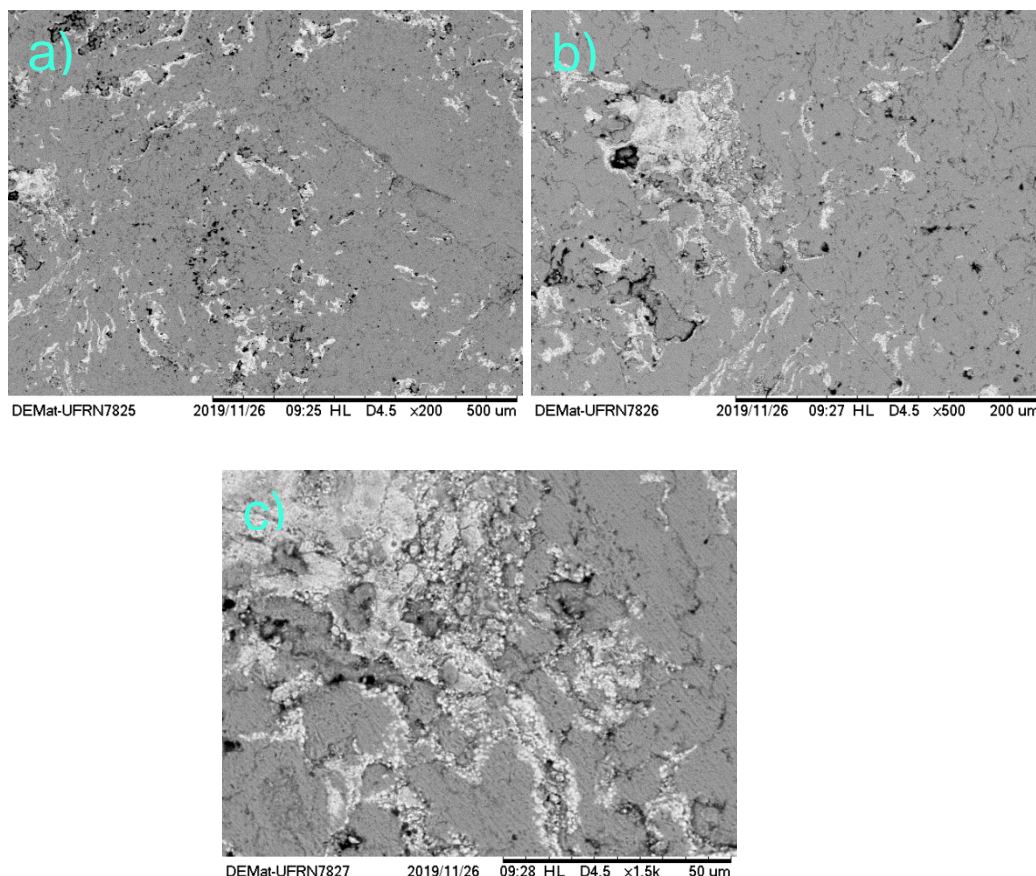


**Figuras 20: Micrografias da liga Fe 10%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos**



**Figuras 21: Micrografias da liga Fe 15%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos**





**Figuras 22: Micrografias da liga Fe 20%Nb com (a) menor aproximação, (b) maior aproximação e (c) maior aproximação nos carbetos**

É notável, a partir das imagens, o crescimento de nióbio e a formação de NbC (região mais clara) na matriz de ferro (região de cor cinzenta) na medida em que a concentração do nióbio aumenta. Em poucas proporções, o nióbio apresentou dificuldade de crescer seus grãos, como mostram as micrografias para a liga Fe 5%Nb.

Em termos de porosidade, todas as amostras apresentaram poros (regiões escuras) em proporções semelhantes. Entretanto, as partículas de nióbio estiveram mais presentes em regiões porosas, onde havia mais espaços e considerando a diferença entre o tamanho menor das partículas de Nb em relação às de Fe após a moagem, procurando se localizarem em interstícios e vazios, eliminando mais essas regiões porosas e auxiliando no processo de densificação na medida em que a concentração de nióbio aumenta.

Outro ponto que pode ser destacado foi a dispersão das partículas de Nb na matriz de aço ocasionada pela moagem de alta energia, com poucas aglomerações e mais homogeneidade.

## 5.5 DENSIDADE

Em termos de comparação física e para avaliar a sinterização de cada amostra, todas as peças tiveram suas medidas e massas aferidas antes e depois da queima. Nesse caso, pode-se avaliar, levando em conta também a concentração, o comportamento das partículas de nióbio no auxílio da densificação da estrutura metálica, as quais eram menores após a moagem SPEX em relação às do aço. Os valores para verificar a densidade de cada amostra antes e depois da sinterização estão expostos nas Tabelas 7, 8 e 9 e representados graficamente na Figura 23.

**Tabela 7: Densidade das peças antes ao processo de sinterização**

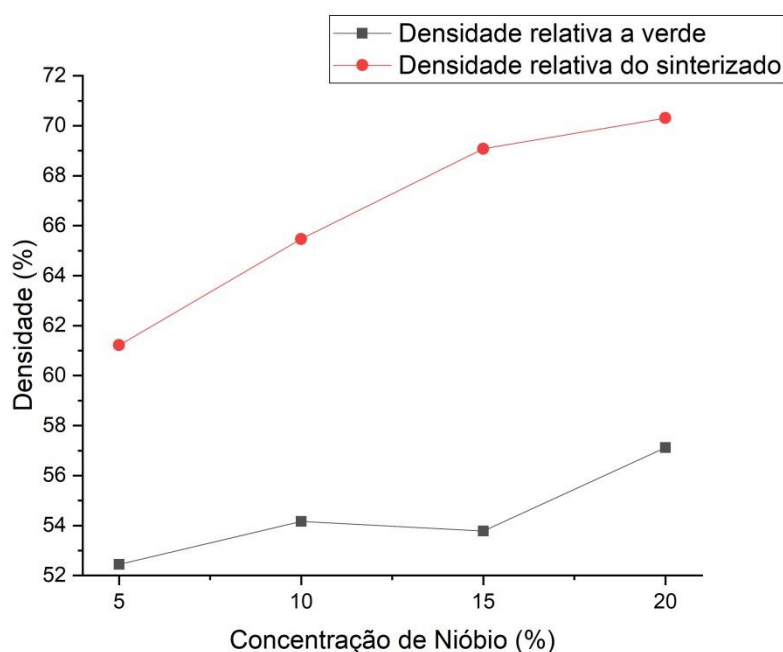
Amostra	Volume (cm <sup>3</sup> )	Peso (g)	Densidade à verde (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade teórica da liga (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
Fe 5%Nb	0,188	0,778	4,139	7,892	52,44
Fe 10%Nb	0,177	0,761	4,294	7,927	54,17
Fe 15%Nb	0,183	0,783	4,281	7,961	53,78
Fe 20%Nb	0,168	0,769	4,567	7,996	57,12

**Tabela 8: Densidade das peças após o processo de sinterização**

Amostra	Volume (cm <sup>3</sup> )	Peso (g)	Densidade dos sinterizados (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade teórica da liga (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
Fe 5%Nb	0,157	0,762	4,839	7,892	61,22
Fe 10%Nb	0,144	0,751	5,190	7,927	65,47
Fe 15%Nb	0,140	0,769	5,499	7,961	69,08
Fe 20%Nb	0,135	0,763	5,621	7,996	70,31

**Tabela 9: Aumento relativo de densidade de acordo com a concentração de nióbio**

Amostra	Densidade à verde (%)	Densidade dos sinterizados (%)	Aumento relativo (%)
Fe 5%Nb	52,44	61,22	16,74
Fe 10%Nb	54,17	65,47	20,86
Fe 15%Nb	53,78	69,08	28,45
Fe 20%Nb	57,12	70,31	23,09%

**Figura 23: Representação gráfica da densidade das amostras**

Com esses valores, pode-se dizer que a maior presença das partículas de nióbio na matriz de aço valorizou a relação entre concentração e densificação. A peça com concentração de 20% de nióbio teve uma queda no aumento relativo comparando com a de 15%, mas em valores aceitáveis de operação.

As partículas de nióbio presentes nas misturas (Figuras 7 a 10) passaram a ser bem menores que as de aço após a moagem de alta energia, principalmente pelo aumento de área específica gerado nas partículas de ferro.



Nesse caso, pode-se dizer então que o nióbio esteve com certa presença entre vazios e interstícios na matriz de aço, preenchendo espaços e valorizando a densificação por aumento de área de contato entre partículas das amostras durante o processo de sinterização, onde ocorreram retração e crescimento de grãos nas peças.

## 5.6 DUREZA

Para o Ensaio de Dureza Vickers, cada amostra sofreu 7 endentações, onde a maior e a menor medidas foram descartadas do cálculo. Para cada tipo, o valor das diagonais para cada indentação, o valor de dureza Vickers e o desvio padrão estão expostos nas Tabelas 5.10 a 5.13 e na representação gráfica da Figura 24.

**Tabela 10: Valores de Dureza para Fe 5%Nb**

	D1 (mm)	D2(mm)	Dureza Vickers (HV)
1ª Endentação	0,280	0,283	117,01
2ª Endentação	0,271	0,274	124,86
3ª Endentação	0,285	0,280	116,18
4ª Endentação	0,282	0,290	113,35
5ª Endentação	0,280	0,291	113,75
		<b>Média</b>	<b>117,03</b>
		<b>Desvio Padrão</b>	4,155

**Tabela 11: Valores de Dureza para Fe 10%Nb**

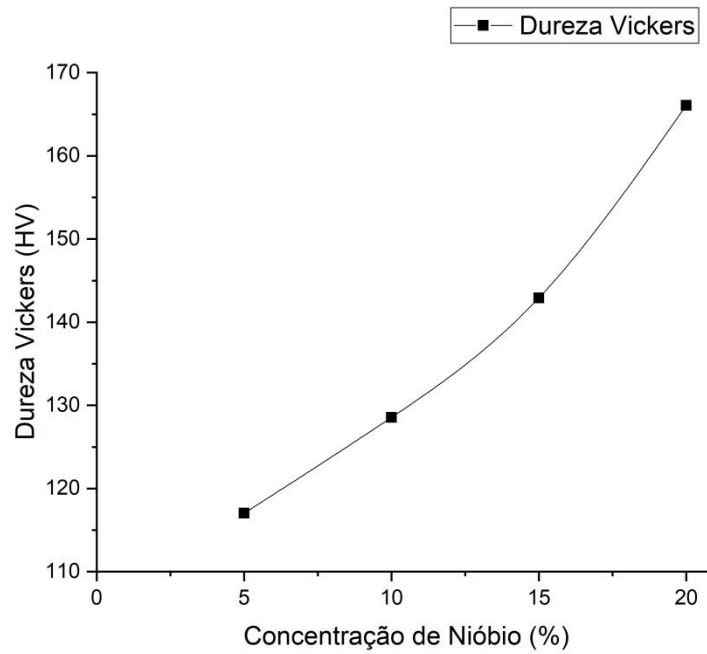
	D1 (mm)	D2(mm)	Dureza Vickers (HV)
1ª Indentação	0,269	0,268	128,61
2ª Indentação	0,270	0,275	124,86
3ª Indentação	0,267	0,273	127,19
4ª Indentação	0,268	0,265	130,55
5ª Indentação	0,261	0,270	131,54
		<b>Média</b>	<b>128,55</b>
		<b>Desvio Padrão</b>	2,383

Tabela 12: Valores de Dureza para Fe 15%Nb

	D1 (mm)	D2(mm)	Dureza Vickers (HV)
1ª Indentação	0,263	0,260	135,59
2ª Indentação	0,253	0,260	140,92
3ª Indentação	0,262	0,256	138,22
4ª Indentação	0,249	0,255	146,01
5ª Indentação	0,245	0,246	153,84
		<b>Média</b>	<b>142,92</b>
		<b>Desvio Padrão</b>	6,459

Tabela 13: Valores de Dureza para Fe 20%Nb

	D1 (mm)	D2(mm)	Dureza Vickers (HV)
1ª Indentação	0,233	0,238	167,18
2ª Indentação	0,239	0,238	163,00
3ª Indentação	0,237	0,233	167,89
4ª Indentação	0,241	0,235	163,68
5ª Indentação	0,234	0,235	168,61
		<b>Média</b>	<b>166,07</b>
		<b>Desvio Padrão</b>	2,286



**Figura 24: Representação gráfica do ganho de dureza com o aumento da concentração de Nióbio**

Dado os valores para cada amostra, é notável o acréscimo de dureza na medida em que a concentração de nióbio aumenta na estrutura, devido a própria resistência e estabilidade do nióbio, a formação dos carbeto e a relação concentração/densificação. Todo esse conjunto passa a ser interessante quando se leva em conta dessa liga como ligante para metal duro.

## 6. CONCLUSÕES

Para esse estudo foi possível tirar conclusões a respeito da influência da concentração de nióbio sobre a densificação, microestrutura e propriedades mecânicas e térmicas do aço disponível, utilizando a metalurgia do pó como rota de fabricação.

A moagem de alta energia favoreceu a dispersão do Nb no Fe, muito também pelo aumento da área superficial das partículas de ferro e diminuição do tamanho das partículas de nióbio devido aos impactos, favorecendo a homogeneidade e desfragmentando aglomerados.

Através do ensaio de dilatométrica foi possível concluir que a concentração de nióbio, que possui um ponto de fusão bem superior ao ferro, pouco influenciou na temperatura inicial de sinterização das ligas e na conclusão desse processo, visto que todas as amostras começaram a contrair em temperaturas muito próximas e obtiveram sinterização de forma completa, apontando que a temperatura de 1300°C é adequada para a queima dessas ligas.

A etapa de sinterização das amostras favoreceu a densificação delas, principalmente quando a concentração de nióbio aumentava na estrutura. Para essa etapa a adição do grafite nas misturas também influenciou na formação de estruturas mais duras, como no caso do Carbetto de Nióbio.

As micrografias mostraram uma boa dispersão do Nb na microestrutura predominante de aço, principalmente quando a relação de proporção entre os dois elementos era menor. A maior presença do nióbio favoreceu o desenvolvimento e o crescimento de grãos do componente, que procurou ocupar também espaços em regiões porosas auxiliando na densificação.

O aumento da dureza foi notável quando a concentração de nióbio na estrutura cresceu. A boa homogeneidade entre as partículas de aço e nióbio auxiliou na densificação das peças durante a sinterização acarretando em maior estabilidade, resistência e formação de compostos duros na superfície como o carbetto de nióbio, conseqüentemente aumentando a dureza. Para utilização como ligante em metal duro, esse é um dado interessante e que valoriza o uso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CBMM. **Innovate with Niobium**. 2019. Disponível em: <<https://www.cbmm.com/pt/>>. Acesso em: 13 out. 2019.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do Pó**: Técnicas e produtos. São Paulo: 1992.

DIETER, George Elwood. **Metalurgia Mecânica**. 2ª Edição. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1981, 653 p.

GARCIA, A.; ALVARES J. P; SANTOS C. A. **Ensaaios dos materiais**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton, NJ, Metal Powder Industries Federation, p. 113-144, 1984.

GOMES, Uilame Umbelino. **Tecnologia dos Pós**. Natal: UFRN Editora Universitária, 1993.

JENKINS, Ron; SNYDER, Robert. **Introduction to X-Ray Powder Diffraction**. Estados Unidos: Wiley-interscience, 1996.

JESUS, Emerson de Souza de. **Influência da granulometria de nióbio e tempo de moagem na obtenção da liga al1,2%nb via metalurgia do pó**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Mecânicas, UnB, Brasília, 2018.

MACHADO, Eduardo Sinedino. **Influência dos tempos de moagem nas propriedades da liga 90,5%Aço; 9%Nióbio; 0,5%Grafite**. 2019. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis: 2014. 98 slides, color.

MALVERN PANALYTICAL. **Fluorescência de raios X (XRF)**. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/x-ray-fluorescence>>. Acesso em: 04 nov. 2019.

MOTTA, Clayton André Oliveira da. **Verificação da adição de Cinza Leve no composto Ferro-Cobre-Grafite para fabricação de anéis de selos mecânicos pelo processo de metalurgia do pó convencional**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, UFRGS, Porto Alegre.

NEVES, Maurício David Martins das. **Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas**. 2005. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, IPEN-USP, São Paulo, 2005.

NTP Technical Report. **Toxicology studies of cobalt metal in rats and mice and toxicology and carcinogenesis studies of cobalt metal in rats and mice**. Technical report, National Institutes of Health, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services.

PEREIRA, Caio Cesar de Souza. **Estudo da microestrutura e microdureza do compósito de magnésio e óxido de nióbio produzido através da metalurgia do pó**. 2017. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, UFSJ, São João del Rei, 2017.

TAYLOR, Richard Erwin; Cho Yen HO. **Thermal expansion of solids**. ASM International, 1998.

TOLLER, L. R. M. 2017. **Alternative binder hardmetals for steel turning**. Licentiate thesis. Department of Engineering Sciences. Faculty of Science and Technology. Uppsala University.

TORRES, Camila dos Santos. **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni. 2009.** 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, UFRGS, Porto Alegre, 2009

YANG, H.; AIMONE, P.; YANG, M. **Niobium alloys for the chemical process industry.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2018.