



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG



UFOP

Dissertação de Mestrado

**“O Uso da Metalografia Quantitativa para Análise das Correlações
Existentes entre as Propriedades Físicas e Mecânicas da Matriz Metálica
25%Fe-50%Cu-25%NbH Obtida por Prensagem a Quente”**



Autora: Marina Furbino Martins

Orientador: Prof. Paulo Santos Assis

Coorientadora: Hellen Cristine Prata de Oliveira

Ouro Preto, maio de 2020



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Marina Furbino Martins

O Uso da Metalografia Quantitativa para Análise das Correlações Existentes entre as Propriedades Físicas e Mecânicas da Matriz Metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH Obtida por Prensagem a Quente

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Paulo Santos Assis

Coorientadora: Hellen Cristine Prata de Oliveira

Ouro Preto, maio de 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M386o Martins, Marina Furbino .

O uso da metalografia quantitativa para análise das correlações existentes entre as propriedades físicas e mecânicas da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente. [manuscrito] / Marina Furbino Martins. - 2020.

109 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Coorientadora: Profa. Dra. Hellen Cristine Prata de Oliveira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Metalurgia do pó. 2. Compostos de Nióbio - hidreto de nióbio. 3. Metais - Propriedades mecânicas. 4. Metalografia. 5. Ligas (Metalurgia) - Fe-Cu-NbH. I. Assis, Paulo Santos. II. Oliveira, Hellen Cristine Prata de. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 620

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB:1716



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS UFOP - UEMG



Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

“O uso da metalografia quantitativa para análise das correlações existentes entre as propriedades físicas e mecânicas da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente”

Autor(a): Marina Furbino Martins

Dissertação defendida e aprovada, em 22 de maio de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Paulo Santos Assis

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) - Orientador

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Rhelman Rossano Urzedo Queiroz (Doutor)
Instituto Federal de Minas Gerais
Campus Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Prof. Adriano Corrêa Batista (Doutor)
Instituto Federal de Minas Gerais
Campus Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Prof. Jorge Luiz Brésicia Murta (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Profª Hellen Cristine Prata de Oliveira (Doutora) - Coorientadora
Pós-Doc REDEMAT

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância dos membros Prof. Rhelman Rossano Urzedo Queiroz, Prof. Adriano Corrêa Batista, Prof. Jorge Luiz Brescia Murta e Profª Hellen Cristine Prata de Oliveira e que, depois das arguições e deliberações realizadas, cada participante a distância afirmou estar de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora.

Paulo Santos Assis

Prof. Paulo Santos Assis
Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

- À Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, pela oportunidade de realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Paulo Assis e à Dra. Hellen Prata, pela orientação, colaboração e companheirismo desde a graduação;
- Aos integrantes da Banca Examinadora, pela contribuição e enriquecimento do trabalho;
- Às empresas METALPÓ e CBMM pela doação dos pós metálicos e à Diamond King pela sinterização das matrizes metálicas;
- Aos membros dos laboratórios LTM, Nanolab e Ensaios Mecânicos do DEMET/UFOP, pela disponibilização de equipamentos e informações;
- À Coordenadoria de Metalurgia do Instituto Federal de Minas Gerais – *Campus* Ouro Preto, pela contribuição e realização de ensaios;
- À CAPES, pelo apoio financeiro;
- À minha família, pelo amor e apoio incondicionais;
- À Deus, por todo aprendizado, oportunidades e realizações.

RESUMO

Por aliar menor consumo de energia com maior aproveitamento de matéria prima, a metalurgia do pó apresenta grande potencial como processo de fabricação. Para melhor compreensão do comportamento do sinterizado, é fundamental estabelecer correlações entre microestrutura e propriedades. Neste trabalho, avaliou-se a matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente sob diferentes temperaturas de sinterização, seguido pela metalografia quantitativa e a busca pelas correlações com suas propriedades físicas e mecânicas. As matrizes foram sinterizadas por 3 min, à pressão de 35 MPa nas temperaturas de 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C. As amostras foram submetidas aos ensaios de dureza *Vickers* e de flexão, à microscopia eletrônica de varredura e à difração de raios X. Foram quantificadas também porosidade, área média de partícula e densidade aparente. A prensagem a quente favoreceu a sinterização por fase sólida para Fe e Nb e por fase líquida para o Cu. Foi possível observar que as propriedades do material estão intimamente relacionadas às temperaturas do processo, suficientes para provocar a desidrogenação do hidreto e proporcionar a formação de novas fases como FeNb, Fe₂Nb e Fe₇Nb₆. O aumento da temperatura de sinterização favoreceu mecanismos de difusão e endurecimento do material, revelando maior dureza (113,32 kgf/mm²), módulo de elasticidade (138,12 GPa) e tensão máxima (377,76 MPa) à 950 °C. Para esta temperatura foi identificado a menor área média de partícula de Nb (57,47 μm²). Por outro lado, a maior efetividade de sinterização foi observada para as amostras obtidas a 900 °C, quando foram calculados os melhores valores de densidade aparente (7,80 g/cm³) e porosidade (0,253%). A diminuição da quantidade de poros na estrutura do material tende a melhorar suas propriedades mecânicas e, por isso, à 900 °C o material apresentou elevados valores de dureza (94,67 kgf/mm²), módulo de elasticidade (113,54 GPa) e tensão máxima (364,21 MPa). Para esta temperatura foi identificado a menor área média de partícula de Fe (348,32 μm²).

Palavras chave: metalurgia do pó, prensagem a quente, hidreto de nióbio, propriedades físico-mecânicas, metalografia quantitativa, Fe-Cu-NbH.

ABSTRACT

For combining lower energy consumption with greater use of raw material, powder metallurgy has great potential as a manufacturing process. It is essential to establish correlations between microstructure and properties to better understand the behavior of the sample. In this work, the metallic matrix 25%Fe-50%Cu-25%HNb obtained by hot pressing under different sintering temperatures was evaluated, followed by quantitative metallography and the search for correlations with its physical and mechanical properties. The matrices were sintered during 3 minutes, at a pressure of 35 MPa at temperatures of 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C and 950 °C. The samples were submitted to Vickers hardness and flexion tests, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Porosity, average particle area and density were also quantified. Hot pressing supported solid-phase sintering for Fe and Nb, and liquid phase sintering for Cu. It was observed that the material properties are closely related to the process temperatures, enough to cause the dehydrogenation and provide the formation of new phases such as FeNb, Fe₂Nb and Fe₇Nb₆. The increase in the sintering temperature favored mechanisms of diffusion and hardening of the material, revealing greater hardness (113,32 kgf/mm²), elastic modulus (138,12 GPa) and maximum stress (377,76 MPa) at 950 °C. For this temperature, the smallest average particle area of Nb (57,471 μm²) was identified. On the other hand, the highest sintering effectiveness was observed for samples obtained at 900 °C, when the best apparent density (7,80 g/cm³) and porosity (0,253%) values were calculated. The decrease in the amount of pores in the material structure tends to improve its mechanical properties and, therefore, at 900 °C the material presented high values of hardness (94,67 kgf/mm²), modulus of elasticity (113,54 GPa) and maximum tension (364,21 MPa). For this temperature, the smallest average particle area of Fe (348,32 μm²) was identified.

Key words: powder metallurgy, hot pressing, niobium hydride, physical-mechanical properties, quantitative metallography, Fe-Cu-HNb.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Células unitárias, admitindo os átomos como esferas rígidas: a) cúbica de face centrada e b) cúbica de corpo centrado	23
Figura 3.2 Influência dos elementos intersticiais: a) na temperatura de transição dúctil/frágil e b) na dureza do nióbio	29
Figura 3.3 Propriedades mecânicas do nióbio em função do grau de deformação	30
Figura 3.4 Diagrama de fases H-Nb, com concentração em fração atômica	31
Figura 3.5 Diagrama de fase do sistema binário Fe-Nb	32
Figura 3.6 Representação esquemática do armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos	34
Figura 3.7 Diagrama de fases do sistema Nb-H	35
Figura 3.8 Morfologia das partículas de ferro, cobre, níquel e estanho na mistura 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn obtida por MEV e histograma da distribuição de tamanhos	38
Figura 3.9 Gráfico da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Co durante a sinterização a 800 °C/42 MPa/3 min. As linhas vermelhas, verdes e azuis representam, respectivamente, temperatura, altura da amostra e tempo de sinterização	39
Figura 3.10 Microestruturas das matrizes metálicas Fe-Cu-Nb obtidas por MEV para diferentes parâmetros de sinterização: (a, b) 800 °C/35MPa, (c, d) 900 °C/35 MPa e (e, f) 900 °C/35MPa. Ampliação 400x (a, c, e) e 1000x (b, d, f)	40
Figura 3.11 Microestruturas das matrizes metálicas Fe-Cu-Co obtidas por MEV para diferentes parâmetros de sinterização: (a, b) 800 °C/35MPa e (c, d) 800 °C/42 MPa. Ampliação 400x (a, b) e 1000x (c, d)	41
Figura 5.1 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de Fe pela análise granulométrica	51
Figura 5.2 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de Cu pela análise granulométrica	51
Figura 5.3 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de NbH obtido pela análise granulométrica	51
Figura 5.4 Morfologia do pó metálico de Fe observada por meio de elétrons secundários (SE) obtida por MEV, com aumento de: a) 200x e b) 500x	52
Figura 5.5 Morfologia do pó metálico de Cu observada por meio de elétrons secundários (SE) obtida por MEV, com aumento de: a) 200x e b) 500x	53

Figura 5.6 Morfologia de pó de NbH obtida por MEV observada com aumento de 500x, por meio de a) SE e b) BSE	54
Figura 5.7 Difratoograma do pó metálico de Fe com as suas respectivas fases identificadas	54
Figura 5.8 Difratoograma do pó metálico de Cu com as suas respectivas fases identificadas....	55
Figura 5.9 Difratoograma do pó metálico de NbH com as suas respectivas fases identificadas .	55
Figura 5.10 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 750 °C	56
Figura 5.11 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 800 °C	57
Figura 5.12 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 850 °C	58
Figura 5.13 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 900 °C	59
Figura 5.14 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 950 °C	60
Figura 5.15 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 750 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x	62
Figura 5.16 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 800 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x	63
Figura 5.17 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 850 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x	63
Figura 5.18 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 900 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x	64
Figura 5.19 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 950 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x	64
Figura 5.20 Densidade aparente das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH em função da temperatura de sinterização	66
Figura 5.21 Relação entre porosidade e densidade aparente das matrizes metálicas	69
Figura 5.22 Distribuição da área das partículas de ferro em função da temperatura	72
Figura 5.23 Área média de partícula de ferro para cada temperatura de sinterização. Intervalo de confiança de 95%	72
Figura 5.24 Relação entre densidade aparente, área média de partícula de Fe e temperatura de sinterização	73
Figura 5.25 Distribuição da área das partículas de nióbio em função da temperatura	74
Figura 5.26 Área média de partícula de nióbio para cada temperatura de sinterização. Intervalo de confiança de 95%	75
Figura 5.27 Relação entre área média de partícula de Nb, quantidade de novas fases e temperatura de sinterização	75

Figura 5.28 Relação entre dureza <i>Vickers</i> e quantidade de novas fases formadas nas matrizes metálicas	77
Figura 5.29 Relação entre dureza <i>Vickers</i> e porosidade das matrizes metálicas	78
Figura 5.30 Relação entre tensão máxima de ruptura e porosidade das matrizes metálicas	79
Figura 5.31 Relação entre módulo de elasticidade e porosidade das matrizes metálicas	80
Figura 5.32 Relação entre dureza <i>Vickers</i> , tensão máxima de ruptura e módulo de elasticidade das matrizes metálicas	81
Figura 5.33 Relação entre dureza <i>Vickers</i> (HV), tensão máxima de ruptura ($\sigma_{\text{máx}}$), módulo de elasticidade (E) e área média de partícula (AMP) de Fe e Nb das matrizes metálicas	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades físicas e mecânicas do ferro	25
Tabela 3.2 Propriedades físicas e mecânicas do cobre	27
Tabela 3.3 Propriedades físicas do nióbio.....	28
Tabela 3.4 Propriedades mecânicas do nióbio	30
Tabela 3.5 Propriedades físicas e mecânicas das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%Nb e 25%Fe-50%Cu-25%Co obtidas por prensagem a quente	41
Tabela 4.1 Composição química do pó de Ferro fornecido pela METALPÓ	43
Tabela 4.2 Composição química do pó de Cobre fornecido pela METALPÓ	43
Tabela 4.3 Composição química do pó de hidreto de nióbio fornecido pela CBMM	44
Tabela 4.4 Parâmetros de sinterização utilizados neste trabalho	44
Tabela 5.1 Valores dos diâmetros das partículas a 10%, 50% e 90% dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH	50
Tabela 5.2 Densidade aparente das matrizes metálicas analisadas em função da temperatura de sinterização	65
Tabela 5.3 Porosidade das matrizes metálicas para as diferentes temperaturas de sinterização	68
Tabela 5.4 Área média de partícula (AMP) de Fe	71
Tabela 5.5 Área média de partícula (AMP) de Nb	74
Tabela 5.6 Dureza <i>Vickers</i> (HV5) das matrizes metálicas para as diferentes temperaturas de sinterização	76
Tabela 5.7 Resultados de tensão máxima de ruptura ($\sigma_{m\acute{a}x}$) e módulo de elasticidade (E) das matrizes metálicas	79

LISTA DE SÍMBOLOS

MPa	Megapascal
°C	Graus Celsius
GPa	Gigapascal
%	Porcentagem
kgf	Quilograma-força
mm	Milímetro
nm	Nanometro
u	Unidade de massa atômica
g	Gramma
cm	Centímetro
α	Ferrita
γ	Austenita
δ	Fase delta
mJ	Milijoule
m	Metro
W	Watts
kg	Quilograma
J	Joule
s	Segundo
β	Fase beta
P	Porosidade [%]
min	Minuto
μm	Micrometro
m_{Fe}	Massa de Fe [g]
m_{Cu}	Massa de Cu [g]
m_{NbH}	Massa de NbH [g]
ρ_{TFe}	Densidade teórica do Fe [g/cm ³]
ρ_{TCu}	Densidade teórica do Cu [g/cm ³]
ρ_{TNbH}	Densidade teórica do NbH [g/cm ³]
ρ_a	Densidade aparente [g/cm ³]
V	Volume [cm ³]

m	Massa [g]
kN	Quilonewton
E	Módulo de elasticidade [MPa]
$\sigma_{\text{máx}}$	Tensão máxima de ruptura à flexão [MPa]
P	Esforço aplicado durante ensaio de flexão [N]
L	Comprimento da amostra [mm]
b	Largura da amostra [mm]
h	Altura da amostra [mm]
v	Flecha de flexão [mm]
F	Força [kgf]
d	Diâmetro da indentação [mm]

LISTA DE SIGLAS

Al	Alumínio
AMP	Área média de partícula
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Co	Cobalto
Cu	Cobre
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Cr	Cromo
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
cps	Contagens por segundo
DECIV	Departamento de Engenharia Civil
DEMET	Departamento de Metalurgia
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
HRB	Dureza <i>Brinell</i>
HV	Dureza <i>Vickers</i>
BSE	Elétrons Retroespalhados
SE	Elétrons Secundários
Sn	Estanho
Fe	Ferro
P	Fósforo
HC	Hexagonal compacta
NbH	Hidreto de Nióbio
HDH	Hidrogenação-desidrogenação
H	Hidrogênio
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IFMG	Instituto Federal de Minas Gerais

LMC ²	Laboratório de Materiais de Construção Civil
LTM	Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia
MP	Metalurgia do Pó
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Z	Número atômico
O	Oxigênio
REDEMAT	Rede Temática em Engenharia de Materiais
Si	Silício
W	Tungstênio
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 METALURGIA DO PÓ.....	18
3.1.1 Compactação	19
3.1.2 Sinterização	20
3.1.3 Prensagem a Quente	21
3.2 FERRO	21
3.2.1 Propriedades Físicas do Ferro	22
3.2.2 Propriedades Mecânicas do Ferro	23
3.3 COBRE.....	25
3.3.1 Propriedades Físicas do Cobre	26
3.3.2 Propriedades Mecânicas do Cobre	26
3.4 NIÓBIO	27
3.4.1 Propriedades Físicas do Nióbio.....	28
3.4.2 Propriedades Mecânicas do Nióbio.....	28
3.4.3 Interação com o Hidrogênio	31
3.4.4 Sistema Fe-Nb	32
3.5 HIDROGÊNIO.....	33
3.5.1 Propriedades do Hidrogênio.....	33
3.5.2 Hidretos Metálicos	34
3.5.3 Hidreto de Nióbio	35
3.6 MATRIZES METÁLICAS POR PRENSAGEM A QUENTE	37
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.2 PRENSAGEM A QUENTE	44
4.3 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA	45

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
4.5 GRANULÔMETRO A <i>LASER</i>	45
4.6 DENSIDADE	46
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	47
4.8 ENSAIO DE FLEXÃO	47
4.9 POROSIDADE E ÁREA MÉDIA DAS PARTÍCULAS	48
4.10 DUREZA <i>VICKERS</i>	49
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	50
5.1.1 Granulômetro a <i>Laser</i>	50
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES METÁLICAS.....	56
5.2.1 Difração de Raios X.....	56
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	62
5.2.3 Densidade	65
5.2.4 Porosidade	68
5.2.5 Área Média das Partículas.....	70
5.2.6 Dureza <i>Vickers</i>	76
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	83
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
APÊNDICE.....	95
APÊNDICE A – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	95
APÊNDICE B – METALOGRAFIA QUANTITATIVA: ÁREA DE PARTÍCULA DE FERRO	98
APÊNDICE C – METALOGRAFIA QUANTITATIVA: ÁREA DE PARTÍCULA DE NÍÓBIO	101
APÊNDICE D – METALOGRAFIA QUANTITATIVA: POROSIDADE	104
ANEXO	107
ANEXO A – PRINCIPAIS MORFOLOGIAS DOS PÓS	107

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó (MP) permite a produção em série de peças dentro de rígidas especificações dimensionais e com características físicas e estruturais difíceis de serem obtidas por técnicas metalúrgicas convencionais (CHIAVERINI, 2001). Por aliar a capacidade de acelerar o processo de manufatura à redução de quantidade de resíduo metálico produzido, a MP apresenta um grande potencial como método de fabricação (SHARMA *et al.*, 2016).

Essa técnica compreende duas etapas essenciais: a compactação, que molda a peça no formato desejado e a sinterização, que assegura a sua resistência mecânica (UPADHYAYA, 2009). Quando ambas as etapas são realizadas de forma concomitante, o processo recebe o nome de prensagem a quente. A aplicação simultânea de temperatura e pressão ativa os mecanismos de difusão e geralmente apresenta como objetivo a densificação total da peça (JAMES, 2015; DANNINGER *et al.*, 2017).

Dentre os produtos gerados pela metalurgia do pó, se encontram as ferramentas diamantadas, aplicadas no corte de rochas ornamentais, concreto, asfalto, entre outros. Para que se alcance uma maior eficiência de produção ao menor custo, as condições de uso e propriedades da ferramenta devem ser analisadas, para que a composição da peça esteja de acordo com o que se deseja (ROMAŃSKI, 2010).

A partir da escolha dos pós e a mistura adequada entre eles, é possível alcançar propriedades físicas e mecânicas específicas para as ferramentas de corte diamantadas. Tais ferramentas são classificadas como materiais compósitos, sendo a matriz de natureza metálica e a fase reforço as partículas de diamante (OLIVEIRA, 2010).

Estudos mostram que a temperatura de sinterização para a fabricação de matrizes metálicas por prensagem a quente influencia as propriedades físicas e mecânicas do material. O aumento da temperatura pode favorecer a maior densificação do material e, conseqüentemente, a menor incidência de poros. Como resultado, a matriz metálica pode apresentar melhoria das suas propriedades mecânicas, a exemplo do aumento da dureza (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A correta interpretação das características microestruturais dos produtos da MP é um desafio, a exemplo da determinação da porosidade do sinterizado (LEITE *et al.*, 2011). Ao mesmo tempo, para uma melhor compreensão do comportamento de um material, é fundamental estabelecer relações entre sua microestrutura e suas propriedades (GRAÇA *et al.*, 2019).

O uso de programas de tratamento de imagens, tais como *ImageJ* e *Quantikov*, permite quantificar as correlações entre microestrutura, processamento e propriedades (MARCOMINI; SOUZA, 2011). A visualização e identificação de elementos como poros, grãos, fases e outros, possibilitam uma análise mais completa da natureza do material (GRAÇA *et al.*, 2019).

Para auxiliar no entendimento das propriedades físicas e mecânicas da matriz é importante entender a forma como os elementos químicos presentes no material podem interagir entre si. O elemento cobre quando combinado com o ferro forma uma fase líquida transiente para temperaturas de sinterização convencionais. Essa interação provoca endurecimento por solução sólida ou por precipitação, quando envolve altos teores de cobre (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Dois diagramas de fases importantes para a presente pesquisa são dos sistemas Fe-Nb e Nb-H. Embora exista grande interesse da ciência pelo sistema Fe-Nb, a literatura ainda apresenta discrepâncias quanto às fases formadas, principalmente em relação aos intervalos de fusão e de homogeneidade das fases intermetálicas. Estudos recentes indicam a existência de apenas duas fases intermetálicas: Fe₂Nb (hexagonal) e Fe₇Nb₆ (trigonal) (CHU *et al.*, 2018; SVEC *et al.*, 2020).

O diagrama Nb-H é bastante complexo para temperaturas abaixo de 0 °C e apresenta ambiguidade nas composições das fases NbH. Assim, estudos mais aprofundados são necessários para confirmar a estabilidade estrutural de várias dessas fases (LONG; GONG, 2014).

Impurezas não metálicas, como hidrogênio, apresentam alta solubilidade no nióbio a temperaturas elevadas e com este formam compostos altamente estáveis. Pequenas quantidades de impurezas intersticiais já resultam em aumento na dureza e diminuição da ductilidade à temperatura ambiente (GRILL; GNADENBERGER, 2006; SINGH *et al.*, 2016).

A reação entre o hidrogênio com metais de transição é responsável por formar os hidretos metálicos (ou hidretos intersticiais). A molécula de hidrogênio é primeiramente dissociada na superfície do sólido e então seus átomos se difundem nos interstícios da rede cristalina do metal (ZUMDAHL; ZUMDAHL, 2014; BARTHELEMY *et al.*, 2016). Assim, estes compostos possuem uma capacidade única de absorver hidrogênio e liberá-lo posteriormente na forma de gás (NIAZ *et al.*, 2015).

Os hidretos de nióbio apresentam propriedades físicas e estruturais que dependem fortemente do seu conteúdo de hidrogênio, principalmente quanto ao comportamento dúctil/frágil das várias fases de NbH. De modo geral, a fragilização por hidrogênio é a principal limitação desses materiais. Entretanto, a composição crítica de hidrogênio para induzir a fragilização das fases de NbH ainda é desconhecida e o mecanismo fundamental de fragilização por hidrogênio necessita de maior investigação (LONG; GONG, 2014; SASAHARA *et al.*, 2019).

Nesta pesquisa foi estudada a matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente sob diferentes temperaturas de sinterização (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C), seguido pela metalografia quantitativa e a busca pelas correlações com suas propriedades físicas e mecânicas.

A proposta do estudo em questão foi uma continuidade do trabalho de Martins (2017), sendo um seguimento da linha de pesquisa de pós-doutorado desenvolvida pela Dr^a. Hellen Cristine Prata de Oliveira (REDEMAT/UFOP).

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Correlacionar as propriedades físicas e mecânicas, utilizando a técnica metalográfica para análise da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida pelo processo de prensagem a quente em diferentes temperaturas de sinterização.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar os pós metálicos de Fe, Cu, NbH quanto à sua morfologia e microestrutura.
- b) Analisar a microestrutura e a morfologia das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizadas por prensagem a quente em função das temperaturas de sinterização (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C).
- c) Determinar a porosidade e a área média de partícula da matriz metálica 25%Cu-50%Fe-25%NbH utilizando a metalografia quantitativa.
- d) Verificar os comportamentos físicos e mecânicos da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH em função das mudanças de temperatura durante a sinterização (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C).

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica compreende, inicialmente, noções a respeito da metalurgia do pó e as suas principais etapas de produção. De modo especial é apresentada a prensagem a quente, processo utilizado para a fabricação da matriz metálica analisada nesta pesquisa. Nos quatro próximos subtópicos, 3.2 a 3.5, faz-se um levantamento de informações sobre os elementos químicos que compõem a matriz metálica pesquisada: 25%Fe-50%Cu-25%NbH. Nesses subtópicos são enfatizadas as propriedades físicas e mecânicas desses elementos, além da forma como interagem entre si. No subtópico seguinte, 3.6, são abordadas pesquisas sobre matrizes metálicas obtidas por prensagem a quente que apresentam certa similaridade com a matriz em estudo.

3.1 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó permite a produção em série de peças dentro de rígidas especificações dimensionais e com características físicas e estruturais difíceis de serem obtidas por processos metalúrgicos convencionais. Por outro lado, para que o processo se torne comercialmente viável, há uma quantidade mínima de peças a serem produzidas dentro de uma limitação dimensional, relacionada ao tamanho das prensas de compactação utilizadas (CHIAVERINI, 2001).

Por aliar a capacidade de acelerar o processo de produção à redução da quantidade de resíduo metálico produzido, a metalurgia do pó apresenta um grande potencial como processo produtivo. Entretanto, o sucesso da comercialização de produtos fabricados por metalurgia do pó ainda hoje é limitado, apesar de décadas de pesquisa (SHARMA *et al.*, 2016).

Os produtos da metalurgia do pó incluem peças que não podem ser ou dificilmente são produzidas por outros processos metalúrgicos, como é o caso de metais refratários e metais duros e peças que até podem ser produzidas por outros processos, mas que na metalurgia do pó apresentam uma produção mais eficiente e econômica (CHIAVERINI, 2001). Exemplos destes produtos são: peças estruturais ou mecânicas, componentes magnéticos e materiais compósitos. Os produtos da metalurgia do pó podem ser porosos e essa característica deve ser levada em consideração durante os processos de acabamento e aplicação (JAMES, 2015).

No caso dos compósitos, estudos apontam que a menor porosidade permite alcançar um maior desempenho mecânico na medida em que a energia interfacial é minimizada e há maior

molhamento entre as partículas de reforço e a matriz. Comparada aos processos convencionais, a metalurgia do pó permite obter uma distribuição mais homogênea e uniforme das partículas de reforço ao longo da matriz e resultar em valores superiores de resistência e de dureza do compósito. Dessa forma, a fabricação de compósitos por meio da metalurgia do pó tem se mostrado revolucionária tanto do ponto de vista da pesquisa quanto da indústria devido às propriedades mecânicas elevadas alcançadas por essa técnica a um custo razoável (MECHNIK *et al.*, 2018).

A correta interpretação das características das microestruturas presentes nos produtos da metalurgia do pó é um desafio, a exemplo da determinação da porosidade do material. Forma, tamanho, distribuição e tipo de poro (aberto ou fechado) são características fundamentais a serem analisadas. Os poros são formados pelo rearranjo das partículas do material e se encontram tanto na superfície quanto no interior do material. Para uma avaliação apurada da microestrutura do material, é essencial a exata representação da estrutura dos poros. O preenchimento dos poros do material com impurezas ou com o próprio material e a seletividade e a reatividade ao ataque metalográfico são obstáculos comuns enfrentados durante a caracterização da fração de poros (LEITE *et al.*, 2011).

Com base nas vantagens oferecidas pela metalurgia do pó e pelo perfil promissor desse método de produção, o presente trabalho propõe a caracterização de uma matriz metálica fabricada por esta técnica. Com essa finalidade, será realizado um estudo sobre as propriedades físicas e mecânicas desse material. Além disso, também será feita uma análise cautelosa sobre a sua porosidade, tendo em vista a importância desta característica para a correta avaliação das amostras, como aborda Leite *et al.* (2011) em seu trabalho.

Os subtópicos, a seguir, abrangem as principais etapas para a produção de materiais por metalurgia do pó: compactação e sinterização. De modo particular será apresentado também o processo de prensagem a quente, técnica utilizada para a produção da matriz metálica analisada na presente pesquisa.

3.1.1 Compactação

Duas etapas essenciais da metalurgia do pó são a compactação, que molda a peça no formato desejado e a sinterização que assegura a sua resistência mecânica.

A compactação tem como objetivo fornecer o compactado verde, ou seja, os pós são moldados nas dimensões finais do produto. A forma do material é calculada considerando quaisquer alterações que possam ocorrer durante o processo seguinte de sinterização. Outra finalidade desta etapa é atribuir o valor e tipo de porosidade desejadas para a peça.

Na etapa de compactação, como o próprio nome sugere, os pós recebem a aplicação de uma pressão responsável por compactar a peça nas dimensões finais desejadas. Em geral, o tipo de pressão aplicada, a velocidade e a temperatura de compactação representam as principais variáveis desse processo (UPADHYAYA, 2009).

Embora o material apresente o formato final desejado, a sua resistência mecânica é adequada apenas para o seu manuseio durante o processo produtivo. Para que a peça adquira as propriedades mecânicas necessárias para a sua aplicação, faz-se necessária a etapa de sinterização, abordada no tópico a seguir.

3.1.2 Sinterização

A sinterização, etapa presente na produção de peças por metalurgia do pó, promove a união de partículas em uma estrutura coerente, predominantemente sólida, por meio de transporte de massa em escala atômica. Como consequência dessas ligações, espera-se um aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema (GERMAN, 2014). O estudo da sinterização fundamenta-se na relação entre o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, homogeneidade da estrutura, etc.) e as características dos pós utilizados (tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas) (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Existem diferentes processos de sinterização: por fase sólida, por fase líquida e sinterização reativa. O processo por fase sólida ocorre quando o elemento presente no sistema não atinge seu ponto de fusão. Neste processo, a resistência mecânica é um objetivo importante, mas a densificação da peça não é fundamental (UPADHYAYA, 2009).

Por sua vez, na sinterização por fase líquida um elemento atinge o seu ponto de fusão, promovendo a presença da fase líquida durante a sinterização. Diante disso, o pó utilizado é composto por mais de um componente, sendo um desses elementos de menor ponto de fusão em relação aos demais (GOMES, 1993). A presença de metais com inferior ponto de fusão auxiliam na densificação dos materiais pela atuação dos mecanismos de sinterização por fase líquida (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O processo de sinterização reativa envolve uma reação exotérmica, proveniente de uma mistura de pós que reage durante o seu aquecimento. Normalmente, a reação é difícil de ser controlada e produz um composto poroso, como no caso da presença de hidretos. O calor é necessário para iniciar a reação, porém uma vez iniciada, a reação se propaga por si só (GERMAN, 2014; SONG *et al.*, 2017).

3.1.3 Prensagem a Quente

A prensagem a quente pode ser entendida como um processo da metalurgia do pó que engloba de forma concomitante as duas etapas descritas anteriormente: compactação e sinterização. A aplicação simultânea de temperatura e pressão ativa os mecanismos de difusão e de deformação plástica que serão dependentes do tempo (DANNINGER *et al.*, 2017)

Na prensagem a quente, o pó é compactado uniaxialmente a alta temperatura, acima da temperatura de recristalização (THUMMLER; OBERACKER, 1993). Comparada à compactação de matriz rígida, esse processo requer maior tempo de ciclo e geralmente apresenta como objetivo a densificação total da peça (JAMES, 2015).

Por atingir um nível de densidade elevado, pode-se dizer que a prensagem a quente origina um produto com porosidade interna mínima (KONSTANTY, 2005). Visando a alta densificação do material, a matriz metálica Fe-Cu-NbH, analisada na presente pesquisa, foi produzida pelo processo de prensagem a quente.

Para caracterização dessa matriz, será realizada uma avaliação acerca das suas propriedades. Para embasar essas análises, os tópicos a seguir propõem reunir informações sobre os elementos químicos que compõem essa matriz (ferro, cobre, nióbio e hidrogênio). Assim, serão abordadas as propriedades físicas e mecânicas dos elementos, além das interações que ocorrem entre si.

3.2 Ferro

O ferro e o aço sinterizados são os materiais da metalurgia do pó que mais desenvolveram e apresentaram maiores avanços tecnológicos desde que a técnica foi instituída. Ao longo dos anos, produtos com propriedades mecânicas cada vez melhores e com maiores níveis de densificação foram surgindo, graças aos novos tipos de pós e técnicas de compactação desenvolvidos. Esses fatores permitiram que as peças de ferro e de aço sinterizadas competissem, em relação às propriedades, com as peças que são obtidas pelos métodos

metalúrgicos tradicionais (CHIAVERINI, 2001). O termo ferro sinterizado é utilizado para designar os produtos que não contêm carbono e nenhum elemento de liga em sua composição (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

3.2.1 Propriedades Físicas do Ferro

Em acordo com a tabela periódica, o ferro (Fe) se classifica como um metal de transição porque a sua distribuição eletrônica não possui o orbital “d” mais energético totalmente preenchido. Os metais de transição apresentam menores valores de condutividades térmica e elétrica, maior resistência mecânica e maior ponto de fusão quando comparados a metais de caráter metálico muito forte, como cobre, prata e ouro (PADILHA, 2000).

O ferro apresenta raio atômico igual a 0,124 nm e massa atômica igual a 55,85 u. A sua densidade é 7,87 g/cm³ em temperatura ambiente e o seu módulo de elasticidade é 215 GPa (PADILHA, 2000).

O ferro, assim como outros elementos, apresenta no estado sólido diferentes estruturas cristalinas. Este fenômeno, denominado alotropia, consiste em mudanças estruturais causadas por variações de temperatura e pressão (PADILHA, 2000).

À temperatura ambiente a forma estável do ferro puro é o Fe- α , que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). O fator de empacotamento dessa estrutura é 0,68. Ao atingir a temperatura de 912 °C o Fe passa a apresentar estrutura cúbica de face centrada (CFC) e é denominado Fe- γ . O fator de empacotamento dessa estrutura é 0,74. Ao ultrapassar 1394 °C, o ferro retoma a estrutura CCC e recebe o nome de Fe- δ , existindo até a temperatura de fusão (1538 °C). A diferença entre as estruturas CCC do Fe- α e do Fe- δ está no arranjo atômico na célula unitária (PADILHA, 2000; CALLISTER JR., 2002).

A energia de superfície do Fe- α é 2100 mJ/m² e a do Fe- γ é 2200 mJ/m². Na metalurgia do pó a quantidade de superfície por unidade de volume é alta e a energia de superfície desempenha um papel importante. Esta energia está relacionada a ligações rompidas na superfície, o que confere aos átomos da superfície um número de coordenação aproximadamente a metade do número de coordenação no interior do cristal (PADILHA, 2000).

A energia de contorno do Fe- α é 800 mJ/m² e a do Fe- γ é 790 mJ/m². Esta energia está associada a uma energia por unidade de área ou tensão superficial do contorno de grão, e é praticamente uma constante do material (PADILHA, 2000).

As estruturas cristalinas cúbicas de face centrada e de corpo centrado são representadas na Figura 3.1.

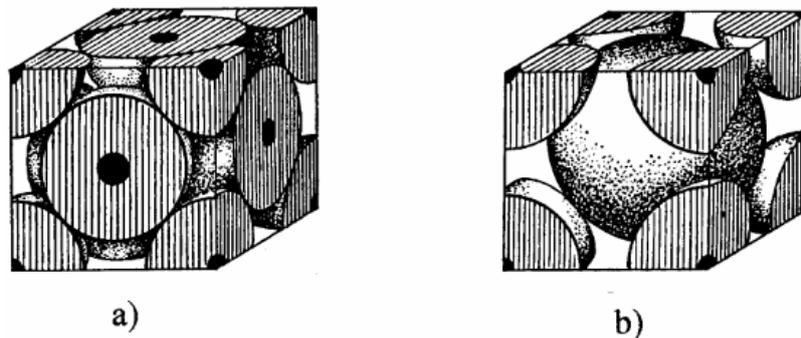


Figura 3.1 Células unitárias, admitindo os átomos como esferas rígidas: a) cúbica de face centrada e b) cúbica de corpo centrado (PADILHA, 2000).

3.2.2 Propriedades Mecânicas do Ferro

O aumento da resistência de peças de aço sinterizadas ocorre devido uma série de fatores: formação de ligas, aumento da densidade e otimização microestrutural (refino de grãos, arredondamento de poros, preenchimento de poros, tratamento térmico). Entretanto, de todos esses fatores, a formação de ligas continua sendo a principal influência sobre a resistência do material.

Dentre os mecanismos de endurecimento que podem ocorrer nestes casos, destacam-se:

- a) Endurecimento por solução sólida: Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Fe-P. O mecanismo fornece valores de resistência à tração entre 400 MPa a 500 MPa com, geralmente, alta alongação durante a fratura.
- b) Endurecimento por precipitação ou dispersão: Fe-Cu, Fe-Cu-Ni, Fe-Cr-Cu, Fe-Al₂O₃, aços microligados. Este mecanismo é raramente aplicado sozinho. Combinado com o endurecimento por solução sólida, tem-se alcançado valores de resistência de até 800 MPa (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Enfatizando as ligas Fe-Cu, o elemento cobre quando combinado com o ferro, forma uma fase líquida transiente para temperaturas de sinterização convencionais e provoca endurecimento por solução sólida. Para teores altos de cobre, ocorre o endurecimento por precipitação (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

O endurecimento por solução sólida consiste no aumento da resistência da liga devido a presença de átomos de soluto em uma rede cristalina de átomos solventes. A solução sólida pode ser do tipo substitucional, quando os átomos de soluto e de solvente apresentam tamanhos similares, ou intersticial, quando os átomos de soluto são muito menores que os de solvente e ocupam os interstícios da rede cristalina do metal.

O aumento da resistência de um material devido a uma segunda fase insolúvel dispersa na matriz recebe o nome de endurecimento por dispersão. Neste caso, a segunda fase apresenta uma baixa solubilidade na matriz independente da temperatura. Quando a segunda fase é insolúvel apenas em baixas temperaturas o mecanismo recebe o nome de endurecimento por precipitação. Neste segundo caso, a solubilidade da segunda fase aumenta com o aumento da temperatura (DIETER, 1981).

A adição de cobre, que origina os chamados aços ao cobre, aumenta a dureza e a resistência da peça sinterizada. Os aços ao cobre contêm entre 1,5% a 10,5% desse elemento. As peças produzidas com esse tipo de aço apresentam desde baixa a alta densidade, e sua resistência à tração pode variar entre 140 MPa a 550 MPa. Após tratamento térmico o limite de resistência à tração pode alcançar 690 MPa (CHIAVERINI, 2001).

Uma das vantagens da impregnação do ferro e do aço é diminuir a porosidade da peça. Quando esses são infiltrados com cobre, o teor desse elemento varia na faixa entre 8% a 25% (dependendo da densidade final desejada) e caracterizam-se por apresentarem elevada densidade e boa resistência ao choque. A porosidade residual da peça varia entre 4% a 8% e a resistência à tração desses materiais entre 445 MPa a 620 MPa, sem tratamento térmico. Com têmpera e revenido, a resistência à tração pode alcançar valores da ordem de 880 MPa (CHIAVERINI, 2001).

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades físicas e mecânicas do ferro.

Tabela 3.1 Propriedades físicas e mecânicas do ferro (Adaptado de PADILHA, 2000; CHIAVERINI, 2001).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa atômica	55,845	u
Número atômico	26	-
Raio atômico	0,124	nm
Estrutura cristalina	CCC (Fe- α) / CFC (Fe- γ) / CCC (Fe- δ)	-
Fator de empacotamento	0,68 (Fe- α) / 0,74 (Fe- γ)	-
Energia de superfície	2100 (Fe- α) / 2200 (Fe- γ)	mJ/m ²
Energia de contorno	800 (Fe- α) / 790 (Fe- γ)	mJ/m ²
Densidade	7,87	g/cm ³
Ponto de fusão	1535	°C
Ponto de ebulição	2750	°C
Módulo de elasticidade	215	GPa

3.3 Cobre

O cobre é um dos principais metais comercializados. Ele é amplamente utilizado devido às suas vantagens: altas condutividades elétrica e térmica, excelente resistência à corrosão e facilidade de fabricação (ASM, 1992; STAŠIC *et al.*, 2013).

O Chile destaca-se no cenário mundial como o maior produtor de cobre e também o país que retém a maior quantidade de reservas desse metal. No Brasil, a produção de cobre concentra-se principalmente no estado do Pará, seguido por Goiás e Bahia (ANDRADE *et al.*, 2001; DNPM, 2016).

A aplicação de metalurgia do pó para a fabricação de peças estruturais de cobre permite reduzir as operações de usinagem e os custos de produção, atingindo-se as propriedades especificadas. Peças de cobre com densificação quase total obtidas por meio da metalurgia do pó têm suas propriedades físicas e mecânicas similares às dos materiais de cobre fundido. O cobre e as ligas de cobre apresentam ainda baixa afinidade com o oxigênio, o que reduz as exigências de pureza da atmosfera de sinterização (DANNINGER *et al.*, 2017).

3.3.1 Propriedades Físicas do Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição ($Z=29$) que apresenta apenas um elétron de valência e, portanto, tem caráter metálico muito forte, o que lhe confere altos valores de condutividades elétrica e térmica. Seu raio atômico é 0,128 nm e o seu peso atômico é 63,54 u. A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). Portanto, apresenta fator de empacotamento atômico igual a 0,74 (PADILHA, 2000).

À temperatura ambiente o cobre apresenta densidade igual a 8,93 g/cm³ e energia de defeito de empilhamento igual a 62 mJ/m². A energia de superfície do cobre é 1750 mJ/m² e a energia de contorno é 530 mJ/m² (PADILHA, 2000).

A solubilidade máxima do Cu no Fe- α (CCC) é de 2,1%, enquanto no Fe- γ (CFC) é de 8,5 %. O tipo de solução sólida formada entre o ferro e o cobre é do tipo substitucional, ou seja, os átomos de soluto e de solvente têm tamanhos aproximados e o soluto não possui preferência acentuada por determinadas posições da rede (PADILHA, 2000).

3.3.2 Propriedades Mecânicas do Cobre

O cobre apresenta baixa resistência mecânica e à abrasão, portanto alta conformabilidade (SOUTO, 2017). O cobre, em sua forma mais pura, é um metal bastante macio que requer uma tensão de cisalhamento de apenas 3,9 MPa em planos cristalinos {111} para ocorrer o deslizamento (ASM, 1992).

Na forma pura, esse metal apresenta limite de elasticidade e resistência à fadiga relativamente baixos. A melhoria das propriedades mecânicas é alcançada por endurecimento por precipitação, por dispersão ou pela combinação destes dois mecanismos. As ligas endurecidas por precipitação apresentam maior resistência, enquanto mantêm boas características elétricas e térmicas à temperatura ambiente. Para este grupo de ligas, o tratamento térmico deve ser projetado para aprimorar as propriedades mecânicas e elétricas necessárias (STAŠIC *et al.*, 2013).

Propriedades físicas e mecânicas do cobre são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Propriedades físicas e mecânicas do cobre (Adaptado de PADILHA, 2000; SOUTO, 2017).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa atômica	63,546	u
Número atômico	29	-
Raio atômico	0,128	nm
Energia de defeito de empilhamento	62	mJ/m ²
Estrutura cristalina	CFC	-
Densidade	8,92	g/cm ³
Energia de superfície	1750	mJ/m ²
Energia de contorno	530	mJ/m ²
Ponto de fusão	1083	°C
Ponto de ebulição	2578	°C
Coefficiente de expansão térmica	16,6	ppm/°C
Condutividade térmica	403	W/(m°C)
Módulo de elasticidade	145	GPa

3.4 Nióbio

O nióbio apresenta alto ponto de fusão (2468 °C) e na tabela periódica se encontra no grupo VA, junto com o vanádio e o tântalo. Devido às propriedades exclusivas do material e aos campos de aplicação limitados, esses materiais também são conhecidos como metais especiais ou metais refratários. Essas características específicas do material exigem ainda cuidados especiais durante o seu processamento e são a razão devido a qual se levou um longo tempo desde a sua descoberta até as aplicações técnicas atuais (GRILL; GNADENBERGER, 2006).

O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio e é também o maior produtor mundial, representando mais de 90% do total mundial (DNPM, 2016). Por essa razão, o estudo das características e de novas aplicações do nióbio têm importância estratégica para o Brasil (LEITE *et al.*, 2011). A maior parte do nióbio é usada como adição aos aços de baixa liga, seguido pelas superligas à base de níquel e aços resistentes ao calor. Uma baixa porcentagem destina-se ao uso do nióbio puro e ligas de nióbio (AGGARWAL *et al.*, 2007). Em diversas aplicações, o nióbio pode ser substituído especialmente pelo vanádio, tântalo, tungstênio e molibdênio (DNPM, 2016).

3.4.1 Propriedades Físicas do Nióbio

O nióbio é o metal refratário de menor densidade ($8,57 \text{ g/cm}^3$) (AGGARWAL *et al.*, 2007). Ele apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e, portanto, fator de empacotamento 0,68. Possui energia de defeito de empilhamento igual a 537 mJ/m^2 (PADILHA, 2000).

Segundo a tabela periódica, o nióbio se classifica como metal de transição de número atômico 41. O seu raio atômico é $0,146 \text{ nm}$ e o seu peso atômico é $92,91 \text{ u}$. A solução sólida formada entre o ferro e o nióbio é do tipo substitucional (PADILHA, 2000).

Algumas das propriedades físicas do nióbio são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades físicas do nióbio (Adaptado de SOUTO, 2017).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa atômica	92,906	u
Número atômico	41	-
Raio atômico	0,146	nm
Energia de defeito de empilhamento	537	mJ/m^2
Estrutura cristalina	CCC	-
Densidade	8,57	g/cm^3
Ponto de fusão	2468	$^{\circ}\text{C}$
Ponto de ebulição	4927	$^{\circ}\text{C}$
Coefficiente de expansão térmica	$0,73 \times 10^{-5}$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
Calor específico	265	$\text{J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$
Condutividade térmica	53,7	$\text{W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$

3.4.2 Propriedades Mecânicas do Nióbio

As propriedades mecânicas do nióbio são fortemente influenciadas pela pureza do metal, de modo particular pela presença de impurezas intersticiais e pelo histórico de processamento, por exemplo pelo grau de deformação (GRILL; GNADENBERGER, 2006).

O nióbio apresenta propriedades interessantes, como alto ponto de fusão, temperatura de transição dúctil-frágil muito baixa e um módulo de elasticidade de moderado a alto. Ele pode ser facilmente deformado à temperatura ambiente, podendo ser aplicadas tensões elevadas sem o uso de recozimento intermediário (SANDIM; PADILHA, 2001).

Impurezas não metálicas, como hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio, apresentam alta solubilidade no nióbio a temperaturas elevadas e com este formam compostos altamente estáveis. Pequenas quantidades de impurezas intersticiais já resultam em aumento na dureza e diminuição da ductilidade à temperatura ambiente (GRILL; GNADENBERGER, 2006; SINGH *et al.*, 2016).

A influência de elementos intersticiais, tais como nitrogênio (N), oxigênio (O) e hidrogênio (H), sobre duas das propriedades mecânicas do nióbio é representada na Figura 3.2. Os gráficos mostram o aumento da temperatura de transição dúctil/frágil e da dureza do nióbio em função do maior teor de impureza presente no metal.

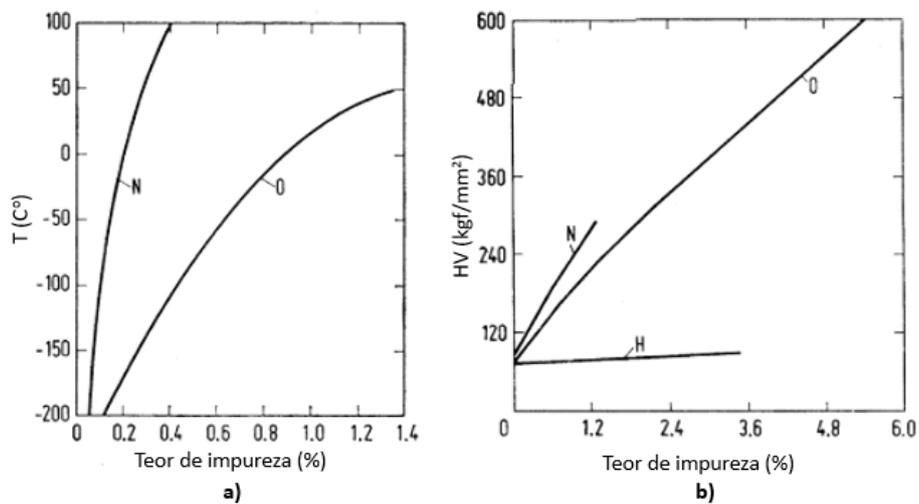


Figura 3.2 Influência dos elementos intersticiais: a) na temperatura de transição dúctil/frágil e b) na dureza do nióbio (Adaptado de GRILL; GNADENBERGER, 2006).

Outras propriedades mecânicas também são fortemente influenciadas pelas impurezas intersticiais. Um pequeno aumento do teor de oxigênio resulta em uma piora na trabalhabilidade e na capacidade de solda do nióbio. A temperatura de transição dúctil/frágil do nióbio, que se encontra próxima a - 200 °C sofre um grande aumento com pequenos teores de nitrogênio e oxigênio, o que diminui a sua capacidade de conformação. Dessa forma, para se evitar a fragilização é essencial que as operações de tratamento térmico do nióbio sejam feitas sob vácuo (GRILL; GNADENBERGER, 2006).

Com o aumento do grau de deformação, o limite de resistência à tração e a dureza do nióbio aumentam. Aplicando-se altos graus de deformação, parte da sua ductilidade é perdida e o

alongamento de tração é reduzido para 10%, mas nenhuma fragilização acontece. O encruamento pode ser eliminado por recozimento para alívio de tensões a 1100 °C – 1300 °C. O crescimento de grão acontece por recristalização primária ou secundária, a depender dos parâmetros de processamento (GRILL; GNADENBERGER, 2006).

A influência do grau de deformação sobre as propriedades mecânicas do nióbio é apresentada na Figura 3.3. O gráfico mostra que a maior deformação do nióbio resulta no aumento da dureza *Vickers* (Hv) e da resistência à tração (σ) enquanto diminui o alongamento (δ) do material.

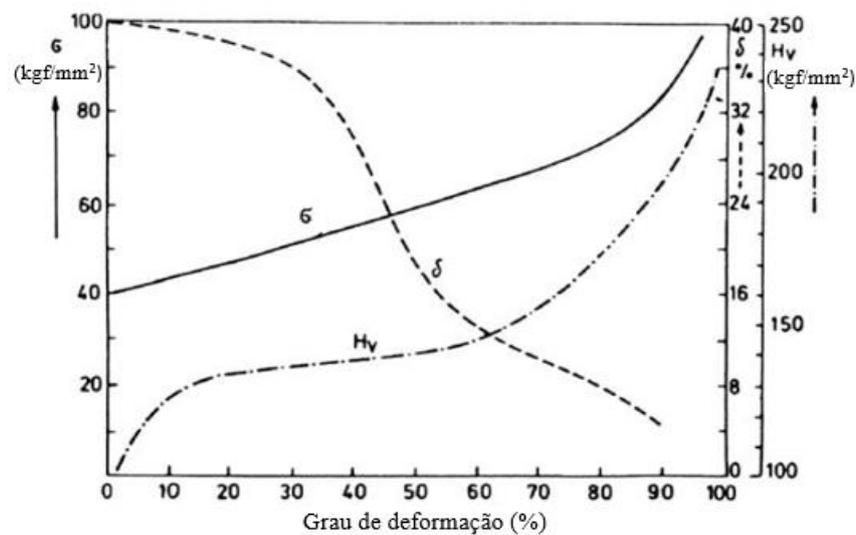


Figura 3.3 Propriedades mecânicas do nióbio em função do grau de deformação (Adaptado de GRILL; GNADENBERGER, 2006).

Algumas propriedades mecânicas do nióbio são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Propriedades mecânicas do nióbio (Adaptado de GRILL; GNADENBERGER, 2006).

Propriedade	Valor	Unidade
Dureza HV10 recozimento/trabalho a frio	60-110/110-180	kgf/mm ²
Limite de resistência à tração recozimento/trabalho a frio	250-350/350-500	MPa
Elongação recozimento/trabalho a frio	25-40/5-25	%
Módulo de elasticidade	104	GPa
Temperatura de recristalização	900-1527	°C

3.4.3 Interação com o Hidrogênio

Pós metálicos refratários como nióbio, tântalo e suas ligas podem ser obtidos pelo processo denominado hidrogenação-desidrogenação (HDH). Durante este processo, hidretos frágeis serão formados a partir da dissolução do hidrogênio nos sítios intersticiais da estrutura metálica CCC, responsável pela fragilização do metal (GABRIEL *et al.*, 2012).

Entre os elementos do grupo 5 A, o nióbio é o que apresenta maior permeabilidade ao hidrogênio, mas apresenta baixa resistência à fragilização pelo hidrogênio (KOMIYA *et al.*, 2005). O hidrogênio forma com o nióbio um “pseudo-hidreto”. A quantidade total de hidrogênio absorvido diminui com o aumento da temperatura, devido à natureza exotérmica da formação do hidreto, processo denominado oclusão exotérmica. Nestes casos, as condições de equilíbrio do sistema metal-hidrogênio pode ser representada pelo diagrama de fases análogo ao utilizado para representar sistemas normais de ligas metálicas (COTTERILL, 1961).

A Figura 3.4 representa o diagrama de fases H-Nb. Os átomos intersticiais de hidrogênio provocam uma expansão da rede do nióbio, que é proporcional à concentração de hidrogênio (ZABEL *et al.*, 1975).

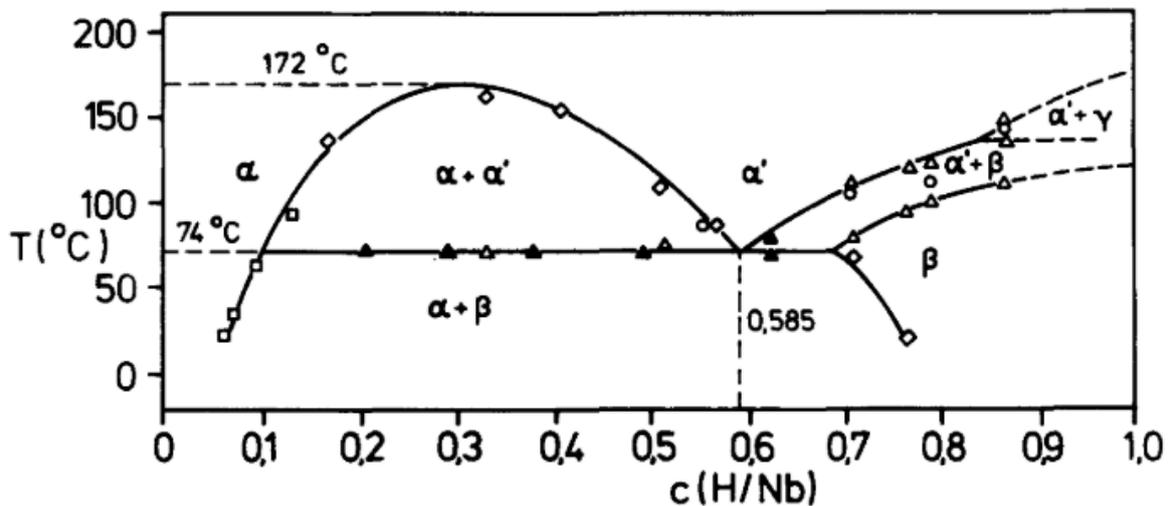


Figura 3.4 Diagrama de fases H-Nb, com concentração em fração atômica (ZABEL *et al.*, 1975).

No processo HDH, o material é reduzido para a forma de pó a partir da moagem mecânica e, em seguida, sofre desidrogenação por aquecimento sob vácuo para obter o pó metálico

correspondente. A grande vantagem do processo HDH deve-se ao baixo custo comparado a outras técnicas, como atomização ou eletrólise em sais fundidos (GABRIEL *et al.*, 2012).

3.4.4 Sistema Fe-Nb

Os sistemas Fe-Nb apresentam particular interesse entre os pesquisadores devido à ampla gama de aplicações na indústria. A presença do Nb na matriz de Fe limita a formação de grãos de Fe- α à escala nanométrica. Além disso, melhora as propriedades mecânicas do material por meio da formação de solução sólida e/ou endurecimento por precipitação (SVEC *et al.*, 2020).

A Figura 3.5 apresenta o diagrama de fase do sistema binário Fe-Nb.

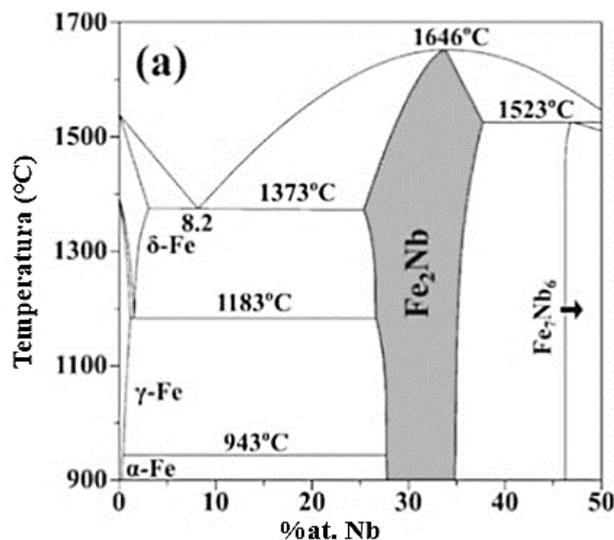


Figura 3.5 Diagrama de fase do sistema binário Fe-Nb (Adaptado de ZHANG, SHEN, 2019).

Embora exista grande interesse da ciência pelo sistema Fe-Nb, a literatura ainda apresenta discrepâncias quanto às fases formadas, principalmente em relação aos intervalos de fusão e de homogeneidade das fases intermetálicas. Estudos recentes indicam a existência de apenas duas fases intermetálicas: Fe₂Nb (hexagonal) e Fe₇Nb₆ (trigonal) (CHU *et al.*, 2018; SVEC *et al.*, 2020). Outros trabalhos ainda apontam que Fe₂Nb pode se apresentar tanto na forma cúbica com denominação C15 quanto como hexagonal C14, dependendo do teor de Nb existente (CHANG *et al.*, 2019).

Fe₂Nb se enquadra como um tipo de fase Laves (ZHANG; SHEN, 2019). Estas constituem a maior classe de fases intermetálicas e são reconhecidas por apresentarem alta resistência até temperaturas acima de 1000 °C, apesar de serem frágeis à temperatura ambiente. O

comportamento mecânico e o mecanismo de deformação dessas fases ainda são pouco conhecidos, embora se saiba que diferem bastante dos metais puros (ŠLAPÁKOVÁ *et al.*, 2020).

A fase Fe₇Nb₆, por sua vez, é formada pela reação peritética entre as fases *Liquidus* e Fe₂Nb. A fase *Liquidus* é responsável pela reação eutética, originando Fe-δ e Fe₂Nb (VOß *et al.*, 2010).

3.5 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento de maior abundância no universo. A palavra hidrogênio vem do grego e significa “produtor de água” (*hydro*, água; *gennao*, produzir), pelo fato do hidrogênio produzir água quando oxidado ao ar (BROWN *et al.*, 2005).

3.5.1 Propriedades do Hidrogênio

A configuração eletrônica do hidrogênio é $1s^1$ e embora ele esteja acima do lítio na tabela periódica, ele é o único elemento que não faz parte de nenhuma família. O hidrogênio é um elemento não metálico de número atômico 1, que apresenta raio atômico igual a 0,037 nm e energia de ionização igual a 1312 kJ/mol (BROWN *et al.*, 2005; ZUMDAHL; ZUMDAHL, 2014).

Em algumas tabelas periódicas, o hidrogênio aparece acima dos halogênios porque o átomo de hidrogênio pode receber um elétron para formar o íon hidreto, H⁻, que apresenta a mesma configuração eletrônica do hélio. No entanto, a afinidade eletrônica do hidrogênio (- 73 kJ/mol) é considerada pequena comparada a dos halogênios (BROWN *et al.*, 2005).

Sob condições usuais de temperatura e pressão, o hidrogênio elementar é um gás inodoro, incolor e sem sabor composto de moléculas de H₂. A molécula diatômica é comumente chamada de hidrogênio molecular ou simplesmente hidrogênio. Devido ao seu caráter apolar e baixa massa molar, as forças atrativas entre as moléculas são extremamente fracas, o que resulta em ponto de fusão (- 259 °C) e ponto de ebulição (- 253 °C) muito baixos. O gás hidrogênio é altamente inflamável, misturas de ar contendo 18% a 60% de hidrogênio por volume são explosivas (BROWN *et al.*, 2005; ZUMDAHL; ZUMDAHL, 2014).

A energia de ligação H-H é alta (436,0 kJ/mol), ou seja, o hidrogênio molecular apresenta ligação forte, o que diminui a velocidade das reações de H₂ à temperatura ambiente. Porém, a

molécula é facilmente ativada por calor, irradiação ou catálise. Como resultado dessa ativação, o H_2 reage rápida e exotermicamente com diversas substâncias, sendo alguns exemplos: H-Br (366,1 kJ/mol), H-F (563,2 kJ/mol), H-I (298,7 kJ/mol) e H-Cl (431,8 kJ/mol) (BROWN *et al.*, 2005; ZUMDAHL; ZUMDAHL, 2014).

3.5.2 Hidretos Metálicos

Entre os casos de reação do hidrogênio com outras substâncias, destaca-se a formação de hidretos. Estes são formados quando o hidrogênio é absorvido reversivelmente por compostos sólidos sob condições de temperatura e pressão, formando compostos binários. Os hidretos se dividem em três classes, a depender da ligação química formada: a) iônicos; b) covalentes e c) metálicos.

Os hidretos metálicos (ou hidretos intersticiais) são formados a partir da reação do hidrogênio com metais de transição. A molécula de hidrogênio é primeiramente dissociada na superfície do sólido e então seus átomos se difundem nos interstícios da rede cristalina do metal (Figura 3.5) (ZUMDAHL; ZUMDAHL, 2014; BARTHELEMY *et al.*, 2016).

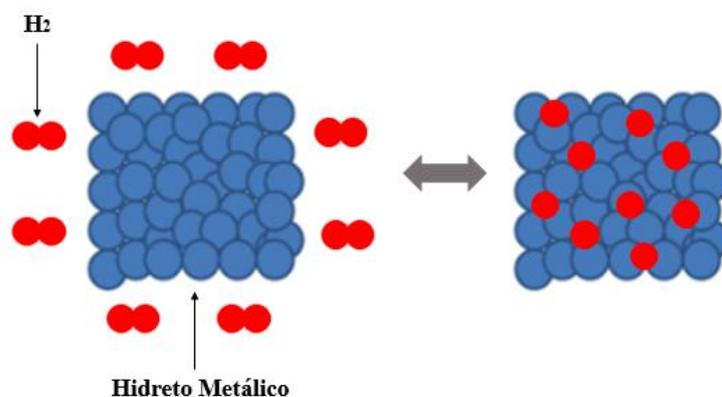


Figura 3.6 Representação esquemática do armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos (Adaptado de NIAZ *et al.*, 2015).

Assim, estes compostos possuem uma capacidade única de absorver hidrogênio e liberá-lo posteriormente na forma de gás. Os hidretos metálicos possibilitam o armazenamento de hidrogênio de 5% a 7% em peso, mas somente quando aquecidos a temperaturas de 2500 °C ou superiores. Como a ligação do hidrogênio no hidreto é forte, são necessárias temperaturas em torno de 120 °C a 200 °C para que esse hidrogênio seja liberado. Os hidretos escolhidos para

aplicações de armazenamento de hidrogênio devem apresentar baixa reatividade e alta capacidade de armazenamento (NIAZ *et al.*, 2015).

Os hidretos metálicos geralmente apresentam propriedades metálicas, como alta condutividade térmica e resistividade elétrica, brilho, dureza e algumas propriedades mecânicas vantajosas. Entretanto, ao contrário dos metais, normalmente os hidretos metálicos manifestam comportamento frágil (MUELLER *et al.*, 1968).

Como abordado neste tópico, os hidretos metálicos são formados a partir da reação do hidrogênio com diferentes metais e apresentam características únicas, como o armazenamento de H. O item a seguir apresenta o hidreto de nióbio, presente na matriz em estudo.

3.5.3 Hidreto de Nióbio

A Figura 3.7 apresenta o diagrama de fases do sistema Nb-H.

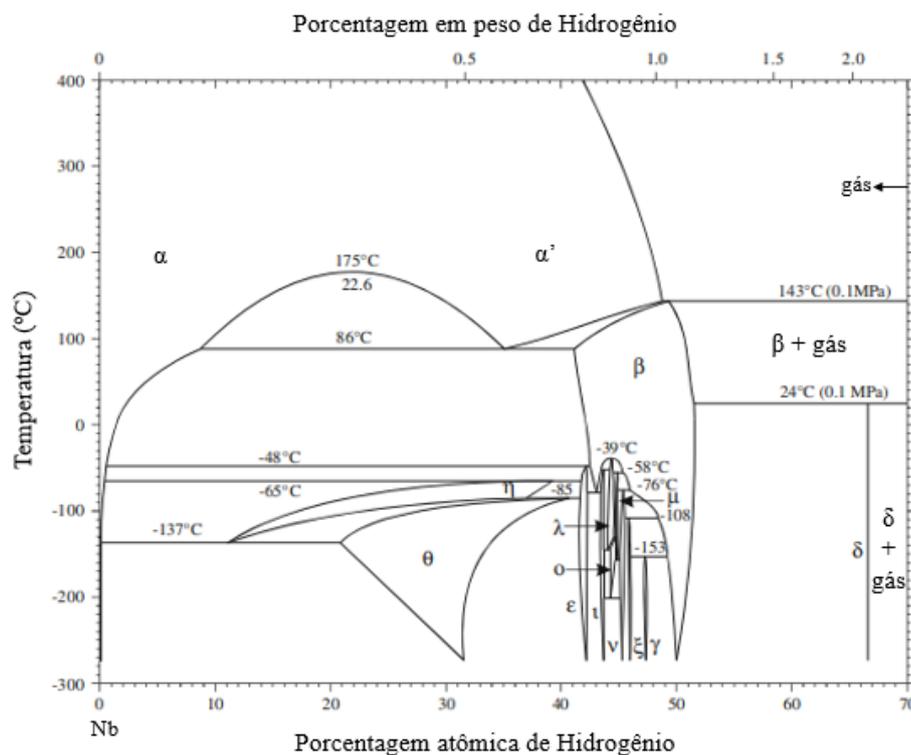


Figura 3.7 Diagrama de fases do sistema Nb-H (Adaptado de OKAMOTO, 2013).

Os hidretos de nióbio apresentam propriedades físicas e estruturais que dependem fortemente do seu conteúdo de hidrogênio, principalmente quanto ao comportamento dúctil/frágil das várias fases de NbH. De modo geral, a fragilização por hidrogênio é a principal limitação desses materiais. Entretanto, a composição crítica de hidrogênio para induzir a fragilização das fases

de NbH ainda é desconhecida e o mecanismo fundamental de fragilização por hidrogênio necessita de maior investigação (LONG; GONG, 2014; SASAHARA *et al.*, 2019).

O hidrogênio pode promover mudanças consideráveis na estrutura e estabilidade do Nb. A interação entre hidrogênio e Nb com várias estruturas (CCC, HC, CFC) deveria ser profundamente compreendida, a fim de prever e controlar as propriedades de várias fases NbH. Entretanto, o diagrama Nb-H é bastante complexo para temperaturas abaixo de 0 °C e apresenta ambiguidade nas composições das fases NbH. Assim, estudos mais aprofundados são necessários para confirmar a estabilidade estrutural de várias dessas fases (LONG; GONG, 2014).

Acima da temperatura ambiente o sistema binário em questão apresenta as seguintes fases sólidas: α , α' , β e δ . As fases α e α' são soluções com baixo teor de hidrogênio (0-24 %at. H) e alto teor de hidrogênio (24-47 %at. H), respectivamente. Estas fases apresentam uma distribuição aleatória dos átomos de hidrogênio nos interstícios tetraédricos da rede CCC do nióbio (SMITH, 1983; KUJI; OATES, 1984; WANG *et al.*, 2011).

A formação da fase β ocorre a partir da precipitação da solução sólida α em ligas Nb-H. A estrutura é do tipo ortorrômbica e estável em temperatura ambiente (SASAHARA *et al.*, 2019). Esta fase é formada a partir da ordenação dos átomos de hidrogênio nos interstícios tetraédricos da estrutura. A formação da fase β é acompanhada de um aumento do volume molar da estrutura de aproximadamente 11,9% (BIRNBAUM *et al.*, 1976). A principal diferença entre as fases α e β é a ordenação dos átomos de hidrogênio no segundo caso, o que diminui a mobilidade destes átomos na estrutura do Nb (SMITH, 1983).

Outra fase presente no diagrama Nb-H é a fase δ de estrutura cristalina CFC onde os átomos de hidrogênio ocupam os sítios tetraédricos dessa estrutura. Esta fase corresponde à composição NbH₂ (WANG *et al.*, 2011).

A fase gasosa contendo as espécies H, H₂ e Nb é considerada uma mistura de gás ideal para fins de cálculos termodinâmicos. A espécie diatômica H₂ é dominante, enquanto as demais apresentam quantidades próximas a zero (WANG *et al.*, 2011).

Após análise de todos os elementos químicos que compõem a matriz Fe-Cu-NbH da presente pesquisa, serão apresentadas pesquisas sobre matrizes metálicas em si. O tópico a seguir

contempla ligas a base de Fe-Cu produzidas por prensagem a quente. As informações apresentadas neste item servem de orientação para a caracterização do material em estudo.

3.6 Matrizes Metálicas por Prensagem a Quente

Uma vez que a presente pesquisa trata da análise da liga Fe-Cu-NbH obtida por prensagem a quente, é importante o estudo de matrizes metálicas similares obtidas pelo mesmo processo. Para tal, é imprescindível o estudo de ligas a base de Fe-Cu, principalmente devido à dificuldade de se encontrar a matriz metálica Fe-Cu-NbH especificamente.

Dentre os produtos gerados pela metalurgia do pó, se encontram as ferramentas diamantadas, aplicadas no corte de rochas ornamentais, concreto, asfalto, entre outros. Para que se alcance uma maior eficiência de produção ao menor custo, as condições de uso e propriedades da ferramenta devem ser analisadas, para que a composição da peça esteja de acordo com o que se deseja (ROMAŃSKI, 2010).

A partir da escolha dos pós e a mistura adequada entre eles, é possível alcançar propriedades físicas e mecânicas específicas para as ferramentas de corte diamantadas. Tais ferramentas são classificadas como materiais compósitos, sendo a matriz de natureza metálica e a fase reforço as partículas de diamante (OLIVEIRA, 2010).

Estudos com ferramentas diamantadas fabricadas a base de Fe-Cu pré-ligado (99,8% de porcentagem em peso; 200 mesh) utilizando prensagem a quente (30 MPa; 10 min) revelaram que as propriedades mecânicas são favorecidas com o aumento da temperatura de sinterização. As propriedades do material foram analisadas para diferentes temperaturas de sinterização (780 °C, 820 °C, 860 °C, 900 °C) e observou-se que o rearranjo de partículas sólidas é um fator determinante na densidade e na dureza do material. O efeito do rearranjo das partículas sólidas na fase líquida de fusão determina a homogeneidade da distribuição do elemento (HOU *et al.*, 2018).

Nestes mesmos estudos, à medida que aumentava a temperatura de sinterização, observava-se um aumento dos valores de densidade relativa e dureza. Para a temperatura de 860 °C atingiram-se os maiores valores de dureza e densidade relativa, 104,2 HRB e 94% respectivamente. Para a amostra sinterizada a 900 °C, os valores dessas propriedades foram menores do que para a sinterização a 860 °C (HOU *et al.*, 2018).

Outro estudo com matrizes a base de Fe-Cu produzidas por prensagem a quente, agora com acréscimos de níquel (Ni) e estanho (Sn), trabalhou-se com a seguinte composição: 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn. Os parâmetros de sinterização utilizados para a fabricação dessas matrizes foram: 30 MPa, 1000 °C e 12 min. Os resultados apontaram para a ocorrência de transformações de fase durante o processo de sinterização, incluindo a presença das fases Fe- α e Fe- γ (ferrita e austenita) no sistema (MECHNIK *et al.*, 2018).

Análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para a matriz Fe-Cu-Ni-Sn indicaram uma relativa distribuição uniforme das partículas (Figura 3.8). Partículas de ferro são visíveis como fases cinza escuras de forma arredondada. Também foram observadas partículas de ferro de tamanhos maiores, que são formadas devido à agregação de partículas menores sob a influência de forças coesivas. As partículas de pó de cobre de tamanho 6 μm à 10 μm são de estrutura dendrítica espacial menos densa e mais fina, o que provoca uma diminuição na densidade aparente relativa e impede o empacotamento mais denso da estrutura (MECHNIK *et al.*, 2018).

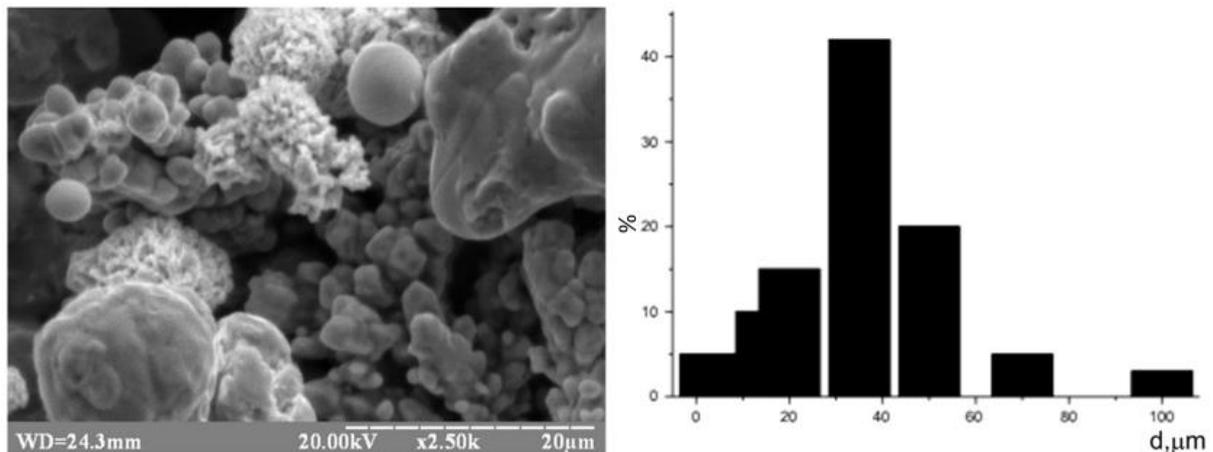


Figura 3.8 Morfologia das partículas de ferro, cobre, níquel e estanho na mistura 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn obtida por MEV e histograma da distribuição de tamanhos de partículas (MECHNIK *et al.*, 2018).

As matrizes 25%Fe-50%Cu-25%Co e 25%Fe-50%Cu-25%Nb produzidas por prensagem a quente tiveram suas propriedades analisadas variando-se a temperatura (800 °C e 900 °C) e a pressão (35 MPa e 42 MPa), mantendo-se um tempo de 3 min para a sinterização (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O gráfico de sinterização da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Co durante a sinterização 800 °C/42 MPa/3 min (Figura 3.9) auxilia na compreensão do comportamento das matrizes metálicas durante a sinterização, sendo todas com perfis gráficos similares. Assim sendo, a liga contendo Nb também apresenta um gráfico de mesmo comportamento, alterando apenas o patamar de temperatura devido ao valor escolhido para a sinterização. As linhas vermelhas, verdes e azuis no gráfico representam, respectivamente, temperatura, altura da amostra e tempo de sinterização (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

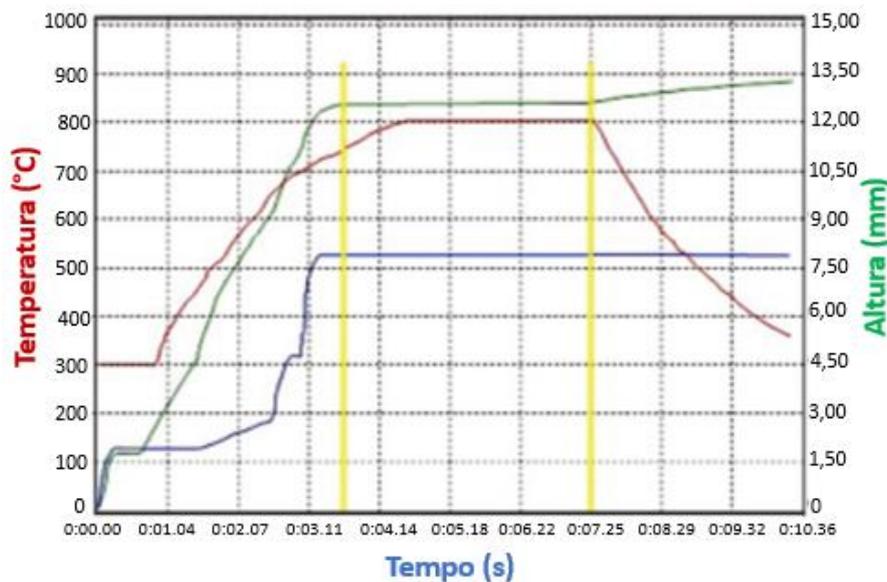


Figura 3.9 Gráfico da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Co durante a sinterização a 800 °C/42 MPa/3 min. As linhas vermelhas, verdes e azuis representam, respectivamente, temperatura, altura da amostra e tempo de sinterização (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A Figura 3.10 mostra as micrografias das amostras 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtidas por elétrons retroespalhados. As imagens apresentam com clareza os três componentes da liga: o ferro formou aglomerados de partículas na cor cinza escuro, o cobre se apresenta na forma de matriz espalhada por toda a amostra de cor cinza claro e o nióbio também formou aglomerados de partículas, porém de cor branca (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

As microestruturas analisadas se apresentam bastante heterogêneas, revelando que os elementos Fe, Cu e Nb formaram partículas muito diferentes, não sendo observável a sobreposição destes elementos que indicasse a solubilidade entre as espécies. Foi reconhecida a atuação de Cu como metal base envolvendo as demais aglomerações de partículas, com a possibilidade desse

comportamento estar relacionado à formação de uma fase líquida de cobre durante a sinterização (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

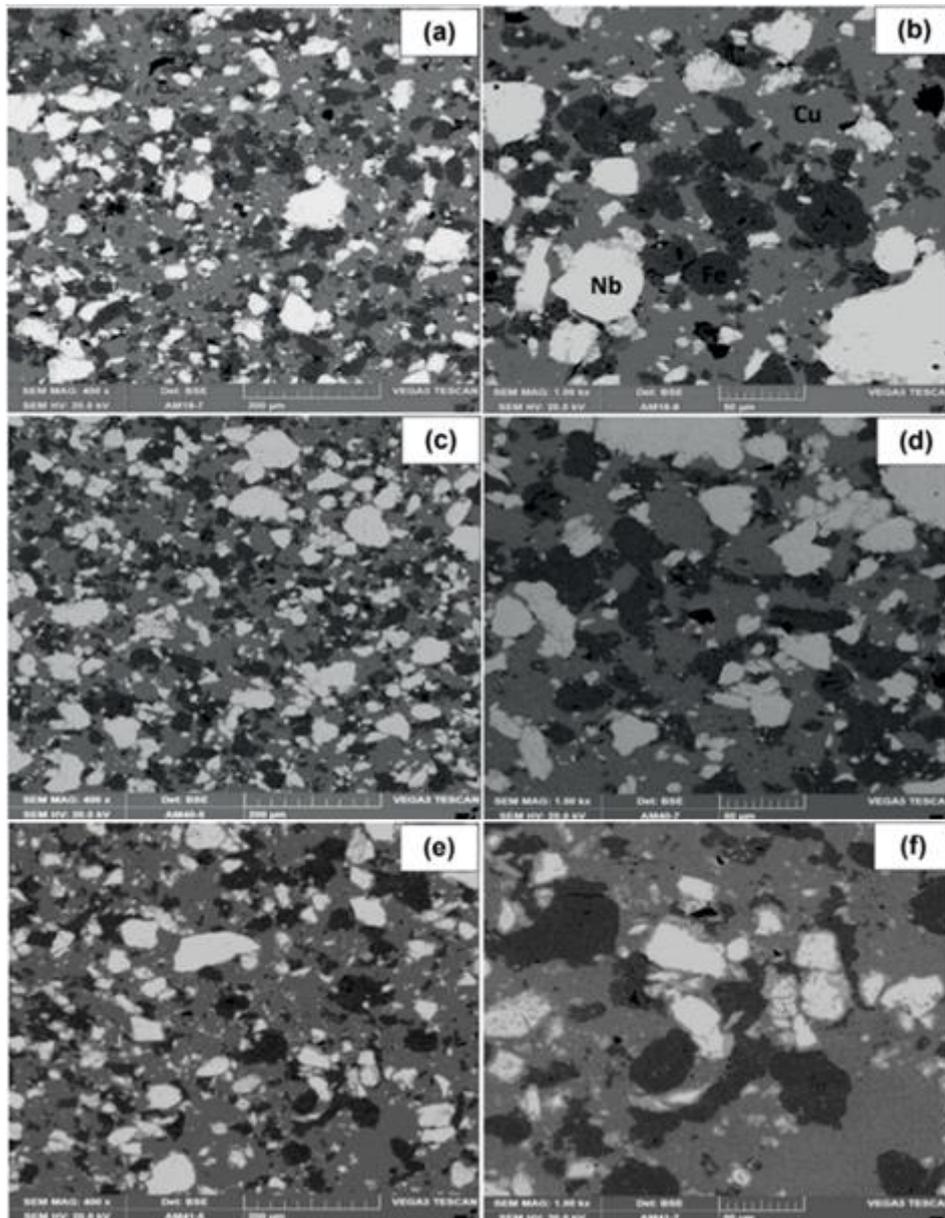


Figura 3.10 Microestruturas das matrizes metálicas Fe-Cu-Nb obtidas por MEV para diferentes parâmetros de sinterização: (a, b) 800 °C/35 MPa, (c, d) 900 °C/35 MPa e (e, f) 900 °C/42 MPa. Ampliação 400x (a, c, e) e 1000x (b, d, f) (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A Figura 3.11 mostra as micrografias das amostras 25%Fe-50%Cu-25%Co obtidas por elétrons retroespalhados. Verifica-se que o Fe e o Cu na matriz contendo Co apresentam uma distribuição bastante similar à observada na liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb. Isto indica que estas matrizes podem ter apresentado tipos de sinterização semelhantes. O Co, por sua vez, revela um comportamento diferente ao do Nb. Devido ao alto limite de solubilidade, a difusão do Co

no Fe pode ter sido favorecida, contribuindo para a formação da solução sólida de Fe (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

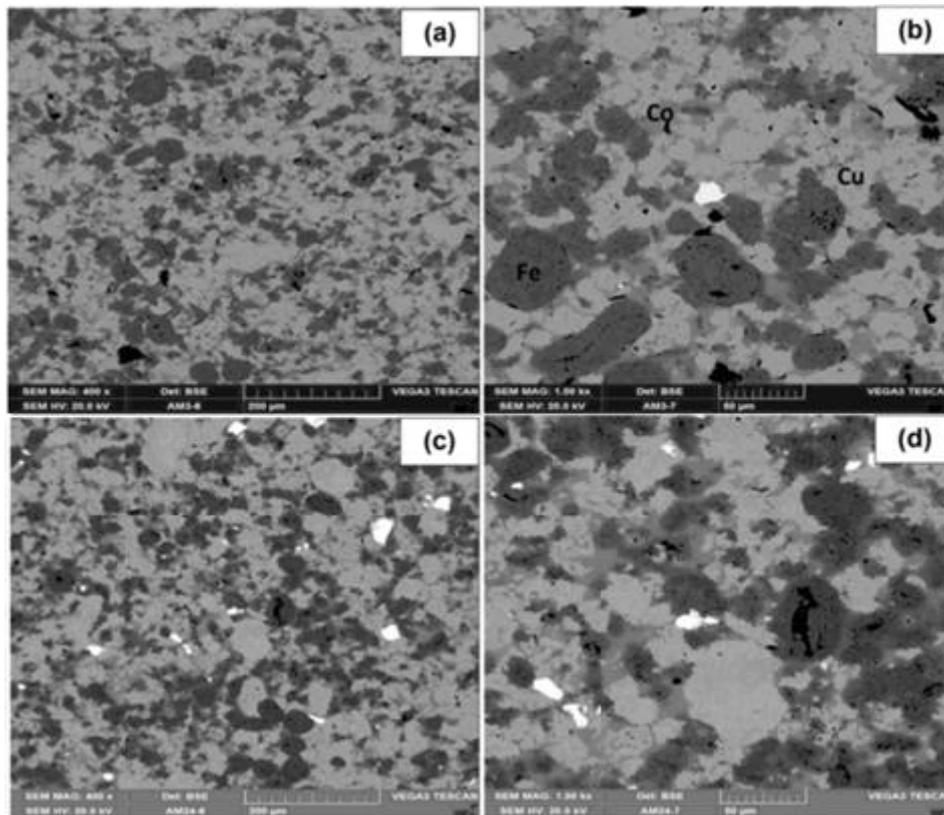


Figura 3.11 Microestruturas das matrizes metálicas Fe-Cu-Co obtidas por MEV para diferentes parâmetros de sinterização: (a,b) 800 °C/35 MPa e (c,d) 800 °C/42 MPa. Ampliação 400x (a, b) e 1000x (c,d) (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Para os resultados obtidos de dureza *Vickers* (HV5), densidade relativa (ρ_r) e porosidade (P) para essas matrizes (Tabela 3.5), observou-se que o aumento tanto da temperatura quanto da pressão durante a sinterização provocou um aumento na dureza do material (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Tabela 3.5 Propriedades físicas e mecânicas das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%Nb e 25%Fe-50%Cu-25%Co obtidas por prensagem a quente (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Amostras	HV5 (kgf/mm ²)	ρ_r (%)	P(%)
25%Fe-50%Cu-25%Nb (800 °C/35 MPa/3 min)	232,66	95,20	4,80
25%Fe-50%Cu-25%Nb (900 °C/35 MPa/3 min)	249,97	96,60	3,40
25%Fe-50%Cu-25%Nb (900 °C/42 MPa/3 min)	280,74	98,59	1,41
25%Fe-50%Cu-25%Co (800 °C/35 MPa/3 min)	248,92	98,55	1,45
25%Fe-50%Cu-25%Co (800 °C/42 MPa/3 min)	286,63	98,90	1,10

Observa-se que todas as matrizes, tanto contendo Nb quanto contendo Co, apresentaram diminuição da porosidade com o aumento da temperatura e/ou da pressão. Como consequência, o material experimentou uma maior densificação, resultando no aumento da dureza.

Nas matrizes metálicas contendo nióbio esse aumento da dureza está relacionado tanto à diminuição de poros quanto à maior interação entre Fe e Cu e entre Fe e Nb à medida que temperatura e pressão são elevadas. No caso das matrizes contendo Co, ao utilizar uma pressão de 42 MPa, o mecanismo de difusão do Co no Fe foi favorecido devido ao alto índice de solubilidade entre estes elementos (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo foi feita uma abordagem de todos os materiais e métodos utilizados para análise das propriedades físicas e mecânicas da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente.

A presente pesquisa se trata da continuação de um estudo anterior (MARTINS, 2017) e faz parte da pesquisa de pós-doutorado desenvolvida pela Dr^a. Hellen Cristine Prata de Oliveira (REDEMAT/UFOP) a respeito da viabilidade do uso de hidreto de nióbio na metalurgia do pó para fabricação de matrizes metálicas na produção de ferramentas diamantadas.

4.1 Materiais e Métodos

Para esta pesquisa foram utilizados os seguintes teores de Fe, Cu e NbH, % em massa:



O pó de Ferro (lote 2023668 / Especificação técnica: D.2200.050) e o pó de Cobre (lote 1040017-01 / Especificação técnica: D.2200.017) foram fornecidos pela empresa METALPÓ/COMBUSTOL, juntamente com as suas composições químicas (Tabelas 4.1 e 4.2).

Tabela 4.1 Composição química do pó de Ferro fornecido pela METALPÓ.

Pó de Ferro		
Oxigênio Total (%p)	Ferro (%p)	Carbono (%p)
0,13	99,86	Balanço

O pó metálico de Fe possui densidade aparente equivalente a 3,02 g/cm³, segundo ficha de informação da METALPÓ.

Tabela 4.2 Composição química do pó de Cobre fornecido pela METALPÓ.

Pó de Cobre		
Perda ao hidrogênio (%p)	Cobre (%p)	Outros(%p)
0,21	99,71	Balanço

O pó metálico de Cu possui densidade aparente equivalente a 2,8502 g/cm³, segundo ficha de informação da METALPÓ.

O pó metálico de hidreto de nióbio (CAS: 13981-86-7) foi produzido e fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A sua composição química é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Composição química do pó de hidreto de nióbio fornecido pela CBMM.

Pó de Hidreto de Nióbio	
Hidreto de Nióbio (%p)	Outros (%p)
99,00	Balanço

O pó metálico de NbH possui densidade aparente equivalente a 6,69 g/cm³, com temperatura de decomposição de 380 °C, segundo ficha de informação da CBMM.

4.2 Prensagem a Quente

A sinterização por prensagem a quente das matrizes metálicas foi realizada na empresa *Diamond King*. Para a sua execução, foi necessário primeiramente realizar uma mistura segundo a composição química da matriz metálica durante 30 min em um misturador rotativo industrial. Em seguida, após determinar os parâmetros de sinterização pressão, temperatura e tempo, foram confeccionadas por prensagem a quente 35 matrizes metálicas, 7 para cada temperatura de sinterização.

Para o presente trabalho foram utilizados os seguintes parâmetros de sinterização (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Parâmetros de sinterização utilizados neste trabalho.

Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
35	750	3
35	800	3
35	850	3
35	900	3
35	950	3

A temperatura de sinterização normalmente utilizada pela indústria para a produção de matrizes similares às utilizadas no trabalho é de aproximadamente 800 °C (DEL VILLAR *et al.*, 2001). Assim, os parâmetros de sinterização foram estabelecidos dentro do intervalo mencionado, com

a finalidade de estudar o comportamento físico-mecânico no decorrer do processo de sinterização para diferentes valores de temperatura.

4.3 Preparação Metalográfica

As matrizes metálicas, após a sinterização por prensagem a quente, tiveram suas superfícies preparadas manualmente utilizando lixas de carbetto de silício com granulometrias 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000 mesh, respectivamente. Após o processo de lixamento, as amostras foram polidas com pasta de alumina de 1 μm e pasta de diamante de 0,25 μm .

A preparação metalográfica das amostras foi realizada no laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia (LTM) do Departamento de Metalurgia (DEMET) da UFOP.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para este trabalho utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), equipamento *Tescan* modelo Vega 3, que se encontra no Nanolab do DEMET/UFOP.

As análises pelo MEV foram realizadas para os pós metálicos de Fe, Cu e NbH e para as matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH produzidas a partir da mistura dos pós e sinterizadas posteriormente. As imagens geradas pelo MEV permitem analisar a microestrutura, morfologia e distribuição das fases, a fim de se verificar também a efetividade da sinterização após a prensagem a quente das matrizes.

4.5 Granulômetro a Laser

Os tamanhos médios dos diâmetros das partículas dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH foram obtidos com o auxílio do Granulômetro a Laser, equipamento *Bettersize* 2000, localizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC²) do Departamento de Engenharia Civil (DECIV) da UFOP. Utilizou-se como meio dispersante a água destilada durante um tempo de 60 s.

As partículas em análise no Granulômetro a Laser são dispersas num fluido em movimento, provocando descontinuidades no fluxo desse fluido. Uma luz incidente é capaz de detectar essas descontinuidades e correlacioná-las ao tamanho de partículas, por meio de *softwares* de análise

que, na maioria das vezes, se baseiam em teorias de espalhamento ou difração (CHRISTOFOLETTI; MORENO, 2017).

4.6 Densidade

Entende-se como densidade a razão entre massa e volume da amostra. Entretanto, dependendo do método utilizado para estimar ambos os valores, pode-se atribuir diferentes significados à densidade.

A densidade teórica foi calculada segundo a Lei das Misturas (Equação 4.3):

$$\rho_T = \frac{m_{Fe} + m_{Cu} + m_{NbH}}{\frac{m_{Fe}}{\rho_{TFe}} + \frac{m_{Cu}}{\rho_{TCu}} + \frac{m_{NbH}}{\rho_{TNbH}}} \quad (4.3)$$

onde: m_{Fe} é a massa de Fe, m_{Cu} é a massa de Cu e m_{NbH} é a massa de NbH, em gramas. As densidades teóricas em g/cm^3 dos metais Fe, Cu e NbH são representados por ρ_{TFe} , ρ_{TCu} e ρ_{TNbH} , respectivamente.

A densidade teórica calculada foi de $7,96 \text{ g/cm}^3$.

Para a obtenção da densidade aparente (ρ_a), primeiramente mediu-se as dimensões das matrizes metálicas com auxílio de um paquímetro de precisão 0,01 mm e a massa das amostras com uma balança semianalítica de precisão 0,001 g. Em seguida foi realizado o cálculo para determinação do seu valor (Equação 4.4):

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (4.4)$$

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

A principal diferença entre ambas as densidades se deve ao fato da densidade aparente considerar o material como um todo, ou seja, considera a presença de poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas, entre outros (OLIVEIRA, 2010). Ao contrário da densidade teórica que avalia o material como sendo um sólido “perfeito” e que, portanto, apresenta um valor fixo independente da amostra analisada. Em relação à porosidade, pode-se dizer que quanto mais o valor da densidade aparente se aproxima do valor da densidade teórica menor é a incidência de poros neste material.

4.7 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X (DRX) dos pós de Fe, Cu e NbH e das matrizes metálicas Fe-Cu-NbH foram realizadas no difratômetro *Bruker* modelo *D2 PHASER – 2nd Gen*, disponível no laboratório Nanolab/REDEMAT/UFOP.

Os difratogramas e a identificação das fases presentes nos pós e nas matrizes metálicas foram realizadas com o auxílio do banco de dados cristalográficos, CIF (*Crystallographic Information File*), CAPES/*Crysmet*, CAPES/ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e CAPES/COD (*Crystallography Open Database*) além de comparar os dados das distâncias interplanares referente aos planos cristalográficos encontrados na literatura.

4.8 Ensaio de Flexão

Para o ensaio de flexão utilizaram-se ao todo 10 amostras sinterizadas com dimensões 10 mm x 5 mm x 55 mm. Foi realizado ensaio a 3 pontos, sendo a distância entre os apoios inferiores de 43,5 mm.

O equipamento utilizado para efetuar o ensaio de flexão a 3 pontos foi a máquina de teste universal modelo WDW-100E com uma célula de carga de 10 kN e velocidade de 0,1 mm/min. O equipamento se encontra no Pavilhão de Metalurgia do Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG) – Campus Ouro Preto.

A partir deste ensaio foi possível obter o módulo de elasticidade (E), em GPa, e a tensão máxima de ruptura à flexão ($\sigma_{m\acute{a}x}$), em MPa (Equação 4.5 e 4.6):

$$E = \frac{PL^3}{4vbh^3} \quad (4.5)$$

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{3P_{m\acute{a}x}L}{2bh^2} \quad (4.6)$$

onde P corresponde ao esforço aplicado durante o ensaio (N); L o comprimento da amostra (mm); b a largura da amostra (mm); h a altura da amostra (mm) e v o deslocamento ou flecha de flexão (mm).

4.9 Porosidade e Área Média das Partículas

Para estimar o valor da porosidade e da área média das partículas de Fe e Nb nas matrizes metálicas foi utilizado um *software* de processamento de imagens que realiza análise quantitativa, o *ImageJ*. Este *software* de acesso livre apresenta diversos recursos para tratamento de imagens, que viabilizam a análise por microscopia com grande aplicação na área de materiais (IGNACIO, 2013).

Para as análises no *ImageJ* foram utilizadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500x. Os dados foram tratados segundo a norma ASTM E 1382-97 (ASTM, 2015), para a estimativa da área média das partículas e segundo a norma ASTM E 1245-03 (ASTM, 2016), para o cálculo da porosidade.

A norma ASTM E 1382-97 auxilia a análise para determinação do tamanho médio da partícula. Para a presente pesquisa foi determinado o valor de área média da partícula, obtido no plano transversal da amostra, que serve como base de cálculo para determinação do tamanho. Assim, a área média da partícula é utilizada neste trabalho como parâmetro de análise para a caracterização do material em estudo.

A caracterização da área média de partícula foi feita de forma automática para o Nb e semiautomática para o Fe. Previamente foi feita uma tentativa de automatizar as análises também para o Fe, porém os contornos das partículas delimitados pelo *software* não corresponderam à realidade das imagens analisadas.

Para a análise do Nb as imagens obtidas por MEV foram binarizadas de forma que as partículas de nióbio se destacassem na coloração escura enquanto o restante da imagem se tornava branca. Na análise do Fe, o ajuste *threshold* antes da binarização permitiu que o *software* diferenciasse as partículas de Fe dos demais componentes do material. A partir da imagem binária, as partículas de Fe foram separadas umas das outras pelo comando *watershed* e os ajustes feitos manualmente, o que explica a definição de análise semiautomática. Em ambos os casos, o *ImageJ* calcula a área de cada partícula da imagem e fornece um resultado com a média aritmética desses valores (ASTM, 2015; DIAS, 2008; IGNACIO, 2013).

Para determinar a porosidade, as micrografias foram transformadas em imagens binárias seguido do comando de *threshold*, de modo que os poros realçassem o contraste escuro em relação às demais áreas da imagem. Com a identificação de todos os pontos que representam a

porosidade, o *software* calcula a soma dessas áreas e divide pela área total da figura. O resultado obtido representa a porcentagem total de poros naquela micrografia.

A porosidade obtida pela análise de imagem corresponde à porosidade total da amostra, ou seja, considera tanto os poros abertos quanto fechados. Informações como a porosidade e área média das partículas para a presente pesquisa auxiliam na definição da temperatura ideal de sinterização. Assim, o programa de análise permite quantificar as correlações entre microestrutura, processamento e propriedades (ASTM, 2016; MARCOMINI; SOUZA, 2011).

4.10 Dureza *Vickers*

As matrizes metálicas, preparadas metalograficamente, tiveram a dureza *Vickers* medida a partir de um penetrador de diamante, em forma de pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Para o cálculo da dureza HV5 a carga aplicada foi de 5 kgf por 15 s em um durômetro universal, modelo *Wolpert Werke*, que se encontra no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMET/UFOP.

Após a realização desse ensaio, as amostras foram analisadas em microscópio óptico, tendo suas indentações fotografadas. Em seguida, as diagonais das indentações foram medidas e o valor da dureza nos dez pontos examinados foram calculados (Equação 4.9).

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (4.9)$$

onde: F é a força em kgf e d é o diâmetro da indentação em mm. O valor final da dureza de cada amostra foi obtido a partir da média aritmética dos valores encontrados para as dez indentações.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os principais resultados e a discussão relevante para esta pesquisa, sendo divididos em dois tópicos conforme foco em análise: caracterização dos pós e caracterização das matrizes metálicas.

5.1 Caracterização dos Pós

5.1.1 Granulômetro a *Laser*

A Tabela 5.1 apresenta as análises granulométricas dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH, de acordo com os diâmetros das partículas dos pós metálicos (10%, 50% e 90%).

Tabela 5.1 Valores dos diâmetros das partículas a 10%, 50% e 90% dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH.

Diâmetros	Fe (μm)	Cu (μm)	NbH (μm)
10 %	35,33	8,81	3,69
50 %	91,44	21,75	17,62
90 %	164,9	49,89	44,21
Diâmetro Médio	97,22	26,82	21,84

Os diâmetros médios dos pós de Fe, Cu e NbH são, respectivamente, 97,22 μm ; 26,82 μm e 21,84 μm . Esses resultados foram calculados a partir da média aritmética dos valores encontrados.

Observa-se que os valores dos diâmetros médios dos pós de Cu e de NbH se aproximaram, enquanto o Fe apresentou um valor bem diferente dos demais. Também a distribuição de tamanho dos pós de Cu e de NbH tiveram certa similaridade, distanciando-se dos resultados encontrados para o pó de Fe. Este valor maior que é apresentado pela amostra de Fe pode ser devido à aglomeração sofrida pelas partículas, como pode ser observada na Figura 5.4.

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, a distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH ao longo da análise granulométrica.

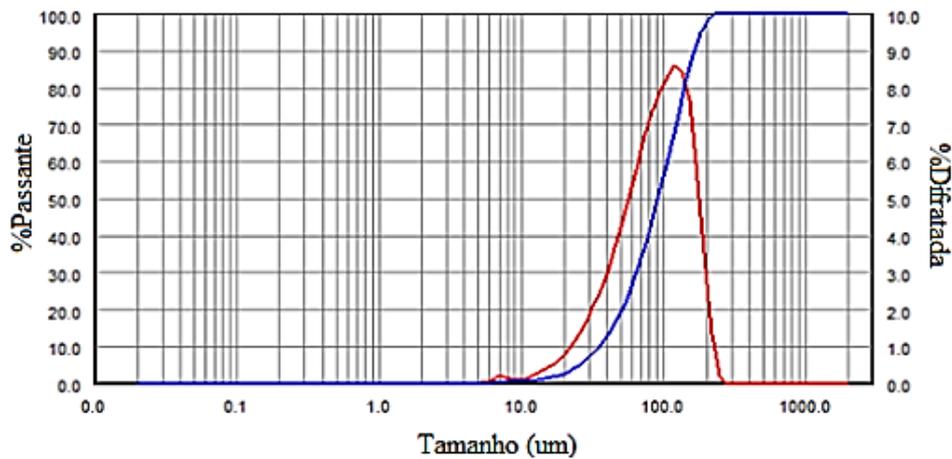


Figura 5.1 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de Fe pela análise granulométrica.

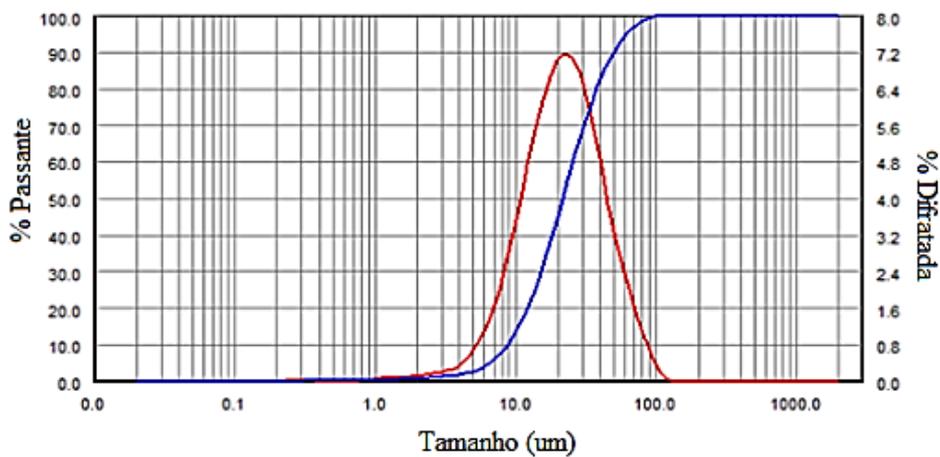


Figura 5.2 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de Cu pela análise granulométrica.

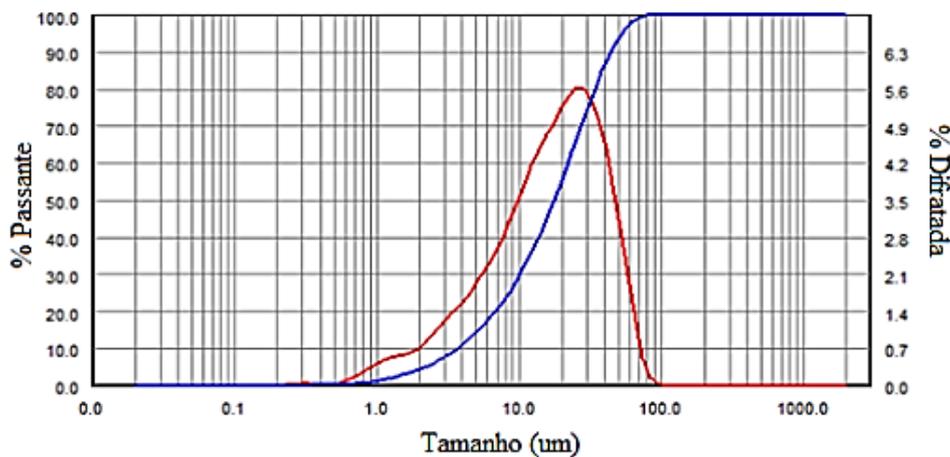


Figura 5.3 Distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas do pó metálico de NbH obtido pela análise granulométrica.

A partir dos diagramas é possível observar a semelhança dos diâmetros de Cu e NbH, enquanto o Fe apresenta um resultado que se diferencia completamente dos demais.

Quanto às curvas de distribuição dos tamanhos dos diâmetros das partículas (linha vermelha), todas apresentam igual comportamento, indicando uma Distribuição Normal e forma de “sino” (pico Gaussiano) bem definida, gerando valores estatisticamente aceitáveis para a determinação do diâmetro médio das partículas.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.4 apresenta a micrografia do pó metálico de Fe obtida por análise no MEV.

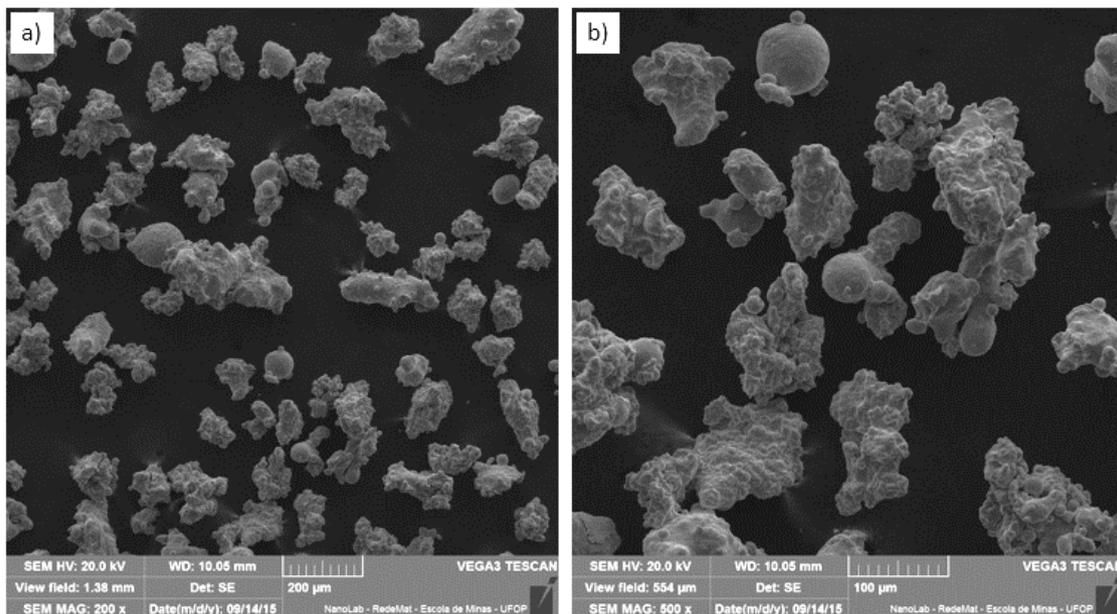


Figura 5.4 Morfologia do pó metálico de Fe observada por meio de elétrons secundários (SE) obtida por MEV, com aumento de: a) 200x e b) 500x.

O pó de Fe apresenta partículas de diferentes morfologias e pequenas variações nos tamanhos. As principais morfologias observadas foram: irregular, esférica, arredondada, conforme Anexo A.

A Figura 5.5 apresenta a micrografia do pó metálico de Cu obtida por análise no MEV. As partículas de Cu apresentam morfologia esférica, arredondada, ligamental e irregular, conforme Anexo A, apresentando também pequenas variações nos tamanhos de partículas.

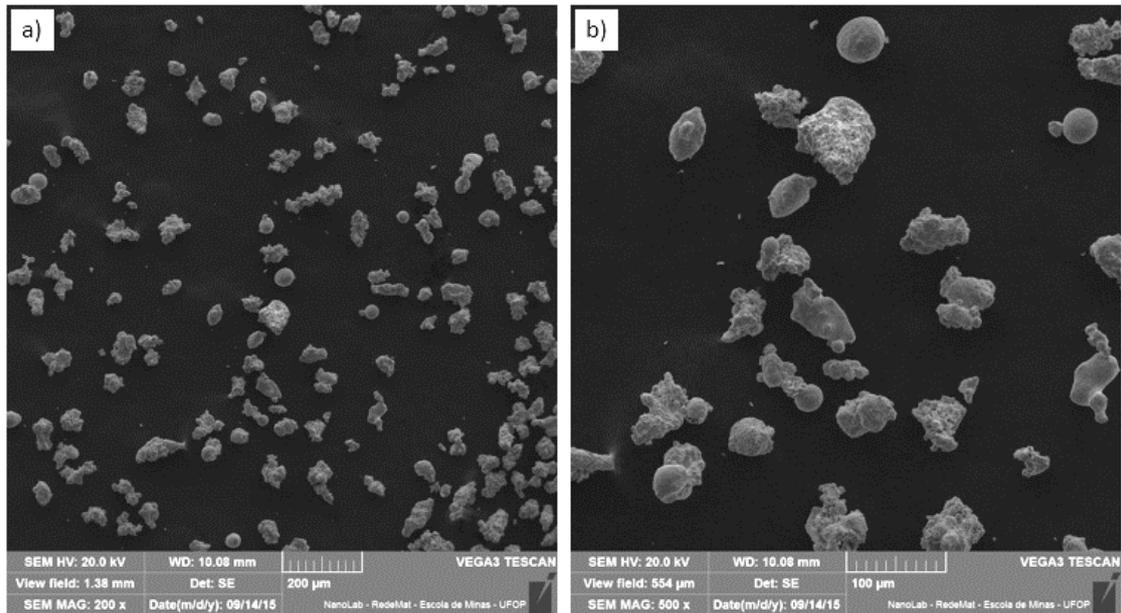


Figura 5.5 Morfologia do pó metálico de Cu observada por meio de elétrons secundários (SE) obtida por MEV, com aumento de: a) 200x e b) 500x.

Estas características provêm do processo de obtenção do pó metálico de Cu, conhecido como atomização por água. Este processo baseia-se na fusão do metal em fornos elétricos e seu consequente vazamento por uma abertura sob jatos de água e elevada pressão. O metal líquido é desmembrado em inúmeras gotículas que se solidificam rapidamente na forma de pós metálicos (LAWLEY, 1986).

O pó obtido está isento de porosidade, possui forma regular, alta densidade aparente e alta compressibilidade. Como consequência, espera-se um compactado verde de baixa resistência, sendo usado para a produção de peças de média a alta densidade (LAWLEY, 1986; HÖGANÄS, 1997).

A Figura 5.6 apresenta a micrografia do pó metálico de NbH obtida por análise no MEV. O pó de NbH apresenta partículas de morfologias do tipo angular e irregular, conforme Anexo A, de tamanhos variados.

O processo de obtenção do pó de NbH (redução aluminotérmica) torna-o frágil, facilitando a quebra de suas partículas e a incidência de partículas menores, o que justifica a morfologia observada.

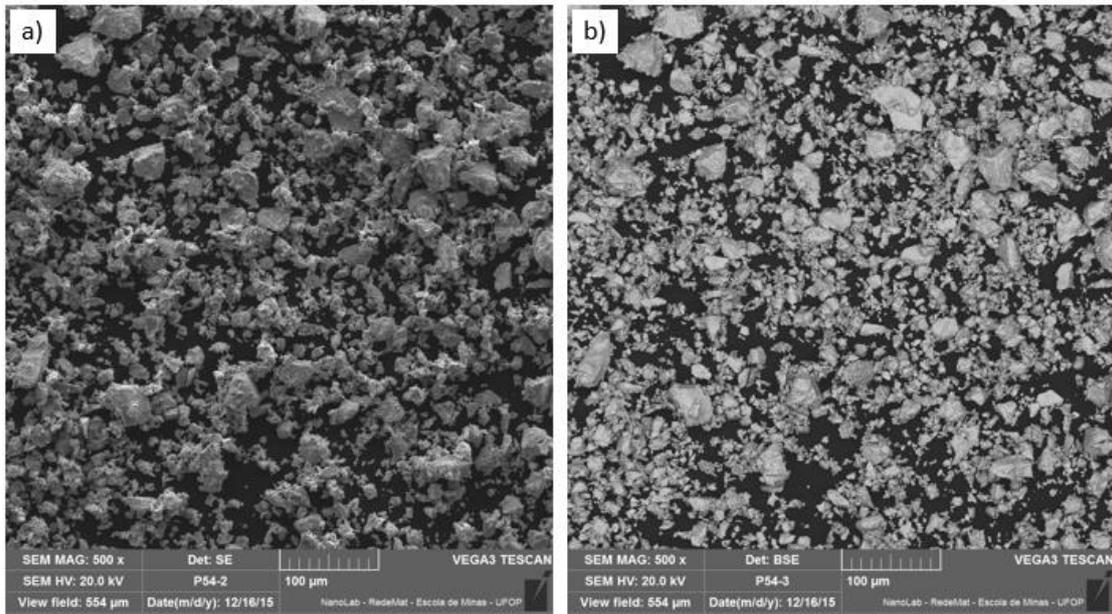


Figura 5.6 Morfologia de pó de NbH obtida por MEV observada com aumento de 500x, por meio de a) SE e b) BSE

5.1.3 Difração de Raios X

A Figura 5.7 apresenta o difratograma do pó metálico de Fe.

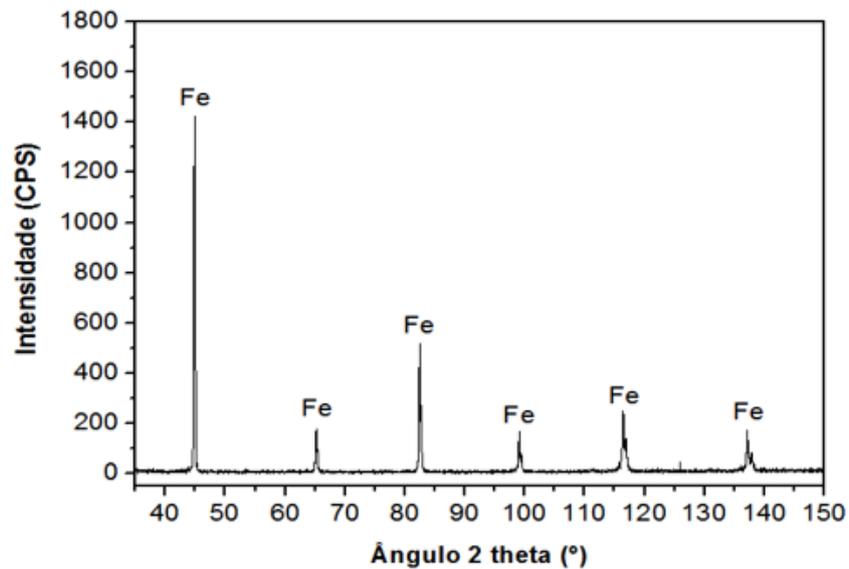


Figura 5.7 Difratograma do pó metálico de Fe com as suas respectivas fases identificadas.

Foi identificada uma única fase denominada ferro (Fe) de estrutura cristalina CCC, cuja ficha cristalográfica correspondente é CIF 00-411-3931.

A Figura 5.8 apresenta o difratograma do pó metálico de Cu. Foi identificada a fase denominada cobre (Cu) de estrutura cristalina CFC, cuja ficha cristalográfica é CIF 00-900-8468.

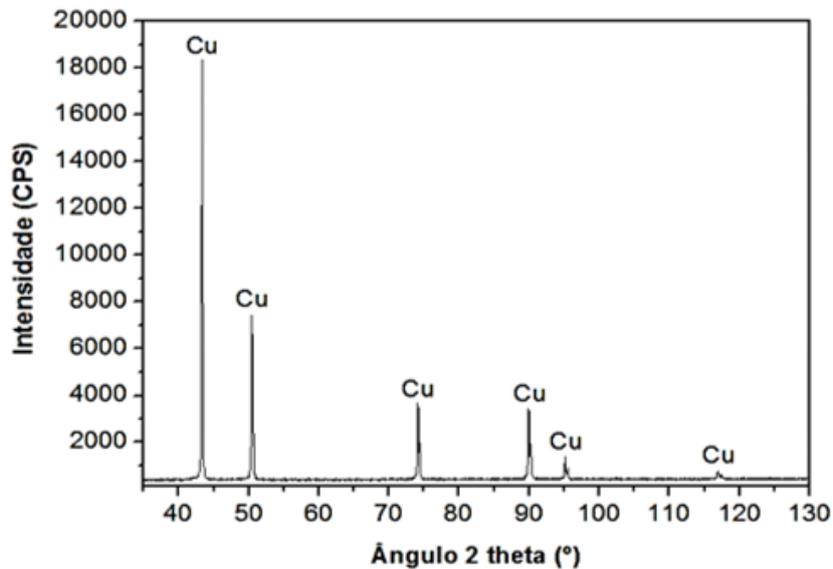


Figura 5.8 Difratograma do pó metálico de Cu com as suas respectivas fases identificadas.

A Figura 5.9 apresenta o difratograma do pó metálico de NbH. Foi identificada uma única fase denominada hidreto de nióbio (NbH), cuja ficha cristalográfica correspondente é CIF 00-007-0263. Sua estrutura cristalina é ortorrômbica.

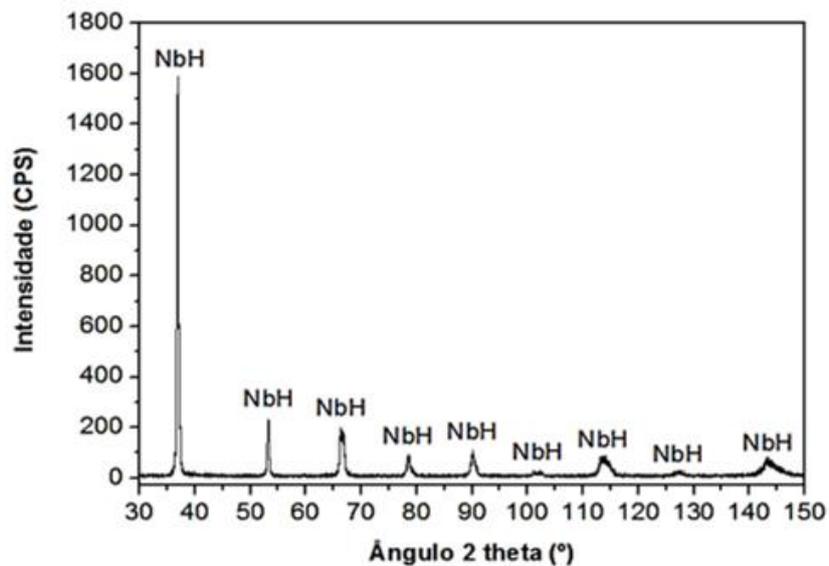


Figura 5.9 Difratograma do pó metálico de NbH com as suas respectivas fases identificadas.

5.2 Caracterização das Matrizes Metálicas

5.2.1 Difração de Raios X

A seguir são apresentados os difratogramas referentes às matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizadas a diferentes temperaturas. Mais detalhes dos resultados obtidos por DRX são exibidos no Apêndice A.

A Figura 5.10 mostra o difratograma da liga sinterizada a 750 °C. A Tabela 1, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes.

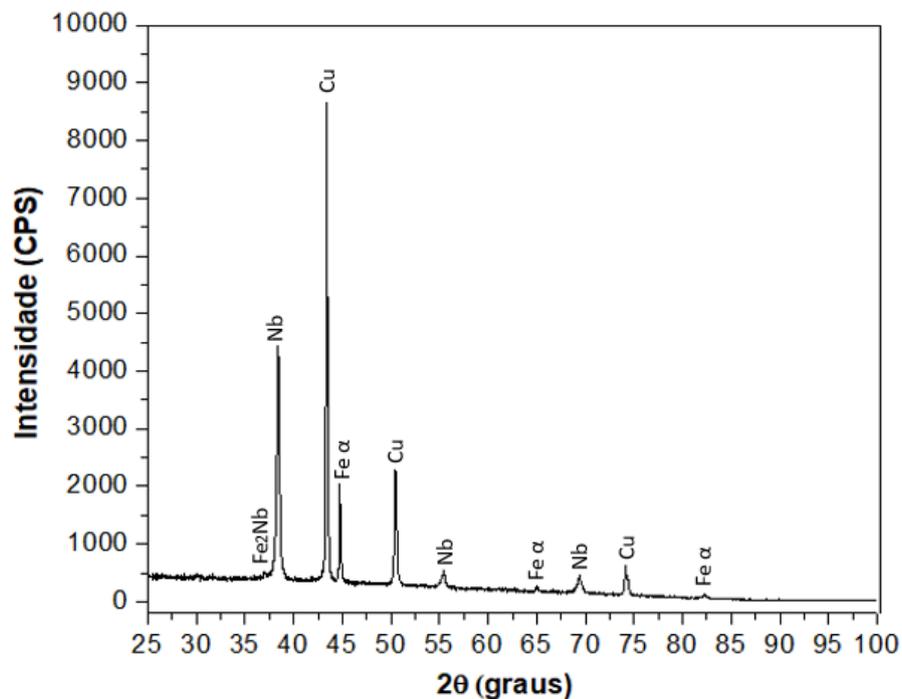


Figura 5.10 Difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 750 °C.

Verifica-se a presença das fases Fe- α , Cu, Nb e de uma nova fase – Fe₂Nb. O Cu, elemento de maior teor da liga, manifesta picos majoritários no difratograma da liga sinterizada a 750 °C.

A fase NbH não é observada, o que indica que o hidrogênio saiu da estrutura do nióbio durante a sinterização. Dessa forma, a temperatura de 750 °C seria suficiente para provocar a desidrogenação do material.

No ângulo 2θ de 37° foi identificada a fase Fe_2Nb , denominada *Laves* – ϵ , que pertence ao grupo de fases intermetálicas de empacotamento tetraédrico. As fases *Laves* não estão necessariamente restritas a composições estequiométricas. Elas podem existir em uma ampla gama de composições, principalmente no caso de sistemas ternários e algumas vezes em sistemas binários (ŠLAPÁKOVÁ *et al.*, 2020). Um exemplo seria a fase *Laves* Fe_2Nb que existe entre 25,1 % at. Nb e 37,6 % at. Nb (VOß *et al.*, 2010).

A fase *Laves* Fe_2Nb , dependendo do teor de Nb, pode existir tanto como estrutura cúbica quanto como hexagonal (CHANG *et al.*, 2019). As seções isotérmicas do sistema Fe-Mo-Nb foram experimentalmente construídas por Zou *et al.* (2019) à 1100°C e 1200°C e revelaram a presença da fase Fe_2Nb com estrutura hexagonal.

Estudos desenvolvidos por Šlapáková *et al.* (2020) demonstraram que o excesso de átomos de Nb em uma fase Fe_2Nb de estrutura hexagonal rica em nióbio é incorporado como diversos tipos de defeitos planares. Na caracterização da liga fundida CrFeMoNbV desenvolvida por Saikumaran *et al.* (2019) a análise por DRX revelou a formação de uma solução sólida CCC com a presença da fase *Laves*.

A Figura 5.11 apresenta o difratograma da matriz sinterizada a 800°C . A Tabela 2, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes.

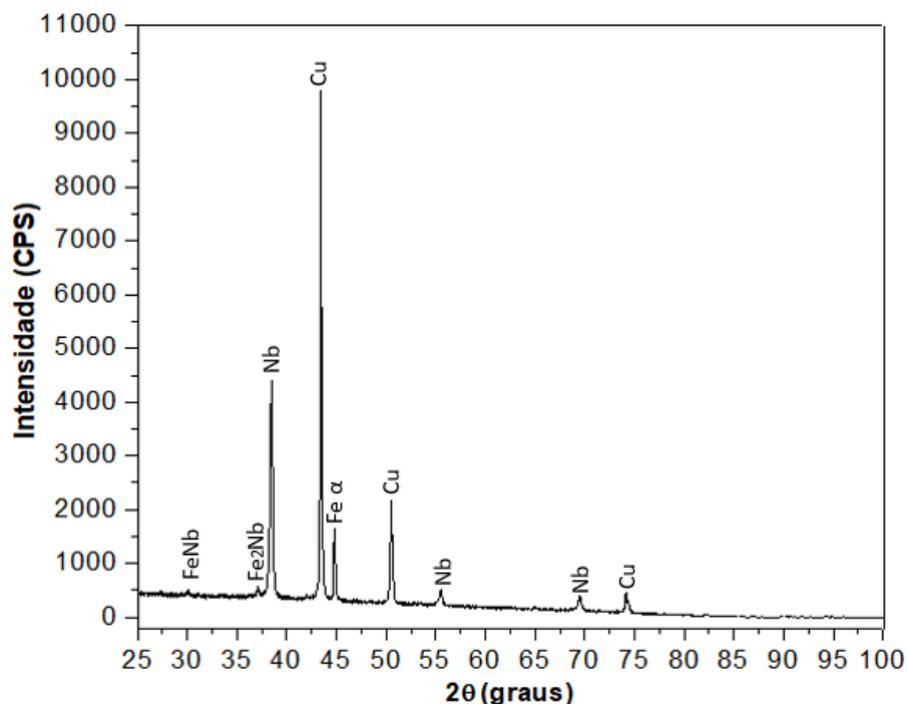


Figura 5.11 Difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 800°C .

A análise do difratograma da matriz metálica obtida à 800 °C revela a presença de uma nova fase – FeNb, além das fases Fe- α , Cu, Nb e Fe₂Nb também apresentadas na temperatura anterior.

Em comparação à 750 °C, a maior temperatura de sinterização provocou o aumento da intensidade dos picos da fase Cu e diminuição da fase Fe- α . Compostos intermetálicos FeNb e Fe₂Nb são observados no sistema sub-ternário Fe-Nb-Cu do sistema quaternário Zr-Nb-Fe-Cu. As fases Fe₂Nb e FeNb apresentam sistemas cristalinos hexagonal e trigonal, respectivamente (CHANG *et al.*, 2019).

A Figura 5.12 apresenta o difratograma da matriz sinterizada a 850 °C. A Tabela 3, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes.

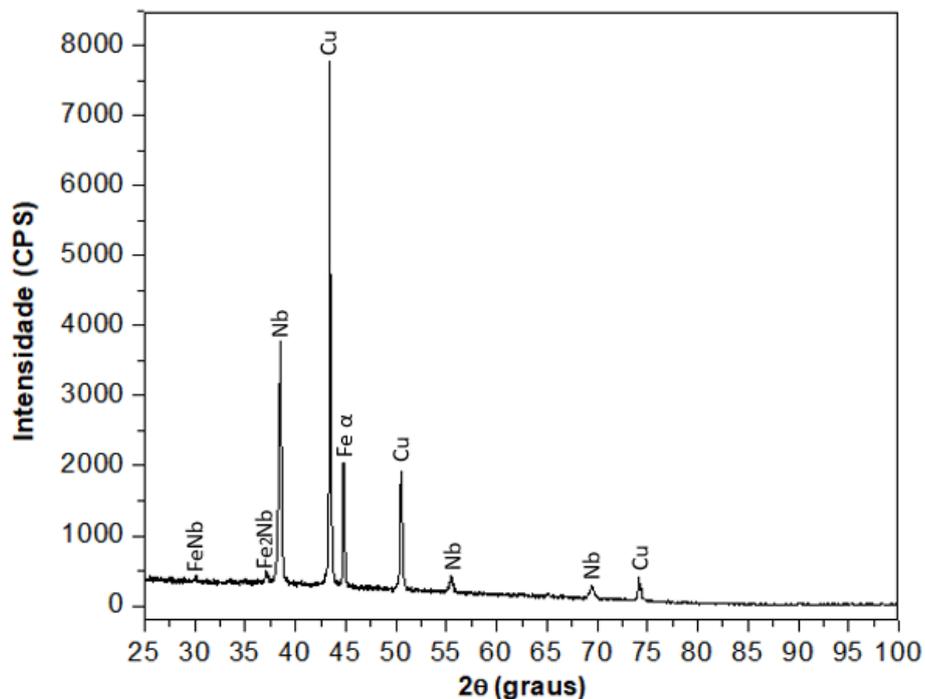


Figura 5.12 Difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 850 °C.

Observa-se uma similaridade com o difratograma anterior, sendo que nas temperaturas de 800 °C e 850 °C, as mesmas fases foram identificadas: Fe- α , Cu, Nb, FeNb e Fe₂Nb.

Para a temperatura de 850 °C não ocorreu a formação de novas fases nem o desaparecimento das fases observadas na temperatura anterior. Entretanto, observa-se a diminuição da intensidade dos picos da fase Cu, o que pode estar associada a alterações na sua estrutura cristalina.

A Figura 5.13 apresenta o difratograma da matriz sinterizada a 900 °C. A Tabela 4, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes.

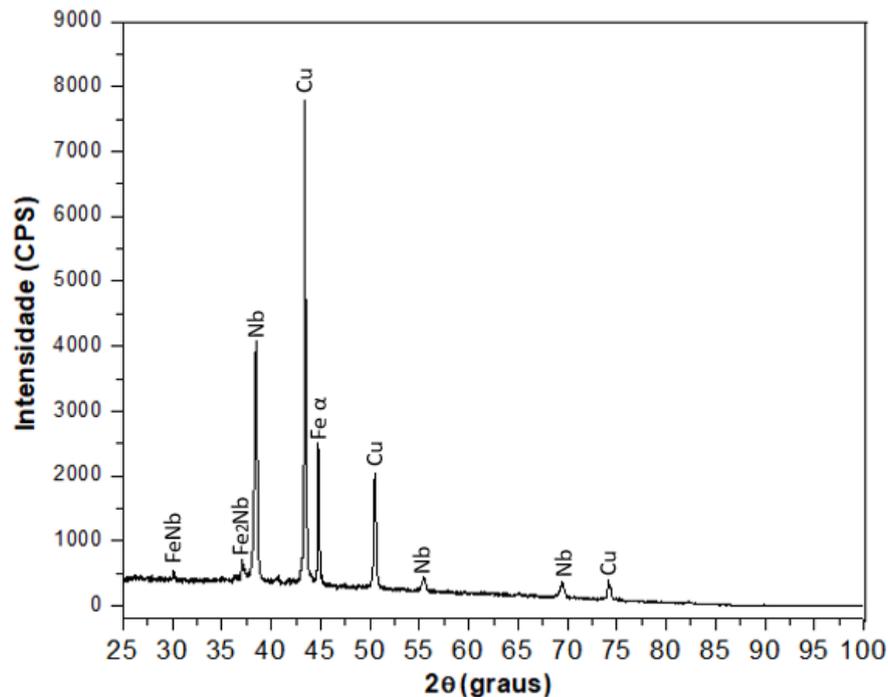


Figura 5.13 Difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 900 °C.

O difratograma para a temperatura de 900 °C apresenta estreita correlação com os difratogramas das temperaturas 800 °C e 850 °C. As fases presentes são as mesmas observadas anteriormente: Fe- α , Cu, Nb, FeNb e Fe₂Nb.

Foi possível observar maior intensidade dos picos FeNb e Fe₂Nb em relação à análise anterior, o que sugere que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu a formação dessas fases. A Tabela 4, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes.

A Figura 5.14 apresenta o difratograma da matriz sinterizada a 950 °C. A Tabela 5, Apêndice A, apresenta os resultados obtidos pela DRX e a identificação das fases presentes. Para esta temperatura observa-se a presença das fases Fe- α , Cu, Nb, FeNb e Fe₂Nb, já reveladas anteriormente, e a formação de uma nova fase: Fe₇Nb₆. O resultado do difratograma indica o aumento da intensidade dos picos de FeNb, Fe₂Nb e Fe- α à 950 °C.

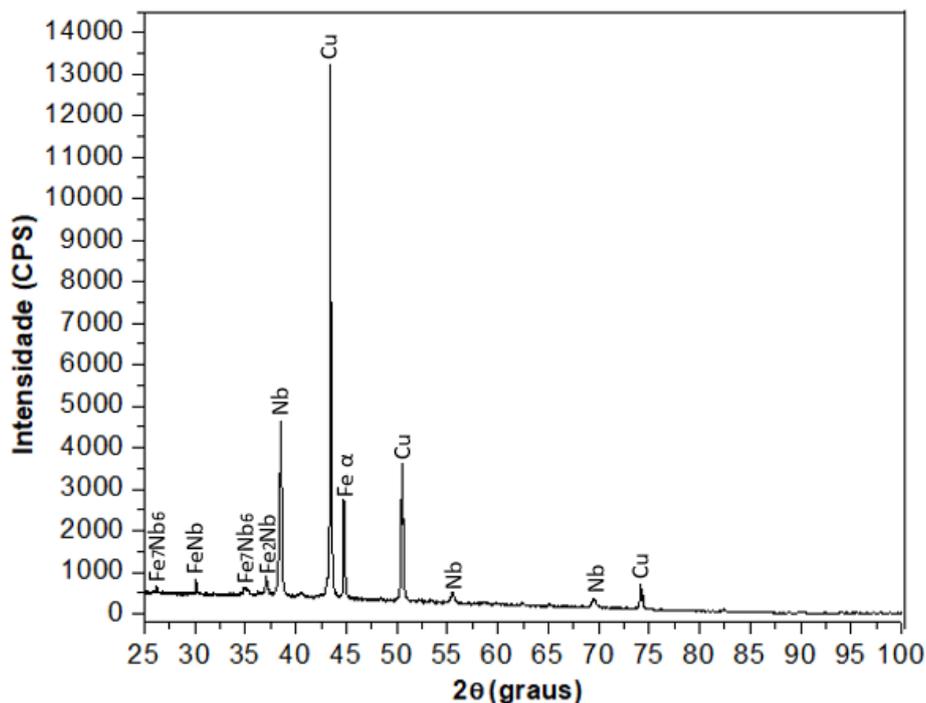


Figura 5.14 Difratoograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida a 950 °C.

De acordo com Voß *et al.* (2010), em um diagrama de fases termodinamicamente estável, a fase Fe_7Nb_6 é formada pela reação peritética entre as fases *Liquidus* e Fe_2Nb . A fase *Liquidus* é responsável pela reação eutética, originando $Fe-\delta$ e Fe_2Nb .

Os estudos de Zou *et al.* (2019) revelaram a presença da fase Fe_7Nb_6 no sistema estável Fe-Mo-Nb para as seções isotérmicas de 1100 °C e 1200 °C. Além desta fase, estavam presentes também a de Fe CCC e CFC, assim como a de Fe_2Nb hexagonal a 1100 °C; e Fe CCC e Fe_2Nb hexagonal a 1200 °C; além de outras fases contendo Mo.

Apesar de grande interesse da ciência pelo sistema Fe-Nb devido às várias aplicações atuais, a literatura ainda apresenta discrepâncias quanto às fases formadas, principalmente em relação aos intervalos de fusão e de homogeneidade dos intermetálicos. Estudos recentes apontam a existência de apenas duas fases intermetálicas: Fe_2Nb (hexagonal) e Fe_7Nb_6 (trigonal), o que contraria diagramas mais antigos (CHU *et al.*, 2018; SVEC *et al.*, 2020).

Analisando todos os difratogramas de forma conjunta, é possível dizer que a matriz sinterizada a diferentes temperaturas apresenta alto grau de cristalinidade, pois gerou a formação de picos bem definidos.

Para todas as temperaturas analisadas (750 °C a 950 °C) não foi observada a presença da fase NbH, o que indica que o hidrogênio saiu da estrutura do material pelo processo de desidrogenação, originando a fase Nb. Fatos semelhantes foram observados para sistemas contendo hidreto de titânio, que apontaram a transformação de TiH₂ para Ti (MA *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2016; MEI *et al.*, 2018).

Apesar da sinterização ter sido processada em contato com o ar, não foram identificadas fases de óxidos, uma vez que o processo foi bastante rápido (3 min). O mesmo ocorreu para as análises de DRX desenvolvidas por Sharma *et al.* (2016). Neste caso não foram observados picos de hidreto de titânio e o estudo apontou ausência de qualquer quantidade substancial de óxidos. A presença dessas fases no material pode prejudicar a efetividade da sinterização (LEE *et al.*, 2015).

Os difratogramas mostram que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu a solubilidade do Fe no Nb, contribuindo para a formação de novas fases do sistema binário Fe-Nb (ANDRÉ, 2019). A partir da temperatura de 800 °C é observada a presença da fase FeNb e à 950 °C surge também a fase Fe₇Nb₆.

As temperaturas de sinterização analisadas no presente trabalho compreendem o ponto de transformação alotrópica do ferro, que ocorre à 912 °C. Assim, para esta temperatura, espera-se a transformação de Fe- α (CCC) para Fe- γ (CFC). Entretanto, não foi observada a fase CFC nos difratogramas. Assim sendo, todo o Fe- γ transformado durante o processo de prensagem a quente em 900 °C e 950 °C experimentou uma mudança estrutural em consequência da solubilidade do Nb no Fe- γ , contribuindo para a formação da fase Fe₂Nb. Por essa razão, foi observado um aumento na intensidade dos picos relacionados à fase Fe₂Nb e ausência da fase Fe- γ para as temperaturas de 900 °C e 950 °C (ANDRÉ, 2019).

Observou-se a modificação da fase NbH para Nb, seguida da formação de novas fases à medida que a temperatura de sinterização aumentava. Esta ocorrência pode estar relacionada ao processo endotérmico de desidrogenação do hidreto de nióbio. Para que o hidrogênio seja eliminado da estrutura, o material precisa absorver e aumentar a energia do sistema. Como resultado tem-se o favorecimento do transporte de massa devido à diferença de potencial termodinâmico. Além disso, o aumento da temperatura de sinterização também contribui para a maior energia do sistema, o que gera o transporte de matéria por difusão atômica e a formação de novas fases (SOMANI *et al.*, 2018; ANDRÉ, 2019).

André (2019) analisou a matriz 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente com aplicação de pressão de 35 MPa durante 2 min. Em comparação ao material do presente trabalho, sinterizado por 3 min, o maior tempo de sinterização favoreceu a formação de nova fase já à 750 °C. Além disso, para a temperatura de 950 °C, mais fases foram observadas para a matriz de 3 min.

A Figura 5.16 apresenta a geometria molecular das fases identificadas Fe- α , Cu e Nb, destacando a estrutura cristalina CCC do ferro e CFC do cobre e nióbio.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.15 a 5.19 apresentam as imagens obtidas por MEV das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH. As micrografias revelam a morfologia das amostras para diferentes temperaturas de sinterização: 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C, respectivamente.

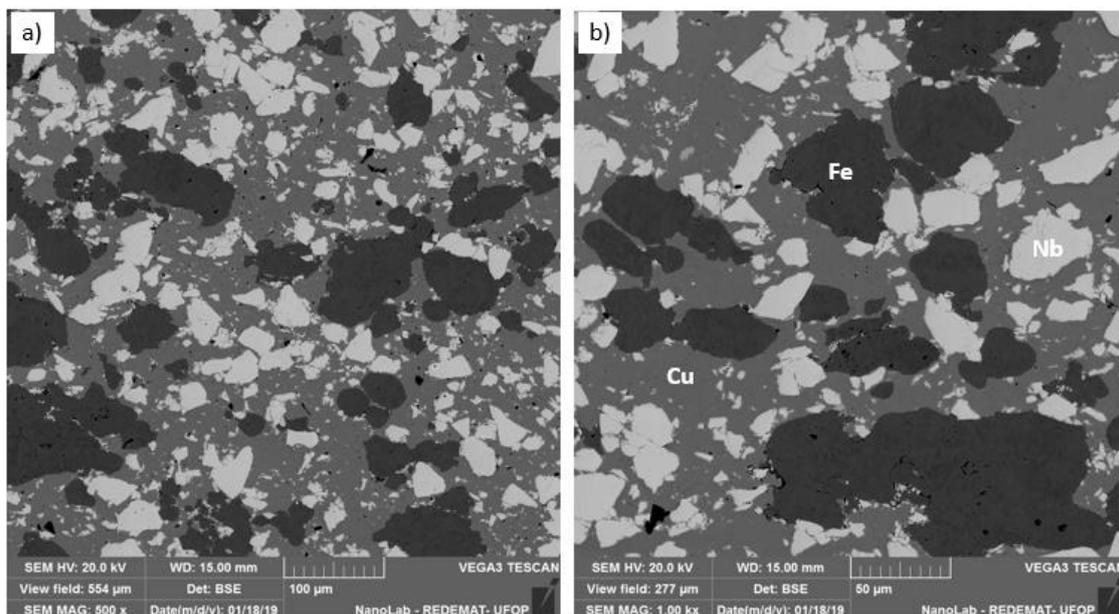


Figura 5.15 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 750 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x.

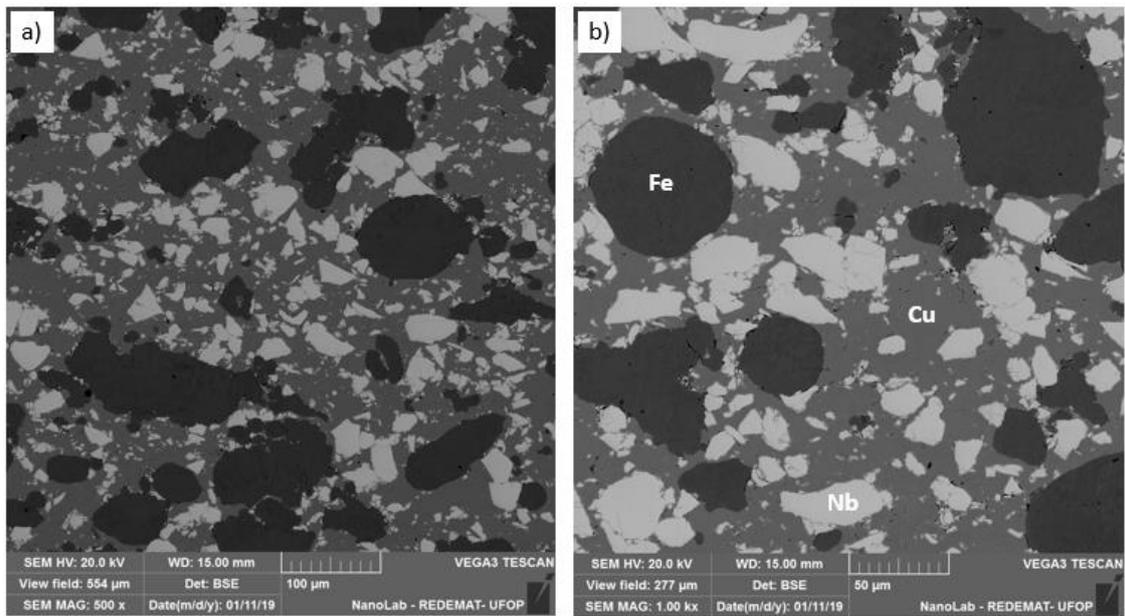


Figura 5.16 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 800 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x

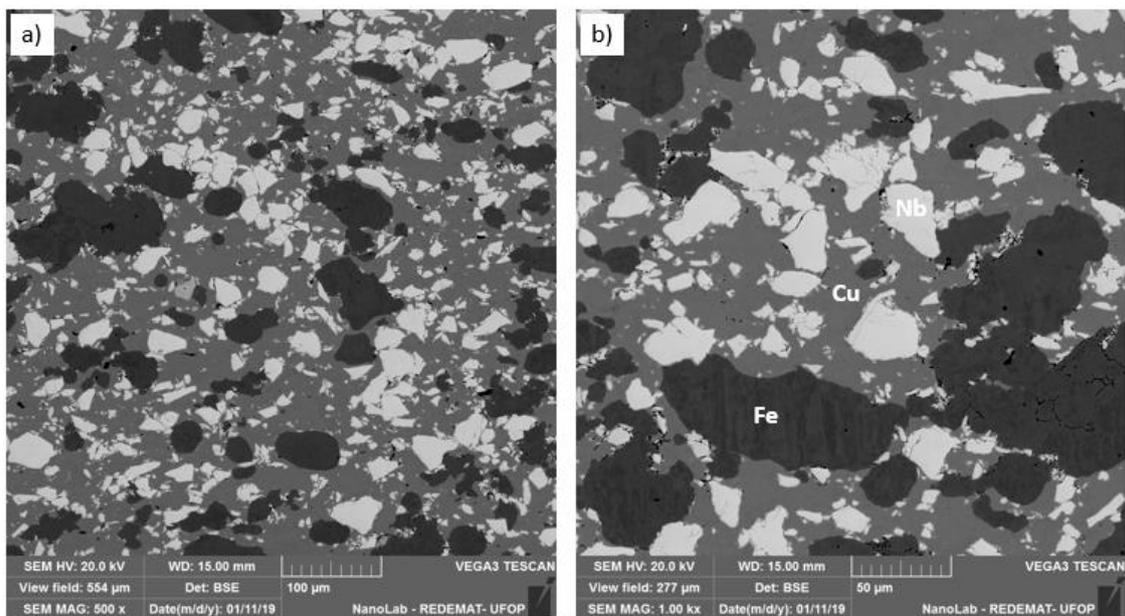


Figura 5.17 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 850 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x.

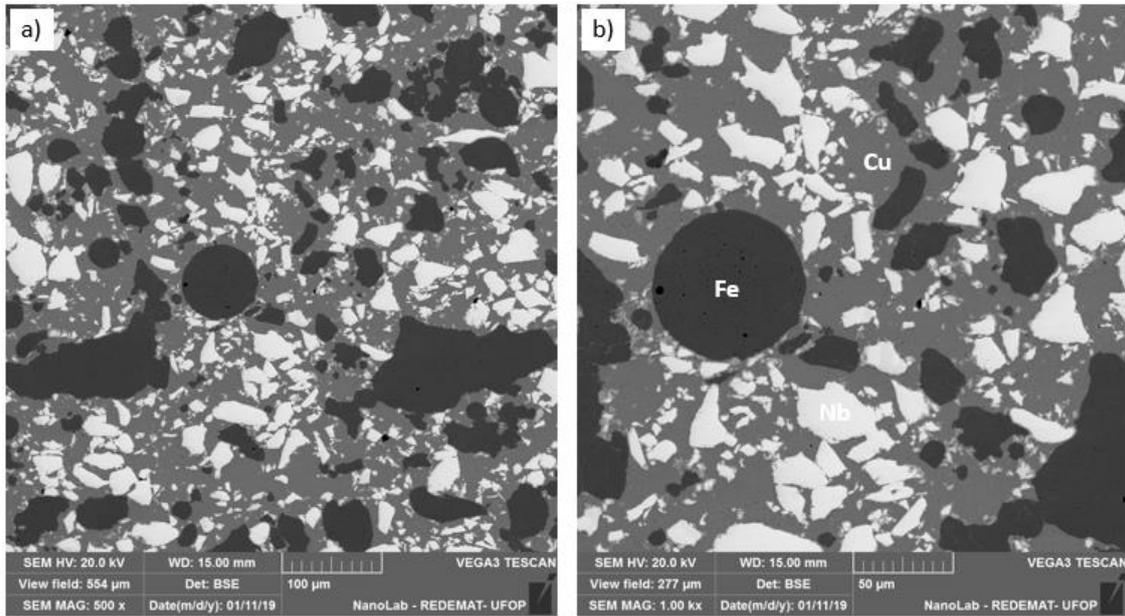


Figura 5.18 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 900 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x.

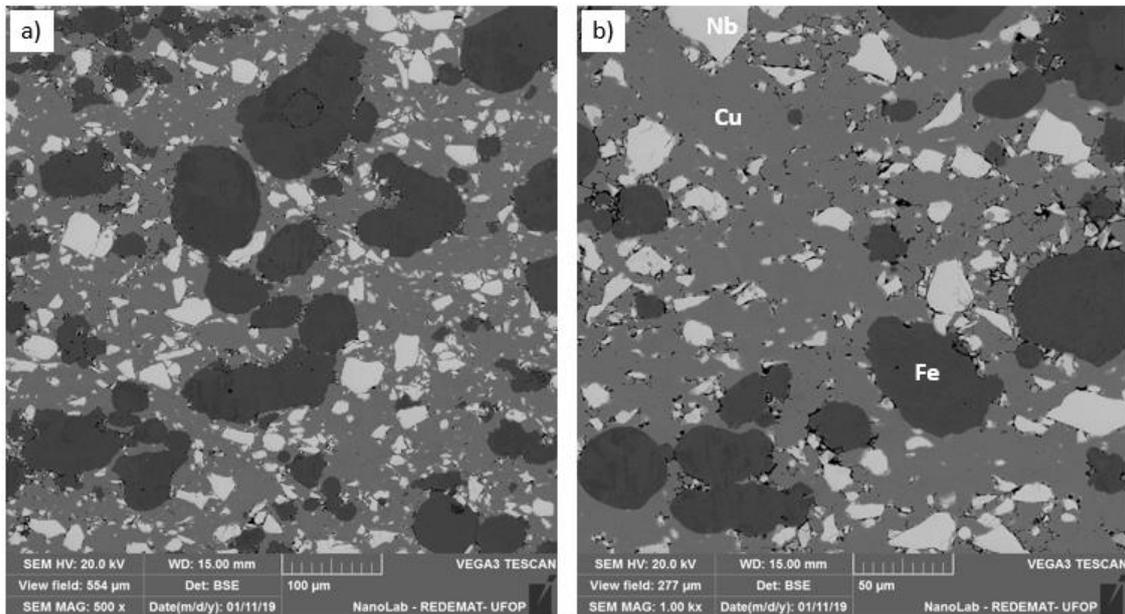


Figura 5.19 Microestrutura da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada a 950 °C obtida por MEV. Ampliação: (a) 500x e (b) 1000x.

A partir das imagens geradas por elétrons retroespalhados (BSE) é possível compreender a existência de fases de Fe, Cu e Nb. Os grãos correspondentes às fases de Fe aparecem na cor cinza escuro, o Cu é identificado no tom cinza intermediário e os grãos de Nb são as partes mais claras das imagens. A análise das micrografias revela a presença de aglomerados de Fe, aglomerados de Nb e uma base de Cu, para todas as matrizes sinterizadas a diferentes temperaturas. Como era de se esperar pelos resultados de DRX, não foi observada a fase NbH.

Observa-se que para as fases de Fe e Nb são encontradas porosidades ao redor e no interior dos grãos. Tal efeito indica que esses pós experimentaram a sinterização por fase sólida. Já os pós de Cu passaram pela sinterização por fase líquida, sendo esta fase responsável por preencher os espaços vazios percolando todos os demais grãos (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Segundo German (2014), as condições de sinterização são suficientes para fundir a fase Cu, um metal de menor ponto de fusão comparado aos demais elementos presentes na matriz. A fase líquida formada pelo cobre favorece a maior densificação do material.

5.2.3 Densidade

A densidade aparente das matrizes metálicas, calculadas a partir da razão massa/volume, é apresentada na Tabela 5.2. As amostras estão identificadas de acordo com a temperatura de sinterização ao qual foram submetidas.

Tabela 5.2 Densidade aparente das matrizes metálicas analisadas em função da temperatura de sinterização.

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)
750	7,66	0,22
800	7,61	0,29
850	7,68	0,20
900	7,80	0,18
950	7,74	0,55

Previamente havia sido calculada a densidade teórica das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH pela Lei das Misturas, equivalente a 7,96 g/cm³. Entretanto, as análises de DRX revelaram a desidrogenação do material, o que alteraria esse valor calculado. Embora o

hidrogênio não esteja mais presente na matriz como estava antes, a densidade teórica será utilizada como parâmetro de avaliação para os resultados de densidade aparente.

A principal diferença entre ambas as densidades se deve ao fato da densidade aparente considerar o material como um todo, ou seja, considera a presença de poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas, entre outros (OLIVEIRA, 2010). Ao contrário da densidade teórica que avalia o material como sendo um sólido “perfeito” e que, portanto, apresenta um valor fixo independente da amostra analisada. Em relação à porosidade, pode-se dizer que quanto mais o valor da densidade aparente se aproxima do valor da densidade teórica menor é a incidência de poros neste material.

Observou-se que as amostras sinterizadas à 900 °C foram as que apresentaram os valores mais próximos para ambas densidades. Assim, para esta temperatura as amostras revelaram uma menor incidência de poros que os demais lotes.

A Figura 5.20 apresenta o gráfico de densidade aparente em função da temperatura de sinterização.

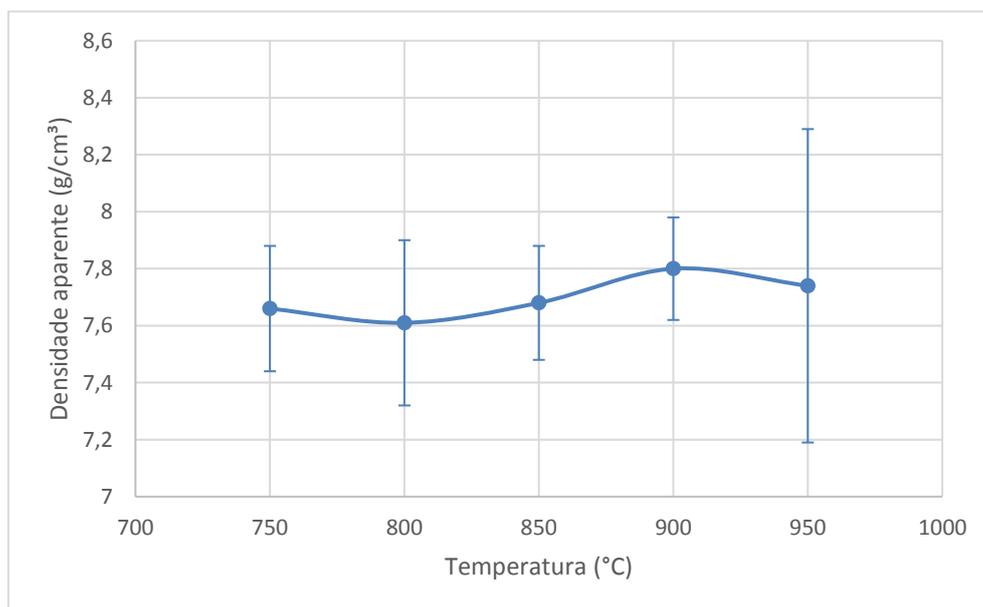


Figura 5.20 Densidade aparente das matrizes metálicas 25%Fe-50%Cu-25%NbH em função da temperatura de sinterização.

Lee *et al.* (2015) compararam o processo de sinterização entre o pó de um hidreto metálico e o pó do seu metal puro, neste caso TiH_2 e Ti , respectivamente. Para todas as temperaturas analisadas (1150 °C a 1350 °C), as amostras contendo hidreto apresentaram maior densificação

do que aquelas com a presença apenas do Ti. Os autores verificaram que a maior capacidade de sinterização do TiH_2 está relacionada à dissociação do hidreto, durante o estágio de desidrogenação. Devido à transformação de fase e liberação de átomos de hidrogênio, há a formação de poros na região periférica dos grãos de TiH_2 , o que torna este local mais instável. A saída do hidrogênio resulta na presença de um contorno de grão contendo titânio puro, acompanhada do crescimento desse grão, o que, por sua vez, aumenta a densidade observada (LEE *et al.*, 2015).

Estudos de Mei *et al.* (2018) também compararam as densidades de matrizes na presença e ausência do hidreto de titânio. As amostras foram submetidas a diferentes temperaturas: 800 °C a 1300 °C. Os resultados mostraram um aumento gradual da densidade aparente ao longo do aumento da temperatura para todas as matrizes, sendo que aquelas contendo apenas Ti apresentaram valores inferiores às amostras de TiH_2 e $TiH_{1,5}$. Mei *et al.* (2018) descreveram tal efeito como sendo resultado da maior fragilidade apresentada pelas amostras hidrogenadas, similar à de materiais cerâmicos. Assim, durante a compactação, as partículas mais quebradiças das matrizes contendo hidreto preenchem os orifícios do material com partículas mais finas, contribuindo para uma maior densificação. Quanto maior o teor de hidrogênio no hidreto de titânio, maior capacidade de densificação é observada.

Dessa forma, pode-se dizer que as matrizes do presente estudo indicam um comportamento similar ao retratado por Lee *et al.* (2015) e Mei *et al.* (2018). Foi observado que as matrizes 25%Fe-50%Cu-25%NbH passaram pelo processo de desidrogenação, embora não seja possível saber se houve algum resquício de H no material já que as análises de DRX não apresentaram a fase hidreto. Durante a saída do hidrogênio, a região ao redor dos contornos de grão de NbH se torna instável, com uma maior incidência de poros. Ao mesmo tempo, por ser um material frágil, as partículas de hidreto são fragmentadas em tamanhos menores, preenchendo esses espaços vazios e contribuindo para uma maior densificação das amostras. Como resultado, ocorre a transformação de fase de NbH em Nb e a diminuição da porosidade.

Além disso, é importante perceber também que, embora a sinterização das matrizes ocorra no estado sólido para o ferro e o nióbio neste trabalho, o cobre experimenta a sinterização por fase líquida em um sistema termodinamicamente instável. Assim, pode-se dizer que o cobre é a fase que mais contribui para o processo de densificação do material (DEL VILLAR *et al.*, 2001).

5.2.4 Porosidade

A porosidade das matrizes foi determinada por meio da metalografia quantitativa, com o objetivo de avaliar a efetividade da sinterização (Tabela 5.3). O uso do *software ImageJ* permitiu quantificar o teor de poros (%) presente nas amostras sinterizadas a diferentes temperaturas. Para cada lote foram analisadas cinco imagens obtidas por MEV, conforme norma ASTM E 1245-03. Mais detalhes são apresentados nas Figuras 1 a 5 do Apêndice D.

Tabela 5.3 Porosidade das matrizes metálicas para as diferentes temperaturas de sinterização.

Temperatura (°C)	Porosidade (%)	Desvio Padrão (%)
750	0,499	0,192
800	0,440	0,131
850	0,689	0,071
900	0,253	0,093
950	2,326	0,621

Por se tratar de matrizes metálicas obtidas por metalurgia do pó, era de se esperar a presença de porosidade nas amostras. Durante a produção de peças via MP, ocorre união de partículas em meio a espaços vazios que se transformam sob a ação de pressão e calor. Esses espaços vazios, denominados poros, representam a fração entre o volume ocupado pelo gás existente no material e o volume total ocupado por esse material (FONSECA *et al.*, 2016).

A partir dos resultados foi possível observar que as matrizes apresentaram uma porosidade muito baixa para as quatro primeiras temperaturas. Esta pequena incidência de poros já era prevista segundo análise da densidade. A alta temperatura à qual as amostras foram submetidas durante a prensagem a quente foi responsável por favorecer o processo de transporte de matéria por movimento atômico conhecido como difusão. Este processo auxiliou o preenchimento dos espaços vazios do material e o desaparecimento, ainda que parcial, dos poros (FONSECA *et al.*, 2016).

O aumento considerável da porosidade na temperatura de 950 °C pode estar relacionado ao processo de desidrogenação do hidreto e à formação de novas fases (Nb, Fe₂Nb, FeNb e Fe₇Nb₆) que trouxeram novo arranjo ao sistema. Para este lote de amostras a DRX revelou a maior quantidade de novas fases, incluindo a presença de Fe₇Nb₆ que só foi observada para esta temperatura.

Além disso, o desvio padrão também se manteve em valores mínimos, com exceção para a temperatura de 950 °C. Isto indica a boa representatividade dos resultados e a uniformidade de distribuição dos tamanhos dos poros, como pode ser visto nas Figuras 1 a 5 do Apêndice D.

Durante a análise da porosidade por metalografia quantitativa, também foram observados a incidência de alguns poros dentro de grãos, principalmente dentro da fase Fe. Como descrito por Fonseca *et al.* (2016), durante o processo de densificação os poros entre as partículas adjacentes diminuem continuamente. Devido à difusão, os átomos seguem para fora do contorno de grão preenchendo os espaços vazios. Entretanto, o crescimento de grão também favorecido pela sinterização pode iniciar muito antes que o preenchimento do poro finalize. Como resultado, alguns poros são aprisionados dentro dos grãos.

A Figura 5.21 apresenta a relação entre a porosidade e a densidade aparente das matrizes metálicas sinterizadas a diferentes temperaturas.

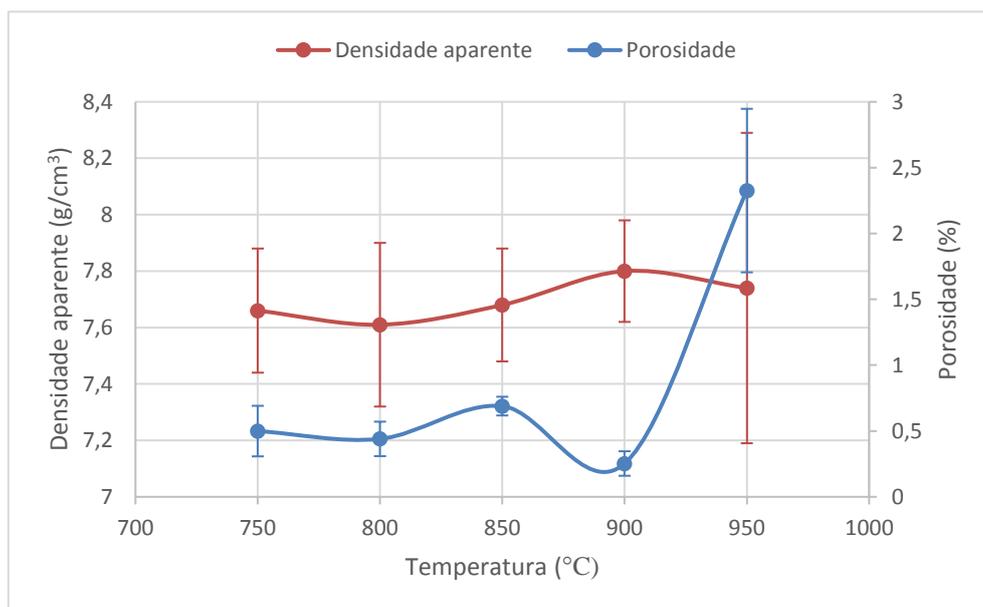


Figura 5.21 Relação entre porosidade e densidade aparente das matrizes metálicas.

Como discutido no subtópico 5.2.3, durante o processo de desidrogenação as partículas de hidreto fragmentam-se em tamanhos menores, preenchendo os espaços vazios e contribuindo para uma maior densificação do material. Então, só pelo fato do material ter sofrido a mudança de fase de NbH para Nb, já esperava-se uma alta densidade e, conseqüentemente, baixa porosidade (LEE, *et al.*, 2015; MEI *et al.*, 2018). Aliada ao fator temperatura, o tamanho e a

quantidade de poros se mantiveram em valores mínimos na faixa de temperatura de 750 °C a 900 °C, favorecendo a elevada densificação das matrizes metálicas.

A partir do gráfico é possível observar a relação contrária entre estes dois parâmetros principalmente à 900 °C: quanto maior a densificação de um material, menos poroso ele se torna. Verifica-se que para essa temperatura o material apresentou densificação máxima e, conseqüentemente, menor percentual de poros. Isto indica que o lote obtido à 900 °C foi o que apresentou maior efetividade de sinterização (OLIVEIRA, 2010).

Todavia, para avaliar a técnica de sinterização e o comportamento do material sob diferentes temperaturas de processamento, é importante ainda avaliar o efeito da porosidade sobre as propriedades mecânicas das matrizes. Como descrito pela literatura, a presença de poros no material tende a prejudicar suas propriedades mecânicas. A explicação se deve à concentração de tensão formada pelos poros, que são a principal causa dos defeitos dos produtos sinterizados, uma vez que facilitam o início e a propagação de trincas (FONSECA *et al.*, 2016; PELEGRINI *et al.*, 2011).

O efeito negativo da porosidade decorre sobre diversas propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza (FONSECA *et al.*, 2016). De acordo com Yoshimura *et al.* (2005), dentre as propriedades mecânicas dos materiais que são influenciadas pela porosidade, têm-se estudado especialmente o efeito dos poros sobre o módulo de elasticidade e sobre a resistência à flexão. Nos subtópicos 5.2.6 e 5.2.7 serão abordados os efeitos da porosidade sobre os ensaios de dureza e flexão, respectivamente.

5.2.5 Área Média das Partículas

As áreas médias das partículas de Fe e de Nb foram determinadas a partir da metalografia quantitativa com o uso do *software ImageJ*. Para cada lote de amostras foram analisadas cinco imagens obtidas por MEV, conforme norma ASTM E1382-97 (2015).

Para a presente pesquisa foi determinada a área média da partícula, e não o seu tamanho. O valor da área é calculado a partir da superfície da partícula no plano transversal da amostra e serve como base de cálculo para o valor do tamanho médio. A área média da partícula será utilizada no presente trabalho como parâmetro de análise das matrizes metálicas em estudo.

As áreas médias das partículas de ferro estão apresentadas na Tabela 5.4. Mais detalhes da análise podem ser encontrados no Apêndice B, Figuras 1 a 5.

Tabela 5.4 Área média de partícula (AMP) de Fe.

Temperatura (°C)	AMP de Fe (μm^2)	Desvio Padrão (μm^2)
750	458,700	82,392
800	517,186	103,655
850	533,733	107,083
900	348,326	77,744
950	491,971	144,471

Em um primeiro momento observa-se que o desvio padrão calculado para essas análises foi bastante elevado. A justificativa para esses valores pode estar relacionada a alguns fatores. Primeiramente, a análise para as partículas de ferro é feita de maneira semiautomática. Portanto, a precisão e assertividade dos resultados podem sofrer interferência do operador do *software*. Para minimizar este efeito, buscou-se manter o mesmo operador e igual processo metódico para todas as análises. Além disso, a norma ASTM E1382-97 (2015) estabelece a manipulação de pelo menos cinco imagens obtidas por MEV para o cálculo de área média de partícula. Neste caso foi utilizada exatamente esta quantidade para as análises do presente trabalho, uma vez que as amostras se apresentaram homogêneas no tamanho e na distribuição de aglomerados de partículas. Todavia, entende-se que quanto mais imagens forem utilizadas, mais representativos serão os resultados. Por fim, quando se tem uma distribuição não uniforme de áreas de partícula, é esperado que o desvio padrão calculado para as amostras seja elevado.

A Figura 5.22 apresenta a distribuição da área de partícula de Fe em função da temperatura de sinterização.

Analisando a distribuição das áreas das partículas de ferro das matrizes obtidas a diferentes temperaturas de sinterização, observa-se que, de fato, elas apresentaram grande variação de área, o que justifica o alto desvio padrão calculado. Observa-se também a presença de muitos *outliers*, que em estatística representam valores atípicos que se distanciam dos demais resultados da série.

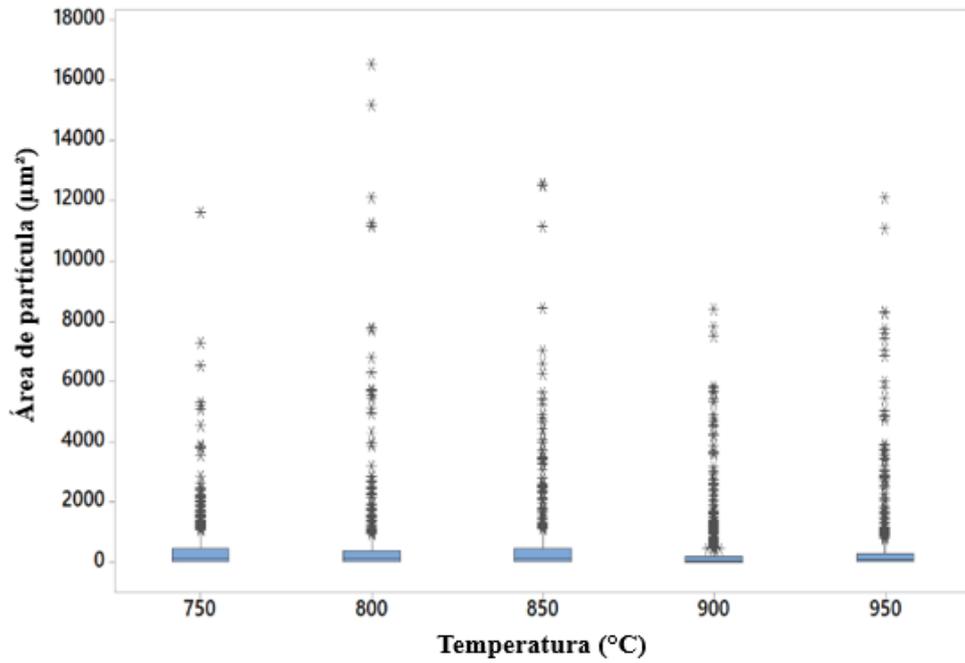


Figura 5.22 Distribuição da área das partículas de ferro em função da temperatura.

A partir da análise de um segundo gráfico (Figura 5.23), excluindo os *outliers*, é observado crescimento de partícula nos intervalos de 750 °C - 850 °C e de 900 °C - 950 °C ocasionado pelo calor. Observa-se ainda um comportamento não esperado quando a temperatura varia de 850 °C para 900 °C.

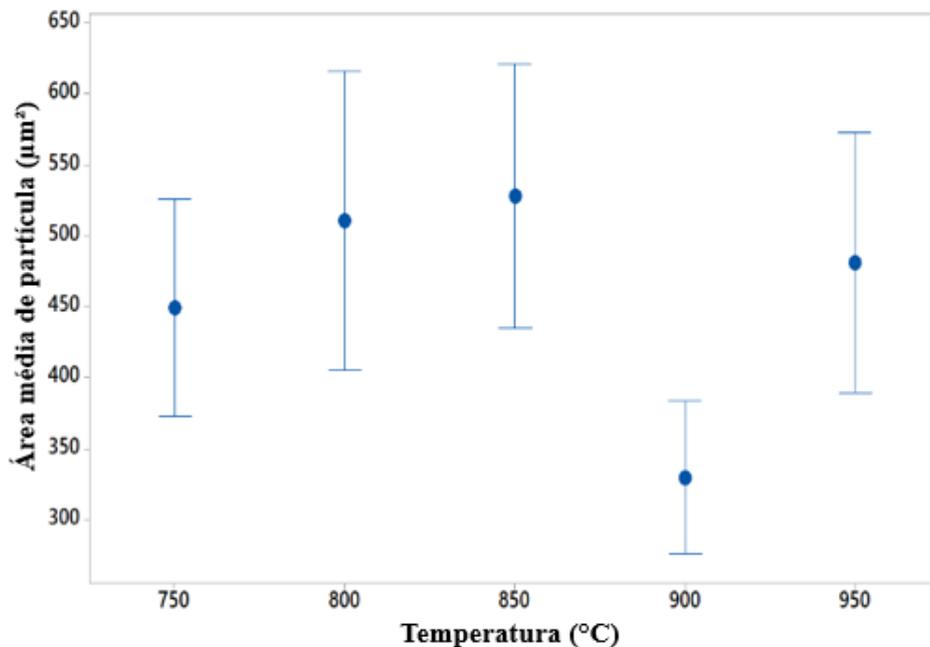


Figura 5.23 Área média de partícula de ferro para cada temperatura de sinterização. Intervalo de confiança de 95%.

Verifica-se que o aumento de temperatura provocou o crescimento de grão nos intervalos de 750 °C a 850 °C e de 900 °C a 950 °C. Efeito semelhante foi observado por Costa *et al.* (2002) ao estudar o comportamento de densificação do pó composto W-Cu para as partículas de tungstênio.

Como descrito anteriormente, observa-se crescimento da área média das partículas para duas faixas de temperatura e alteração na tendência de valores para o intervalo de 850 °C e 900 °C. Tal comportamento levanta a hipótese de que ocorram dois mecanismos de sinterização durante a prensagem a quente: 1) coalescência de grãos muito pequenos de Fe, que geram uma rede de grãos interligados e o conseqüente crescimento da partícula. 2) O cobre, que experimenta a sinterização por fase líquida, preenche o vazio em torno das partículas sólidas e, por difusão, é encaminhado para outros locais de porosidade aberta. Com efeito, essas mudanças no material provocam uma grande instabilidade da sua estrutura, o que gera o rearranjo das partículas (COSTA *et al.*, 2002). Como resultado, a estrutura das matrizes metálicas experimenta uma grande densificação, especialmente para a temperatura de 900 °C.

A Figura 5.24 relaciona os resultados de área média de partícula de Fe com a densidade aparente das matrizes metálicas obtidas em diferentes temperaturas de sinterização, destacando a maior densificação e a menor área média de partícula de Fe à 900 °C.

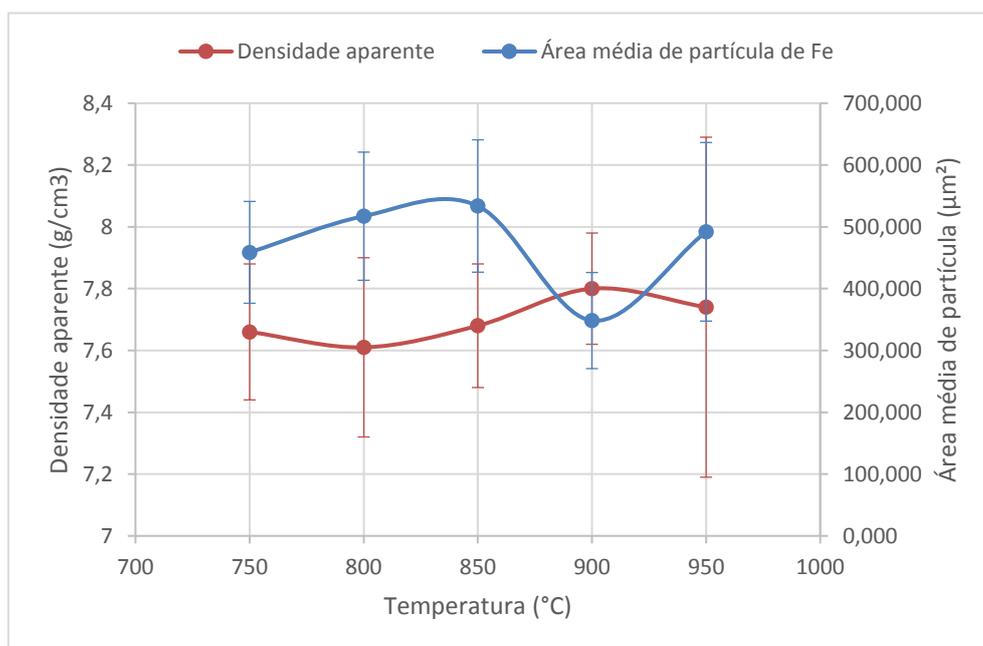


Figura 5.24 Relação entre densidade aparente, área média de partícula de Fe e temperatura de sinterização.

As áreas médias das partículas de nióbio, calculados por metalografia quantitativa, estão apresentados na Tabela 5.5. Mais detalhes desse estudo são apresentados no Apêndice C, Figuras 1 a 5.

Tabela 5.5 Área média de partícula (AMP) de Nb.

Temperatura (°C)	AMP de Nb (μm^2)	Desvio Padrão (μm^2)
750	95,050	12,148
800	86,413	6,859
850	82,355	4,987
900	74,590	10,478
950	57,471	5,779

Diferentemente do ferro, a análise para as partículas de nióbio é realizada de forma automática pelo *software*, o que contribui para o menor desvio padrão calculado. Junta-se a isso o fato de as partículas de nióbio terem apresentado menor distribuição de área do que as partículas de ferro (Figura 5.25).

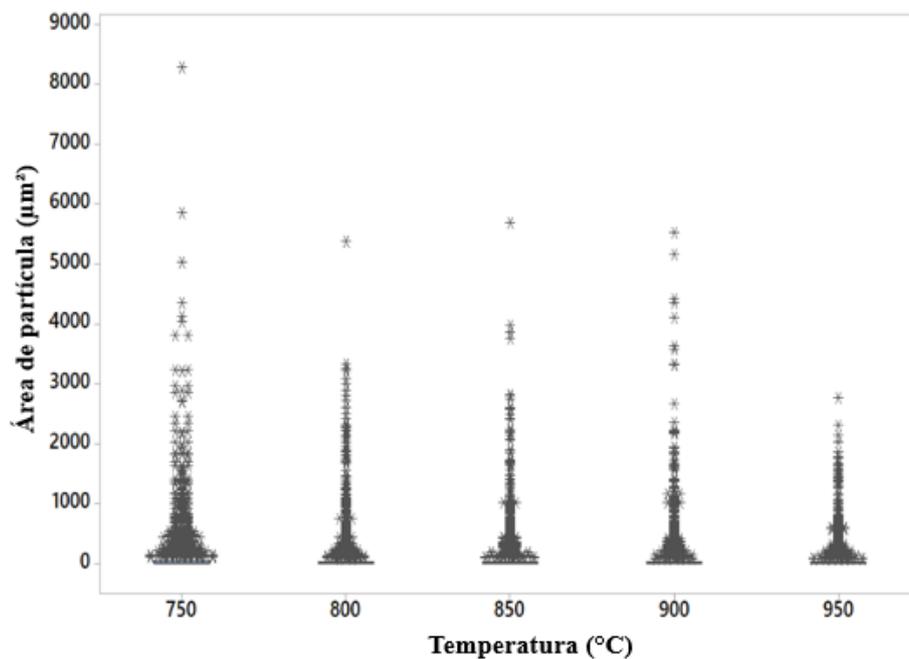


Figura 5.25 Distribuição da área das partículas de nióbio em função da temperatura.

A Figura 5.26 apresenta a evolução da área média de partícula de Nb para as diferentes temperaturas de sinterização.

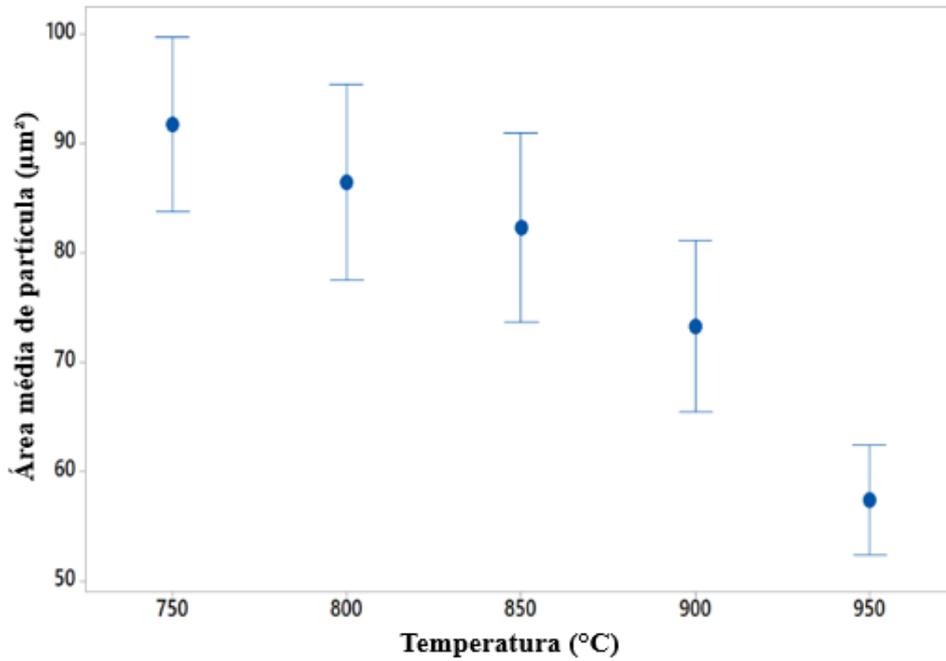


Figura 5.26 Área média de partícula de nióbio para cada temperatura de sinterização. Intervalo de confiança de 95%.

É observada uma diminuição gradativa da área média de partícula de nióbio com o aumento da temperatura de sinterização. Tal comportamento pode estar relacionado à presença de novas fases nas matrizes metálicas, como reveladas pelas análises de DRX, ou até mesmo pelo processo de desidrogenação do NbH (Figura 5.27).

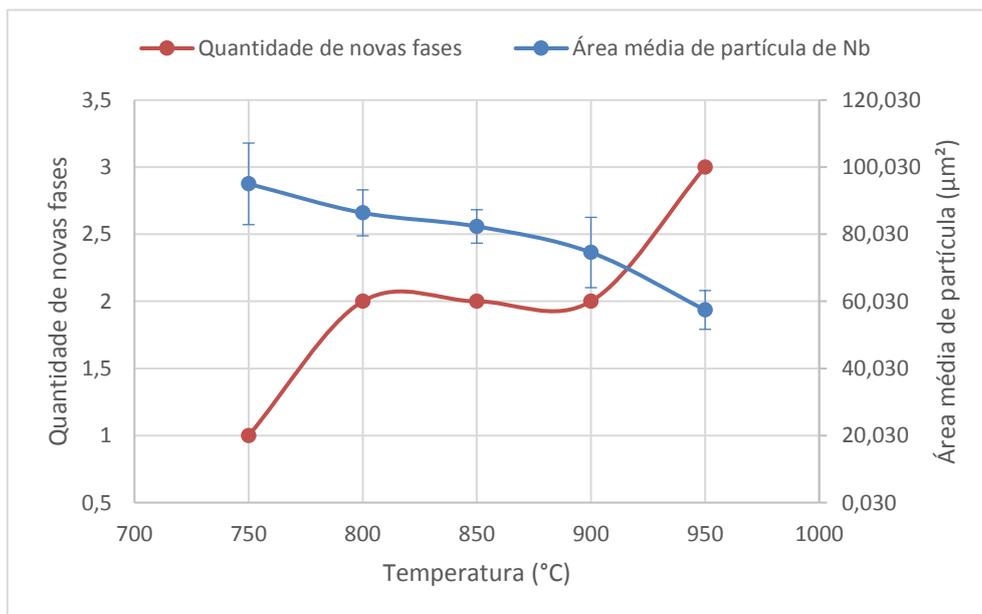


Figura 5.27 Relação entre área média de partícula de Nb, quantidade de novas fases e temperatura de sinterização.

A maior área média de partícula de Nb foi observada para a temperatura de sinterização de 750 °C, quando a quantidade de novas fases formadas nas matrizes metálicas foi de apenas uma (Fe₂Nb). Para as matrizes sinterizadas à 950 °C as análises de DRX revelaram presença de três novas fases – Fe₂Nb, FeNb e Fe₇Nb₆, enquanto a metalografia quantitativa registrou a menor área de partícula para o nióbio nesta temperatura.

Como já discutido nesta pesquisa, o hidrogênio saiu da estrutura do nióbio pelo processo de desidrogenação. Durante esta etapa, as partículas de hidreto, por serem frágeis, fragmentaram-se em tamanhos menores, o que foi influenciado também pela temperatura de sinterização (LEE *et al.*, 2015; MEI *et al.*, 2018). Como resultado, observou-se a formação de novas fases Fe-Nb, que trouxeram novo rearranjo ao sistema, e partículas de menores áreas para o Nb.

Dessa forma, o avanço da microestrutura para as matrizes metálicas ao longo do aumento da temperatura de sinterização foi acompanhado pela ausência do hidrogênio na estrutura do nióbio, diminuição gradual da área média da partícula de Nb e aumento da quantidade de novas fases presentes no material.

5.2.6 Dureza *Vickers*

Para a determinação da Dureza *Vickers* foram feitas dez indentações em cada corpo de prova. Foram testadas 5 amostras para cada temperatura de sinterização. Após a determinação do comprimento dos diâmetros de cada indentação, foi possível calcular o valor de HV5 e o desvio padrão de cada lote de amostras (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Dureza *Vickers* (HV5) das matrizes metálicas para as diferentes temperaturas de sinterização.

Temperatura (°C)	Dureza <i>Vickers</i> (kgf/mm ²) *	Desvio padrão (kgf/mm ²) *
750	94,76	12,73
800	94,96	15,15
850	96,95	9,90
900	94,67	19,61
950	113,32	33,81

* 1 kgf/mm² = 9,80665 MPa.

Observa-se que os resultados de dureza obtidos para o intervalo de temperatura de 750 °C à 900 °C se encontram em uma mesma faixa de valores, apresentando semelhança quanto ao

desvio padrão. Pacheco *et al.* (2007) também não observaram sensível diferença nos valores obtidos de dureza quando os desvios padrão se encontravam no mesmo patamar para as suas amostras.

Considerando apenas os valores de dureza encontrados para as quatro primeiras temperaturas de sinterização, o melhor resultado foi obtido à 850 °C (96,95 kgf/mm²). Por outro lado, ainda que o desvio padrão encontrado à 950 °C se distancie dos demais, esta temperatura se destaca por apresentar a maior dureza (113,32 kgf/mm²) entre todas as matrizes analisadas. Caso semelhante foi observado por Yoshimura *et al.* (2005), que relatou o aumento da dureza para a maior temperatura de sinterização.

Esta elevada dureza observada para a temperatura de 950 °C pode estar relacionada à maior presença de fases Fe-Nb, como demonstrado pelas análises de DRX (Figura 5.28). Ao aumentar a temperatura de sinterização das matrizes, ocorre uma melhor solubilidade do Fe no Nb, o que favorece a maior formação de fases intermetálicas e o endurecimento do material (OLIVEIRA; BATISTA, 2014).

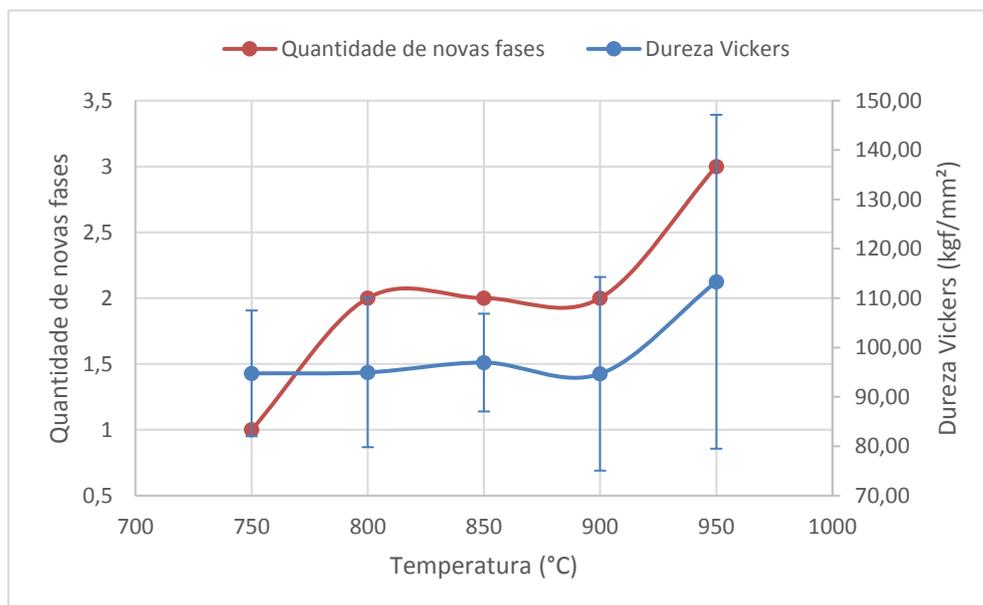


Figura 5.28 Relação entre dureza *Vickers* e quantidade de novas fases formadas nas matrizes metálicas.

Oliveira *et al.* (2018) relatam que o aumento da temperatura favorece mecanismos de difusão durante o processo de sinterização que estão relacionados à maior densificação das amostras. A dureza mais elevada indica uma melhoria das propriedades mecânicas do material e maior

atuação dos mecanismos de densificação. Como resultado, as matrizes que apresentam os maiores valores de dureza poderiam ser vistas como aquelas que possuem alta sinterabilidade. A Figura 5.29 relaciona os resultados de dureza *Vickers* e de porosidade para as diferentes temperaturas de sinterização.

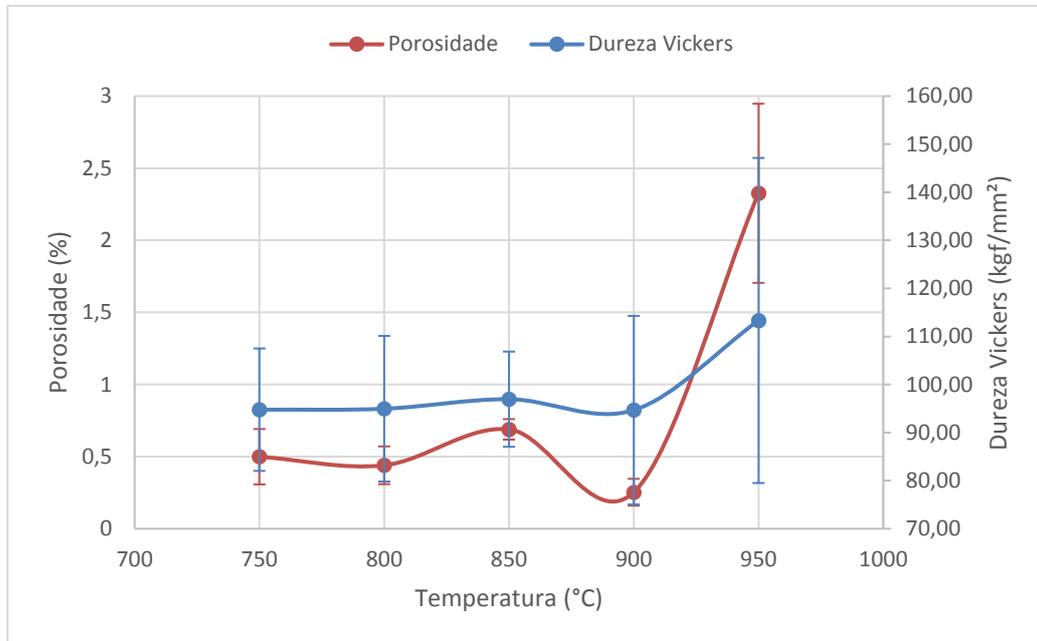


Figura 5.29 Relação entre dureza *Vickers* e porosidade das matrizes metálicas.

Observa-se que a dureza *Vickers* apresenta o mesmo perfil de comportamento da porosidade das matrizes metálicas. Embora se esperasse uma menor porosidade e maior densificação para a maior dureza, como retratado por Oliveira *et al.* (2018), o comportamento contraditório pode estar relacionado à influência das novas fases, como descrito anteriormente.

Dessa forma, pode-se dizer que a maior dureza do material em estudo está muito mais relacionada à presença de novas fases intermetálicas que favoreceram o endurecimento da matriz do que à maior densificação em si. De todo modo, a maior incidência de poros para a temperatura de 950 °C não impediu que o material apresentasse a maior dureza entre todas as temperaturas de sinterização.

5.2.7 Ensaio de Flexão

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de tensão máxima de ruptura e módulo de elasticidade obtidos por meio do ensaio de flexão a três pontos.

Tabela 5.7 Resultados de tensão máxima de ruptura ($\sigma_{\text{máx}}$) e módulo de elasticidade (E) das matrizes metálicas.

Temperatura (°C)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Desvio padrão (MPa)	E (GPa)	Desvio padrão (MPa)
750	327,44	14,94	126,59	17,22
800	315,66	38,84	110,22	3,91
850	330,39	32,71	109,36	10,73
900	364,21	36,27	113,54	9,73
950	377,76	86,82	138,12	30,33

Para o presente trabalho, busca-se a correlação entre as propriedades físicas e mecânicas das matrizes metálicas obtidas a diferentes temperaturas de sinterização. Dentre estas relações, a literatura tem estudado principalmente a influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade e a resistência à flexão (YOSHIMURA *et al.*, 2005).

A Figura 5.30 apresenta a relação entre tensão máxima de ruptura e porosidade.

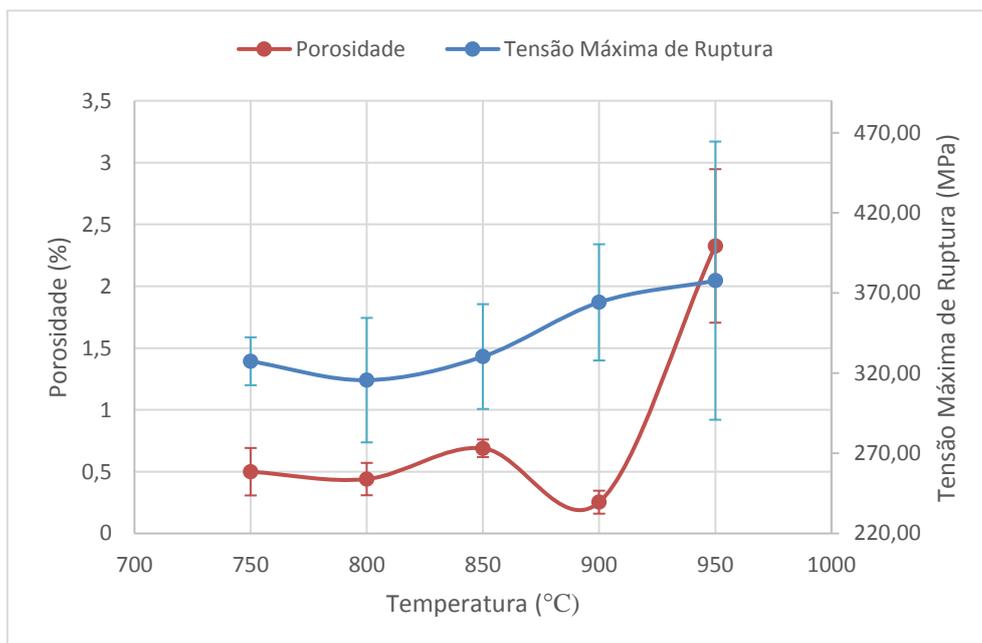


Figura 5.30 Relação entre tensão máxima de ruptura e porosidade das matrizes metálicas.

Sabe-se que a presença de porosidade no material tende a prejudicar as suas propriedades mecânicas. A explicação se deve à concentração de tensão formada pelos poros, que são a principal causa dos defeitos dos produtos sinterizados, uma vez que facilitam o início e a propagação de trincas. Tal efeito foi claramente observado para a temperatura de 900 °C, onde

um maior teor de poros contribuiu para a menor tensão máxima de ruptura. Este comportamento também foi observado por Yoshimura *et al.* (2005) em seus estudos.

Por outro lado, para as demais temperaturas não foi observado um efeito tão negativo dos poros sobre a tensão máxima de ruptura, como previa a literatura. À 950 °C, por exemplo, o material apresentou o maior valor para esta propriedade embora tenha apresentado também a maior porosidade. Este comportamento pode estar relacionado à formação das novas fases Fe-Nb e dissociação do NbH, que trouxeram um novo rearranjo ao sistema.

A Figura 5.31 apresenta a relação entre módulo de elasticidade e porosidade.

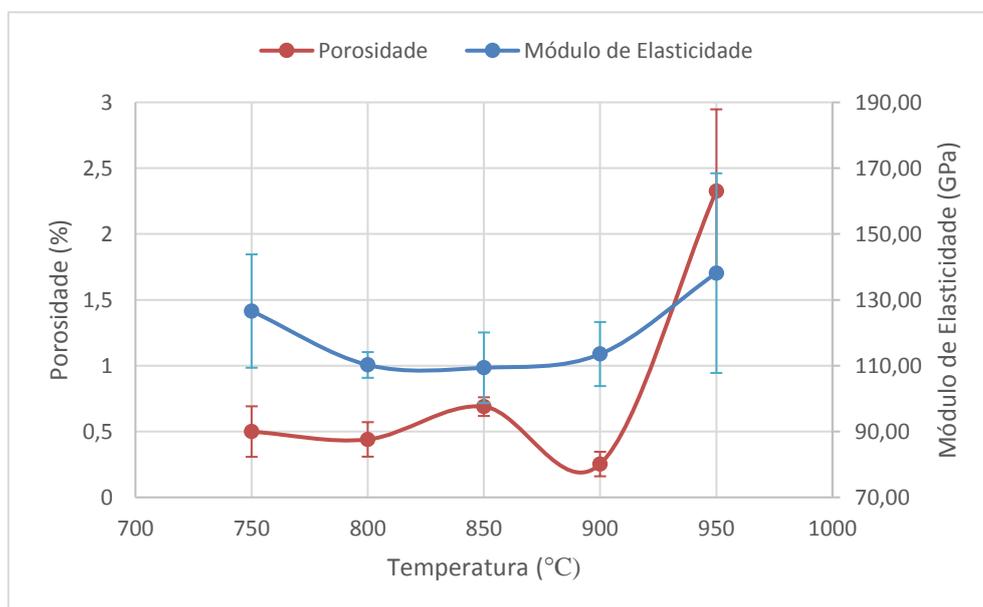


Figura 5.31 Relação entre módulo de elasticidade e porosidade das matrizes metálicas.

Verifica-se que para a faixa de temperatura de 750 °C a 900 °C a porosidade teve um efeito negativo sobre o módulo de elasticidade. Ou seja, a maior presença de poros resultou em menor E. Comportamento semelhante também foi observado por Michelena *et al.* (2013), Ruiz *et al.* (2000), Yoshimura *et al.* (2005) e Rodrigues *et al.* (2004) em seus estudos.

A temperatura máxima de sinterização de 950 °C revelou o maior módulo de elasticidade dentre todas as matrizes metálicas. Efeito similar também foi alcançado por Pinheiro *et al.* (2010), que descreveu o aumento de E em função do aumento da temperatura de sinterização das suas amostras cerâmicas. Entretanto, não era esperado que o maior valor de módulo de elasticidade

fosse encontrado para as matrizes mais porosas, assim como ocorreu também para a tensão de ruptura à flexão.

A explicação para os valores máximos de módulo de elasticidade e tensão de ruptura terem coincidido com a maior temperatura de sinterização, pode estar relacionada à influência das novas fases intermetálicas reveladas pela DRX. Assim como aconteceu também para a dureza *Vickers*, as propriedades mecânicas das matrizes metálicas foram favorecidas com a presença das fases Fe-Nb e com a maior temperatura de sinterização.

A Figura 5.32 mostra o aumento das propriedades mecânicas em função da maior temperatura de sinterização.

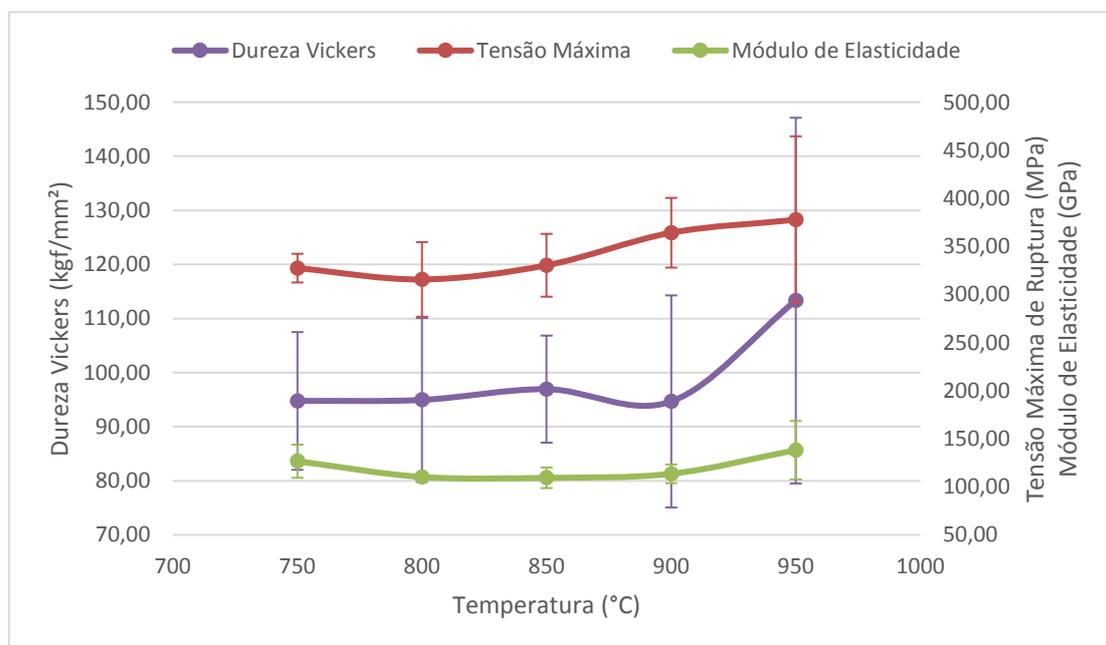


Figura 5.32 Relação entre dureza *Vickers*, tensão máxima de ruptura e módulo de elasticidade das matrizes metálicas.

Para a temperatura de sinterização de 950 °C a DRX indicou a presença das novas fases: Fe_7Nb_6 , FeNb e Fe_2Nb . Como Fe_7Nb_6 foi revelada apenas nesta temperatura, pressupõe-se que esta tenha sido a principal fase que favoreceu a melhora das propriedades mecânicas das matrizes metálicas.

Correlações também podem ser estabelecidas entre as propriedades mecânicas das matrizes em estudo e as áreas médias de partícula calculadas para o Fe e para o Nb (Figura 5.33). A partir do gráfico observa-se que as três propriedades mecânicas retratadas – dureza *Vickers*, tensão

máxima e módulo de elasticidade – apresentaram uma tendência de crescimento com a diminuição da área média de partícula de Nb.

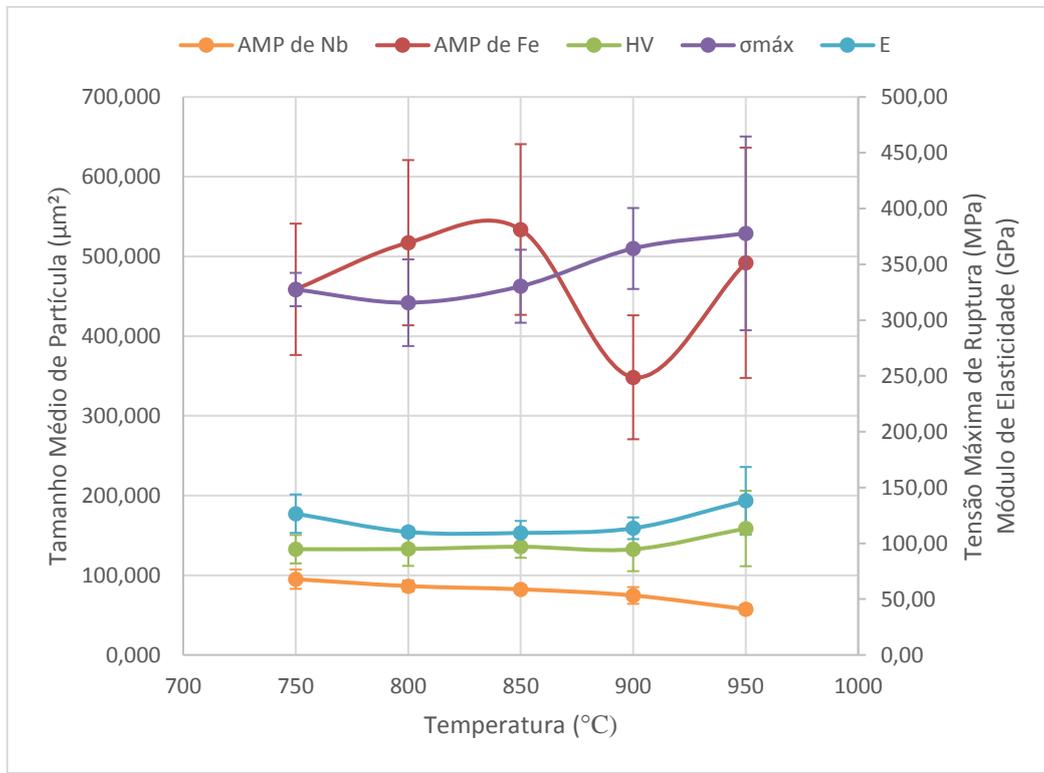


Figura 5.33 Relação entre dureza *Vickers* (HV), tensão máxima de ruptura ($\sigma_{máx}$), módulo de elasticidade (E) e área média de partícula (AMP) de Fe e Nb das matrizes metálicas.

Como já discutido, o processo de desidrogenação experimentado pelo material resultou no rearranjo do sistema e fragmentação das partículas de hidreto. Estas alterações contribuíram para a melhoria das propriedades mecânicas das matrizes. Por sua vez, a variação da área média de partícula de Fe está muito mais relacionada à densidade aparente e à porosidade do material, como já retratado, do que com os resultados de ensaio de dureza e flexão em si.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

As pesquisas realizadas até o momento em relação ao pó de hidreto de nióbio são bastante recentes e em número reduzido, o que expande a possibilidade de novos desenvolvimentos com esse material.

Quanto à Metalurgia do Pó, vantagens como menor consumo de energia e maior aproveitamento de matéria prima tornam esse método de produção altamente promissor. Por também ser um campo amplo, estudos nessa área tendem a crescer.

Na presente pesquisa, os diâmetros dos pós metálicos de Fe, Cu e NbH foram estabelecidos pela análise granulométrica como sendo iguais a 97,22 μm , 26,82 μm e 21,84 μm respectivamente, com ressalvas para o pó de Fe.

O pó de Fe apresentou diferentes morfologias, sendo as principais: irregular, esférica, arredondada e agregado, revelando também pequenas variações nos tamanhos de partículas. O pó de Cu apresentou morfologias do tipo esférica, arredondada, ligamental e irregular, manifestando também pequenas variações nos tamanhos de partículas. O pó de NbH apresentou partículas de diversos tamanhos e morfologias do tipo angular e irregular. No geral, os três pós metálicos apresentam uma boa distribuição granulométrica.

Nas análises de DRX, os pós metálicos de Fe, Cu e NbH apresentaram, respectivamente, as fases cristalinas Fe (CCC), Cu (CFC) e NbH (ortorrômbica).

Para todas as temperaturas de sinterização por prensagem a quente utilizadas neste trabalho (750° a 950°C) foi observado que o Cu foi sinterizado por fase líquida e os pós de Fe e de NbH por fase sólida. Pode-se dizer que o cobre é a fase que mais contribuiu para o processo de densificação do material.

Além disso, a temperatura teve um papel importante sobre as fases identificadas pela DRX. O calor aplicado foi suficiente para provocar a desidrogenação do hidreto e proporcionar a formação de novas fases: FeNb, Fe₂Nb e Fe₇Nb₆. Portanto, não foi identificada a fase NbH em nenhuma das matrizes metálicas após a sinterização, indicando a eliminação do H na estrutura do Nb.

O aumento da temperatura de sinterização favoreceu a formação das fases FeNb, Fe₂Nb e Fe₇Nb₆, chegando ao valor máximo para a temperatura de 950 °C.

As análises realizadas para as matrizes metálicas mostraram que as propriedades físicas e mecânicas do material estão intimamente relacionadas à temperatura de sinterização. Com esse propósito, buscou-se compreender o comportamento da matriz 25%Fe-50%Cu-25%NbH em função da alteração da temperatura de sinterização e a forma como as propriedades relacionam-se entre si.

Os resultados apontam correlações entre as propriedades físicas e mecânicas do material, que puderam ser associadas aos estudos de metalografia quantitativa das matrizes.

Foi observado que o aumento da temperatura e a formação de novas fases favoreceu os mecanismos de difusão e endurecimento do material, revelando maior dureza (113,32 kgf/mm²), módulo de elasticidade (138,12 GPa) e tensão máxima de ruptura à flexão (377,76 MPa) à 950 °C.

Para as demais temperaturas, 750 °C a 900 °C, verificou-se que prevaleceu o efeito da porosidade sobre as propriedades. A diminuição da quantidade de poros na estrutura do material melhora as suas propriedades mecânicas e resulta em uma maior densificação das matrizes. Foi observado que a amostra sinterizada à 900 °C apresentou os melhores valores de densidade aparente (7,80 g/cm³) e porosidade (0,253%), obtendo também elevados valores de dureza (94,67 kgf/mm²), módulo de elasticidade (113,54 GPa) e tensão máxima de ruptura à flexão (364,21 MPa).

Quanto à área média das partículas de Fe e Nb, as temperaturas de sinterização e as novas fases formadas também desempenharam grande influência sobre esses resultados. Para as partículas de Fe foi observado o crescimento do grão com o aumento da temperatura e um desvio de resultado a 900 °C causado pela instabilidade da estrutura e rearranjo das partículas. Para o Nb verificou-se diminuição da área média de partícula em função do aumento da temperatura de sinterização, o que pode estar relacionado ao processo de desidrogenação do hidreto e à formação de novas fases no material.

A tendência de crescimento observada para os valores das propriedades mecânicas retratadas acompanhou a diminuição da área média de partícula do Nb. O processo de desidrogenação experimentado pelo material resultou no rearranjo do sistema e fragmentação das partículas de hidreto. Estas alterações contribuíram para a melhoria nos valores de dureza *Vickers*, tensão máxima e módulo de elasticidade. Por sua vez, a variação da área média de partícula de Fe está

muito mais relacionada à densidade aparente e à porosidade do material, como já retratado, do que com os resultados de ensaio de dureza e flexão em si.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são apresentadas algumas sugestões para futuros trabalhos com a matriz 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por metalurgia do pó.

- Utilizar o método de *Rietveld* a fim de se demonstrar as distorções que os átomos de hidrogênio promovem nas estruturas investigadas por meio da análise do volume e densidade da célula unitária;
- Caracterizar quimicamente a matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente para a pressão de 35 MPa e tempo de 3 min de sinterização;
- Utilizar outro programa de metalografia quantitativa (sugestão: *Quantikov*) para análise da matriz em questão e comparação dos resultados.
- Calcular o valor dos tamanhos médios de partícula de Fe e de Nb a partir dos resultados de área média de partícula apresentados na presente pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, G.; SMID, I.; PARK, S. J.; GERMAN, R. M. Development of niobium powder injection molding. Part II: Debinding and sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 25, n. 3, p. 226–236, 2007.

ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM E 1382-97 - Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**. In Annual Book of ASTM Standards, 2015

ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM E 1245-03 - Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. In Annual Book of ASTM Standards, 2016.

ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. DA S.; GANDRA, G. T. **O Cobre Brasileiro em Ascensão no Cenário Mundial**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 13, p. 65-94, 2001.

ANDRÉ, P. DE S. **Estudo químico e estrutural da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH sinterizada por prensagem a quente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto. 119 p. 2019.

ASM - American Society for Metals. **Metals Handbook**. v. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International, Décima edição, Metals Park-Ohio, 3470 p., 1992.

BARTHELEMY, H.; WEBER, M.; BARBIER, F. Hydrogen storage : Recent improvements and industrial perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>>.

BIRNBAUM, H. K.; GROSSBECK, M. L.; AMANO, M. Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 49, p. 357–370, 1976.

BONNEAU, M. Feature of Keen® Prealloyed Powders. **Proc. Euro Powder Metallurgy Bond Systems**, v. 3, p. 3–8, 2006.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química - A Ciência Central**. 9ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2005.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a ed. 2002. 589 p.

CHANG, P.; ZOU, N.; WANG, J.; SHEN, J.; LU, X. Investigation on the structures of t1 and t2 compounds in the Zr e Fe e Cu system and phase equilibria of the Zr e Nb e Fe e Cu system. **Journal of Nuclear Materials**, v. 524, p. 111–118, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.034>>.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó: Técnica e Produtos**. 3a ed. 2001.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**, v. 63, p. 303–310, 2017.

CHU, Q.; ZHANG, M.; LI, J.; YAN, F.; YAN, C. Effect of Cu on microstructure evolution and mechanical properties of Fe-Nb dissimilar welds. **Materials Letters**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.086>>.

COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; DE LIMA, N. B.; GOMES, U. U.; ALVES JUNIOR, C.; DA SILVA, A. G. P.; RODRIGUES, D. Comportamento de densificação do pó compósito W-CU constituído por nanocristalitos de tungstênio. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** . p.2020–2026, 2002.

COTTERILL, P. The hydrogen embrittlement of metals. **Progress in Materials Science**, v. 9, n. 4, p. 205–250, 1961.

DANNINGER, H.; CALDERON, R. DE O.; GIERL-MAYER, C. Powder Metallurgy and Sintered Materials. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2017.

DEL VILLAR, M.; MURO, P.; SÁNCHEZ, J. M.; ITURRIZA, I.; CASTRO, F. Consolidation of diamond tools using Cu – Co – Fe based alloys as metallic binders. **Powder Metallurgy**, v. 44, n. 1, p. 82–90, 2001.

DIAS, F. C. **Uso do software Image J para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008. 145 p.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653 p.

DNPM. **Sumário Mineral**. v. 36. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 131 p. 2016.

FONSECA, M. H. DE F.; BARBOSA, M. P. S.; VILAR, Z. T.; LUCENA JUNIOR, U. P.; LOBO, C. J. DE S. Estudo da influência da porosidade em materiais cerâmicos. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** . p.1341–1352, 2016.

GABRIEL, S. B.; BRUM, M. C.; CANDIOTO, K. C. G.; et al. Kinetics of thermal decomposition of niobium hydride. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 30, n. 1, p. 38–41, 2012.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2ª edição. Princeton, NJ: MPPIF, 1994.

GERMAN, R. M. **Sintering From Empirical Observations To Scientific Principles**. Primeira edição. Oxford. Editora Elsevier. 535 p. 2014.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós**. Primeira edição. Natal: UFRN Editora Universitária, 198 p. 1993.

GRAÇA, A. B. R. A.; FERREIRA, J. L. G.; BAÍA, D. M.; et al. Implementação de Software para Reconstrução 3D Utilizando Imagens 2D de Microestruturas Obtidas Através da Técnica de Seccionamento em Série. EAMC 2019 Anais do XII Encontro Acadêmico de Modelagem Computacional. **Anais...** , 2019.

GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal: Production-properties-processing. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 24, n. 4, p. 275–282, 2006.

HÖGANÄS. **Höganäs Handbook for Sintered Components**. v. 2. Production of Sintered Components. Höganäs AB, 169 p. 1997.

HOU, M.; GUO, S.; YANG, L.; et al. Fabrication of Fe-Cu matrix diamond composite by microwave hot pressing sintering. **Powder Technology**, v. 338, p. 36–43, 2018.

IGNACIO, J. DA S. **Processamento e Análise Digital de Imagens em Estudos da Cinética de Recristalização de Ligas Al-Mg-X**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo. 2013.

JAMES, W. Powder Metallurgy Methods and Applications. **ASM Handbook**, p. 9-19, 2015.

KOMIYA, K.; SHINZATO, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M.; YASUDA, I. Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404–406, p. 257–260, 2005.

KONSTANTY, J. **Powder metallurgy diamond tools**. Amsterdam: Elsevier, 2005. 152 p.

KUJI, T.; OATES, W. A. Thermodynamic properties of Nb-H alloys I: the alpha phase. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 102, p. 251–260, 1984.

LAWLEY, A. Modern Powder Metallurgy Science and Technology. **Journal of Metals**, p. 15–25, 1986.

LEE, D.-W.; LEE, H.-S.; PARK, J.-H.; SHIN, S.-M.; WANG, J.-P. Sintering of Titanium Hydride Powder Compaction. **Procedia Manufacturing**, v. 2, p. 550–557, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.095>>.

LEITE, G. S.; SANDIM, H. R. Z.; CINTHO, O. M. Sinterização Do Nióbio: Efeito Da Granulometria Dos Pós. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 2, p. 132–137, 2011.

LONG, J. H.; GONG, H. An initio calculation of NbH phases with low H compositions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 11798–11806, 2014.

MA, M.; LIANG, L.; WANG, L.; WANG, Y.; CHIENG, Y.; TANG, B.; XIANG, W.; TAN, X. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 29, p. 8926–8934, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.083>>.

MARCOMINI, R. F.; SOUZA, D. M. P. F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. **Cerâmica**, v. 57, p. 100–105, 2011.

MARTINS, M. F. **Comportamento físico-mecânico da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH obtida por prensagem a quente variando a temperatura de sinterização para a produção de ferramentas diamantadas**. 47 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

MECHNIK, V. A.; BONDARENKO, N. A.; DUB, S. N.; et al. A study of microstructure of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN metal matrix for diamond containing composites. **Materials Characterization**, v. 146, p. 209–216, 2018.

MEI, L.; WANG, C.; WEI, Y.; XIAO, S.; CHEN, Y. Effects of hydrogen content on powder metallurgy characteristic of titanium hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 6–11, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.114>>.

MICHELENA, I.; BERGMANN, C. P.; AL-QURESHI, H. Influência da porosidade no módulo de elasticidade de um material compósito com foco na indústria de materiais de fricção. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, p. 92–101, 2013.

MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J. P.; LIBOWITZ, G. G. **Metal Hydrides**. New York and London: Academic Press, p. 804, 1968.

NAIAZ, S.; MANZOOR, T.; HUSSAIN, A. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 457–469, 2015.

OKAMOTO, H. **H-Nb (Hydrogen-Niobium)**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 34, p. 163-164. 2013.

OLIVEIRA, H. C. P.; BATISTA, A. C. Análise das propriedades mecânicas da matriz metálica Fe-Cu-Nb obtidas pela técnica da metalurgia do pó. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** p.5511–5520, 2014. Natal, RN, Brasil.

OLIVEIRA, H. C. P.; BATISTA, A. C.; ROSA, L. G.; ASSIS, P. S. Estudo Sobre o Processo de Sinterização das Matrizes Metálicas de Fe-Cu-25%Nb e Fe-Cu-25%Co Durante a Prensagem a Quente. **Ciência e Engenharia de Materiais 2**. Ponta Grossa: Atena, p. 65-83. 2018.

OLIVEIRA, H. C. P. DE. **Influência de adições de nióbio no sistema ferro-cobre para atuar como matriz ligante em ferramentas diamantadas**. 205 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2010.

PACHECO, P. D.; OLIVEIRA, L. J.; QUINTANILHA, R.; GUIMARÃES, R. S.; FILGUEIRA, M. Obtenção de ligas Fe-Cu via metalurgia do pó: microestrutura, dureza e limite de escoamento. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 121-125, 2007.

- PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. Hemus Editora Ltda, São Paulo, 343 p. 2000.
- PELEGRINI, L.; DIAS, M. M.; PAULETTI, P.; LUNA, W. H.; SCHAEFFER, L. Caracterização magnética da liga Fe-2 % Si obtida por metalurgia do pó aplicada em núcleo de rotores e estatores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 103–108, 2011.
- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 237-243, 2010.
- RODRIGUES, J. A.; ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; VILLABOIM, E. L. G.; PANDOLFELLI, V. C. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas via "gelcasting". **Cerâmica**, v. 50, p. 209-216, 2004.
- ROMAŃSKI, A. Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools. **Archives of metallurgy and materials**, v. 55, n. 4, p. 1073–1081, 2010.
- RUIZ, I. R.; TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C P.; BRESSIANI, J. C. Determinação do módulo de elasticidade de cerâmicas à base de nitreto de silício. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** p. 8801-8808. 2000.
- SANDIM, H. R. Z.; PADILHA, A. F. On the Sinterability of Commercial-Purity Niobium. **Key Engineering Materials**, v. 189–191, p. 296–301, 2001. Disponível em: <<http://www.scientific.net/KEM.189-191.296>>.
- SAIKUMARAN, A.; MYTHILI, R.; SAROJA, S.; IRSHAD, K. A.; KALAVATHY, S.; GANESAN, R. Theoretical and experimental investigation of different phases in as cast equiatomic CrFeMoNbV alloys. **AIP Conference Proceedings**, v. 030018, p. 1-4, 2019.
- SASAHARA, Y.; SHIMIZU, R.; OGUCHI, H.; et al. A hysteresis loop in electrical resistance of NbH_x observed above the transition temperature. **AIP Advances**, v. 9, p. 1–6, 2019.
- SHARMA, B.; KUMAR, S.; AMEYAMA, K. Microstructure and properties of beta Ti e Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 978–986, 2016.
- SILVA, A. G. P. DA S.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 11, 1998.

SINGH, N.; DEO, M. N.; NAND, M.; JHA, S. N.; ROY, S. B. Raman and photoelectron spectroscopic investigation of high-purity niobium materials: Oxides, hydrides, and hydrocarbons. **Journal of Applied Physics**, v. 120, 2016.

ŠLAPÁKOVÁ, M.; ZENDEGANI, A.; LIEBSCHER, C. H.; et al. Atomic Scale Configuration of Planar Defects in the Nb-rich C14 Laves Phase NbFe₂. **Acta Materialia**, v. 183, p. 362–376, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.004>>.

SMITH, B. J. F. The H-Nb (Hydrogen-Niobium) and D-Nb (Deuterium-Niobium) systems. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 4, n. 1, p. 39–46, 1983.

SOMANI, N.; SHARMA, N.; SHARMA, A.; et al. Fabrication of Cu-SiC Composites using Powder Metallurgy Technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 14, p. 28136–28141, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.055>>.

SONG, N.; ZHANG, H.; LIU, H.; FANG, J. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering. **Ceramics International**, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.095>>.

SOUTO, M. V. M. **Estudo de métodos de dopagem para obtenção e caracterização de óxido e carbeto de nióbio com cobre e sua aplicação em compósitos sinterizados (Cu-NbC)**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 131 p. 2017.

STAŠIĆ, J.; RAJKOVIC, V.; BOZ, D. Strengthening effects in precipitation and dispersion hardened powder metallurgy copper alloys. **Materials and Design**, v. 49, p. 746–754, 2013.

SVEC, P.; IPUS, J. J.; KOWALCZYK, M.; et al. Devitrification of Mechanically Alloyed Fe-Nb System: Mossbauer Study of the Intermetallic Phases. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 51, p. 1395-1401, 2020.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Institute of Materials. London. London Press, 1993.

UPADHYAYA, G. S. **Sintering Fundamentals**. Segunda edição. Laubisrutirst, Suíça. Trans Tech Publications, 2009. 145 p.

VOß, S.; PALM, M.; RAABE, D. Phase equilibria in the Fe-Nb system. **Journal of Phase**

Equilibria and Diffusion, v. 32, p. 97–104, 2010.

WANG, J.; ZHAO, X.; HUANG, Q.; WANG, L.; SHEN, J. Thermodynamic assessment of the H-Nb system. **Journal of Nuclear Materials**, v. 412, p. 268-273, 2011.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, p. 239–251, 2005.

ZABEL, H.; ALEFELD, G.; PEISL, H. X-ray investigation of the niobium hydrogen phase diagram. **Scripta METALLURGICA**, v. 9, n. 12, p. 1345–1349, 1975.

ZHANG, S.; SHEN, J. Effect of Nb and W on Fe₂ (Nb, W) laves phase in Fe-9Cr-6.5Al-Nb-W alloys Effect of Nb and W on Fe₂ (Nb , W) laves phase in Fe-9Cr-6.5Al-Nb-W alloys. **Materials Research Express**, v. 6, p. 0–8, 2019.

ZUMDAHL, S. S.; ZUMDAHL, S. A. **Chemistry**. Nona edição. Hampshire: Cengage Learning, p. 1068, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Análise de Difração de Raios X

Tabela 1 Comparação entre os valores observados no difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH (750 °C/35 MPa/3 min) e os valores apresentados pelas fichas cristalográficas utilizadas para a identificação das fases.

Resultados		Identificação e Análise		
Intensidade (cps)	2 θ (graus)	Fase	Referência	Tipo de Estrutura
532	37,0031	Fe2Nb	ICSD n° 632785	MgZn ₂
4431	38,4037	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
8657	43,3876	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
2056	44,7518	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
2285	50,4633	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
558	55,4108	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
245	65,0513	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
449	69,3986	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
607	74,146	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
124	82,2949	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe

Tabela 2 Comparação entre os valores observados no difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH (800 °C/35 MPa/3 min) e os valores apresentados pelas fichas cristalográficas utilizadas para a identificação das fases.

Resultados		Identificação e Análise		
Intensidade (cps)	2 Θ (graus)	Fase	Referência	Tipo de Estrutura
513	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆
563	37,1304	Fe ₂ Nb	ICSD n° 632785	MgZn ₂
4399	38,4764	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
9792	43,424	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
1661	44,7882	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
2181	50,4997	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
510	55,5564	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
393	69,4531	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
469	74,1824	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
513	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆

Tabela 3 Comparação entre os valores observados no difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH (850 °C/35 MPa/3 min) e os valores apresentados pelas fichas cristalográficas utilizadas para a identificação das fases.

Resultados		Identificação e Análise		
Intensidade (cps)	2 Θ (graus)	Fase	Referência	Tipo de Estrutura
441	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆
515	37,0759	Fe ₂ Nb	ICSD n° 632785	MgZn ₂
3776	38,4764	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
7777	43,424	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
2047	44,770	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
1919	50,5179	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
439	55,4836	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
292	69,4531	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
411	74,1642	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
441	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆

Tabela 4 Comparação entre os valores observados no difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH (900 °C/35 MPa/3 min) e os valores apresentados pelas fichas cristalográficas utilizadas para a identificação das fases.

Resultados		Identificação e Análise		
Intensidade (cps)	2 Θ (graus)	Fase	Referência	Tipo de Estrutura
553	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆
715	37,1122	Fe ₂ Nb	ICSD n° 632785	MgZn ₂
4084	38,4401	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
7796	43,4058	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
2528	44,770	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
2048	50,4815	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
453	55,4108	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
378	69,4167	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
407	74,1278	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
553	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆

Tabela 5 Comparação entre os valores observados no difratograma da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%NbH (950 °C/35 MPa/3 min) e os valores apresentados pelas fichas cristalográficas utilizadas para a identificação das fases.

Resultados		Identificação e Análise		
Intensidade (cps)	2 Θ (graus)	Fase	Referência	Tipo de Estrutura
675	26,2167	Fe ₇ Nb ₆	COD n° 1525137	Fe ₇ W ₆
842	30,1093	FeNb	ICSD n° 632774	Fe ₇ W ₆
668	35,0386	Fe ₇ Nb ₆	COD n° 1525137	Fe ₇ W ₆
917	37,0577	Fe ₂ Nb	ICSD n° 632785	MgZn ₂
4639	38,5128	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
13237	43,4058	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
2782	44,770	Fe α	<i>Crysmet</i> n° 499715	Fe
3644	50,5179	Cu	<i>Crysmet</i> n° 26490	Cu
534	55,5018	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb
372	69,4713	Nb	<i>Crysmet</i> n° 536261	Nb

APÊNDICE B – Metalografia Quantitativa: Área de Partícula de Ferro

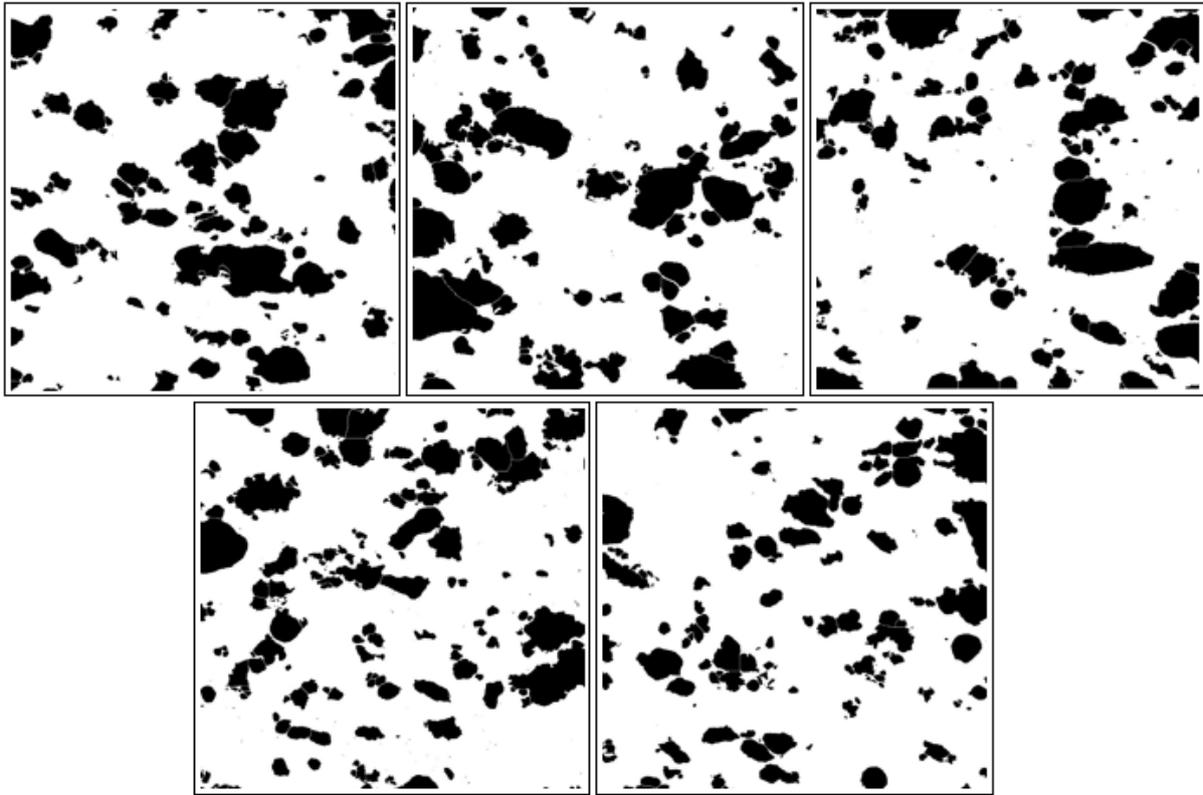


Figura 1 Análise de área média de partícula de Fe das matrizes sinterizadas a 750 °C.

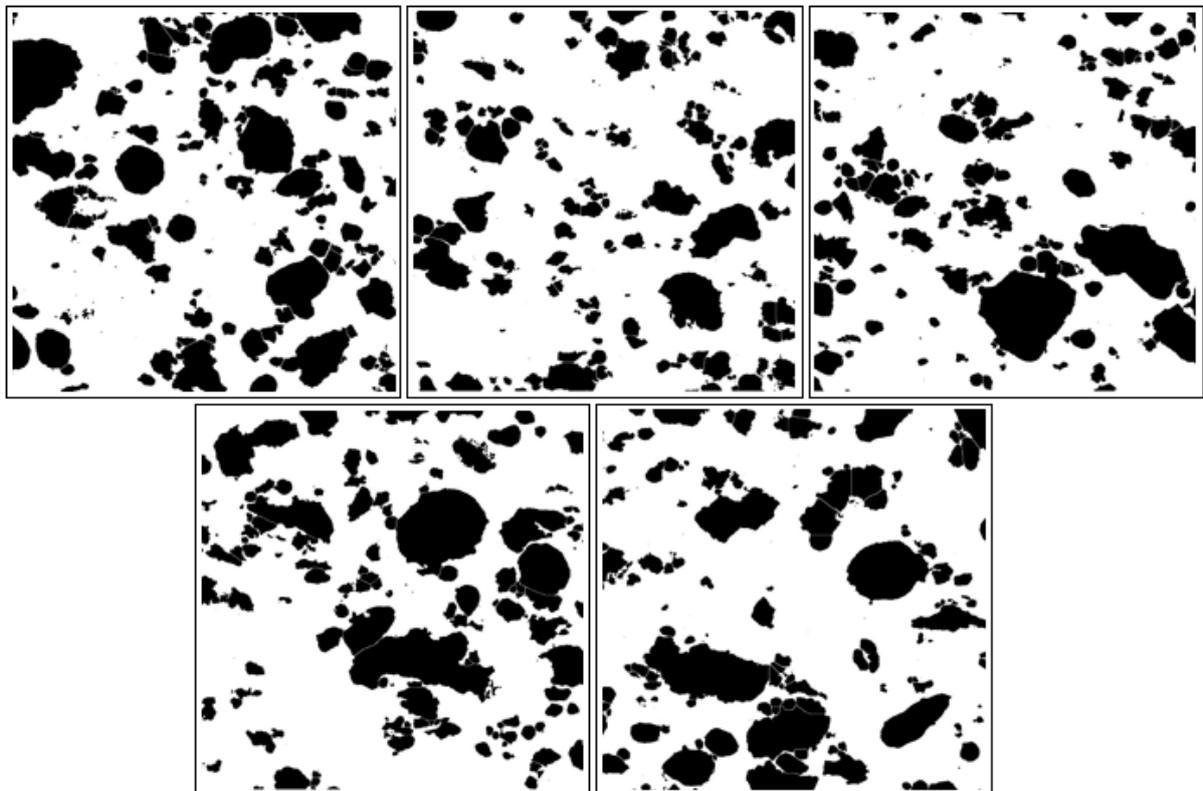


Figura 2 Análise de área média de partícula de Fe das matrizes sinterizadas a 800 °C.

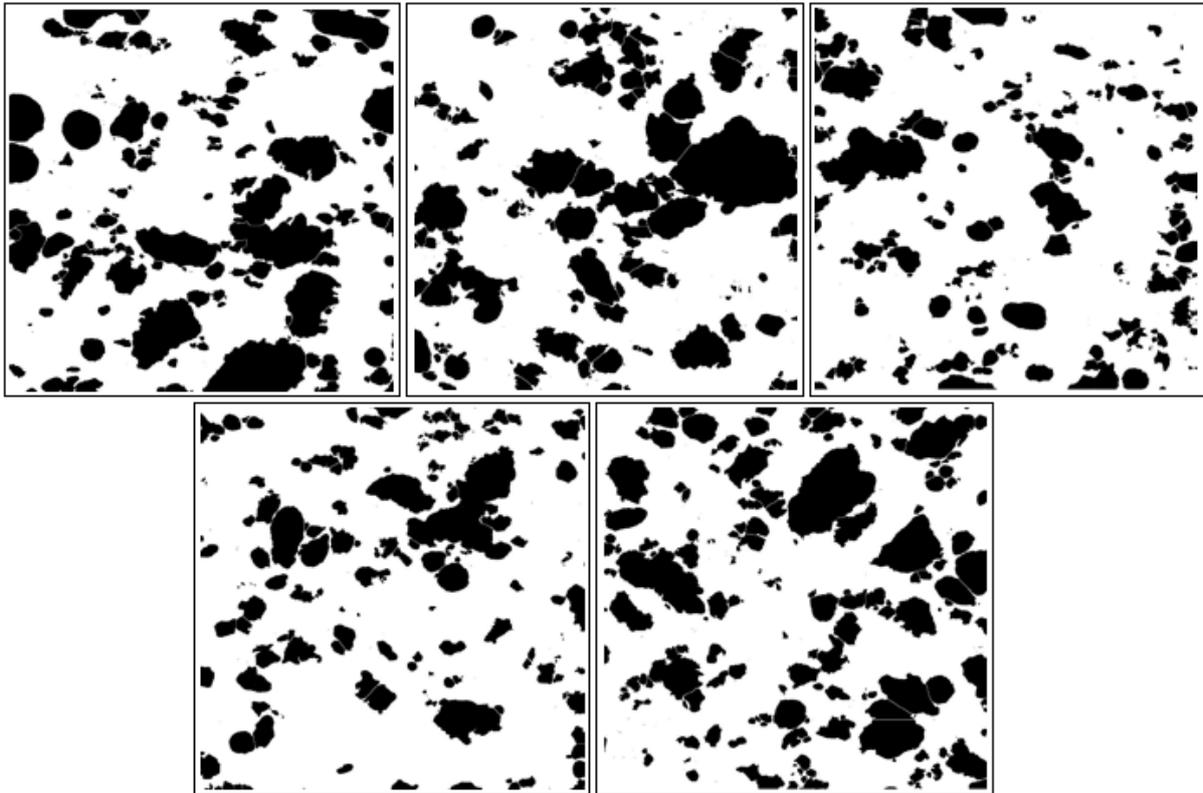


Figura 3 Análise de área média de partícula de Fe das matrizes sinterizadas a 850 °C.

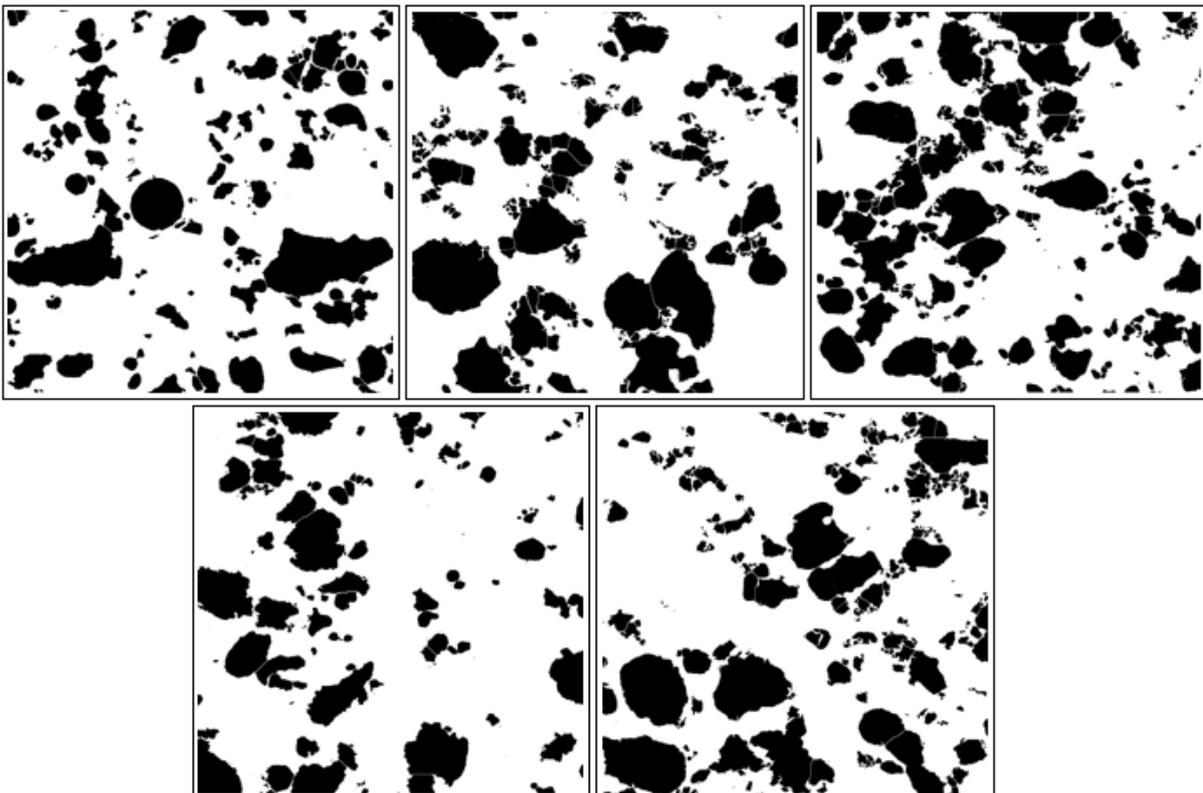


Figura 4 Análise de área média de partícula de Fe das matrizes sinterizadas a 900 °C.

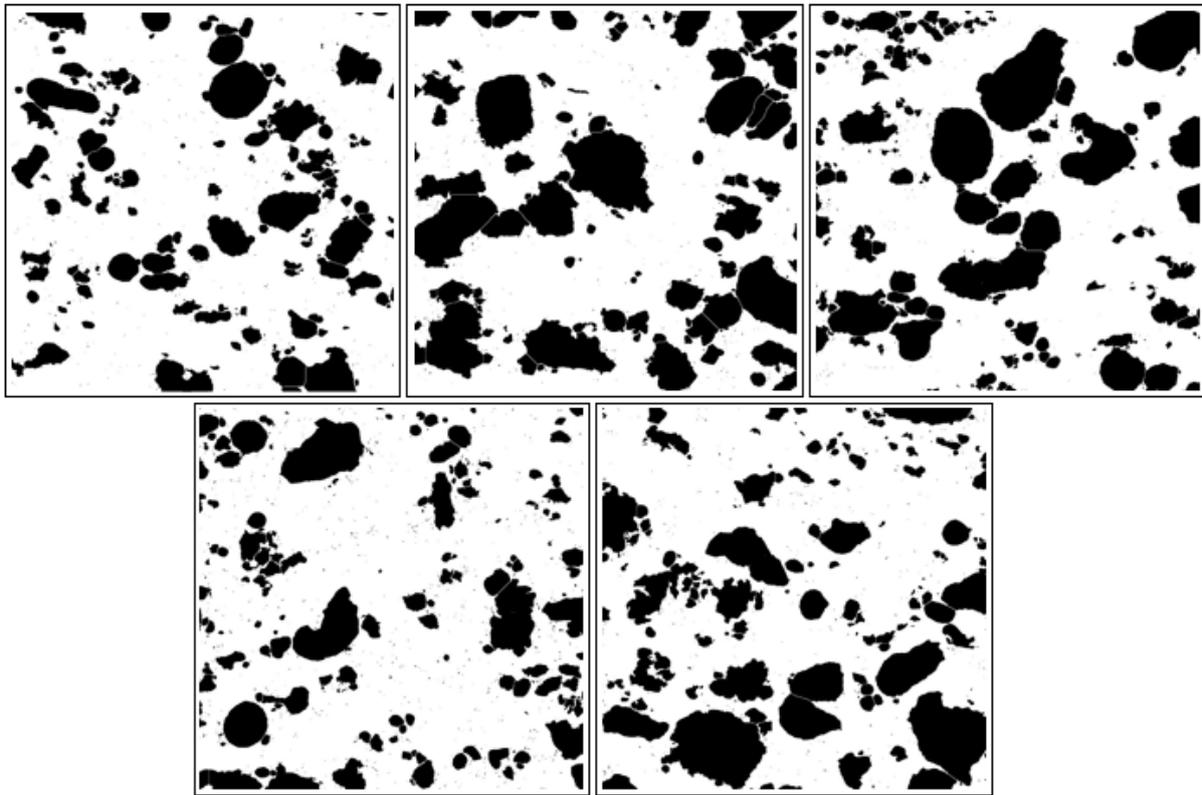


Figura 5 Análise de área média de partícula de Fe das matrizes sinterizadas a 950 °C.

APÊNDICE C – Metalografia Quantitativa: Área de Partícula de Nióbio

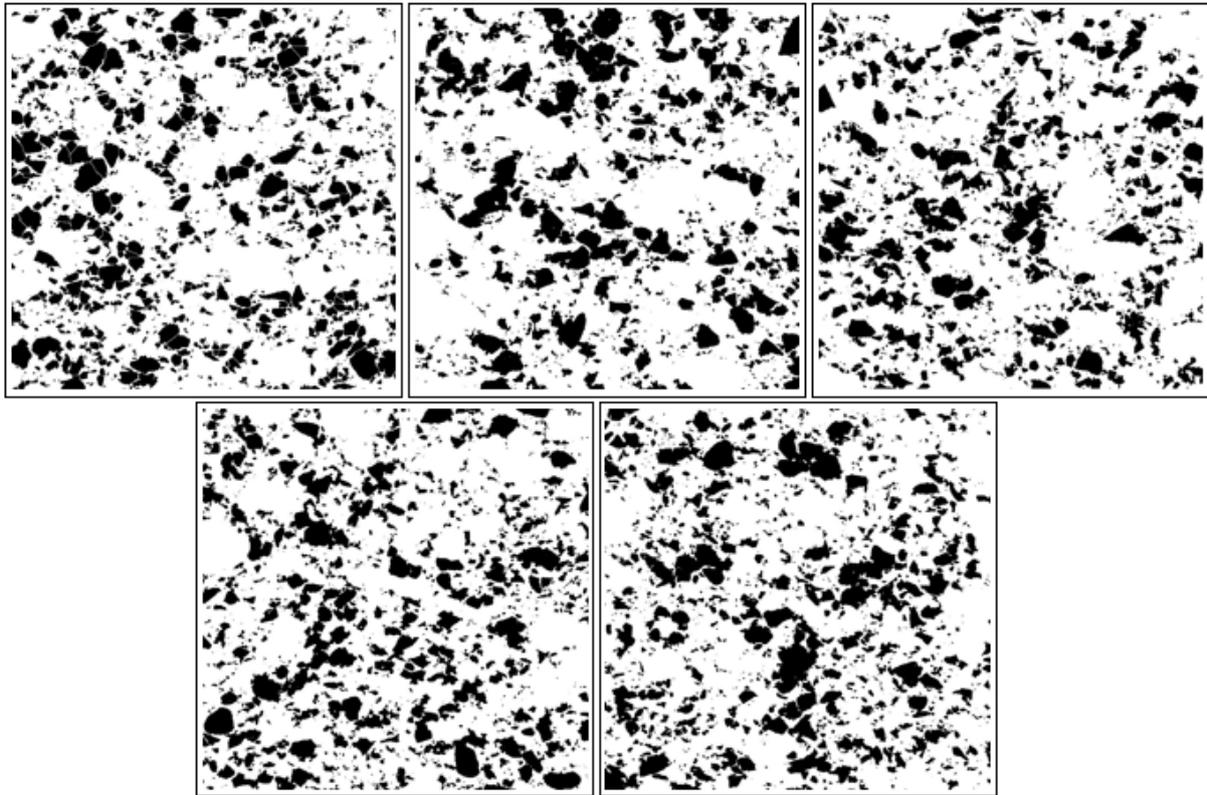


Figura 1 Análise de área média de partícula de Nb das matrizes sinterizadas a 750 °C.

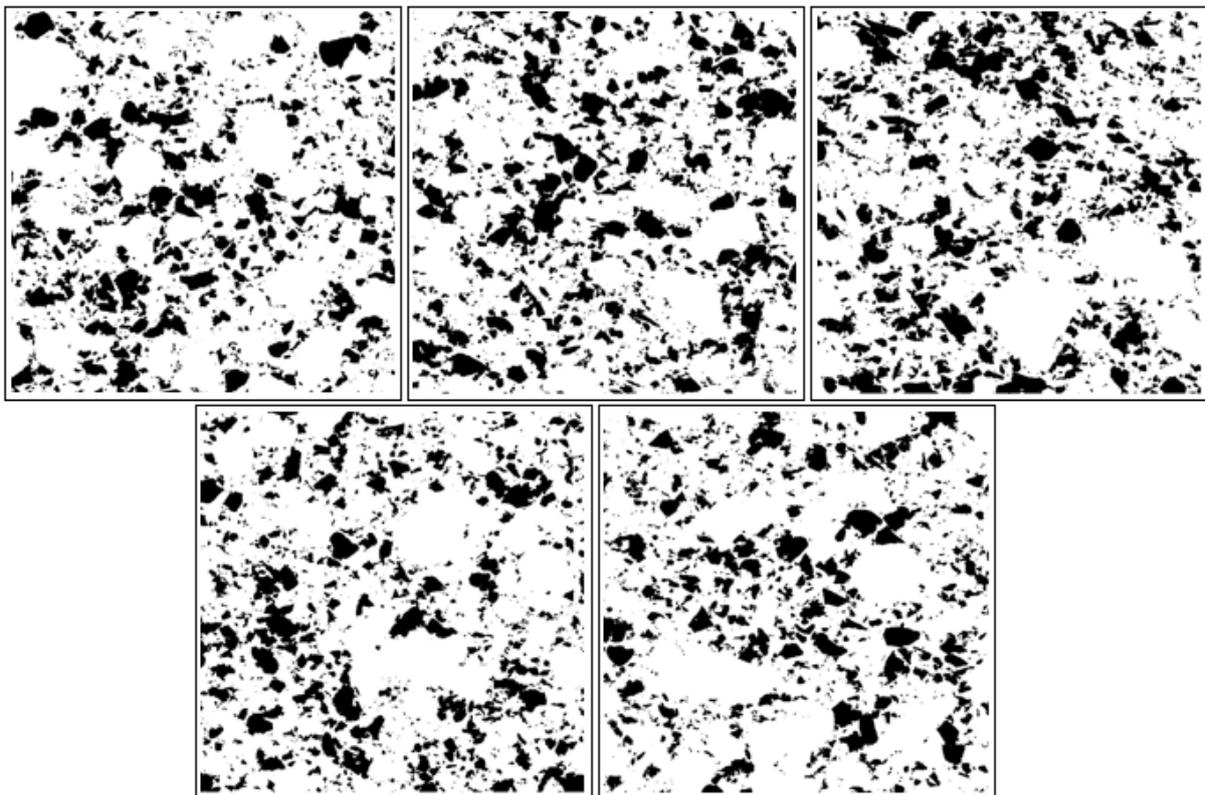


Figura 2 Análise de área média de partícula de Nb das matrizes sinterizadas a 800 °C.

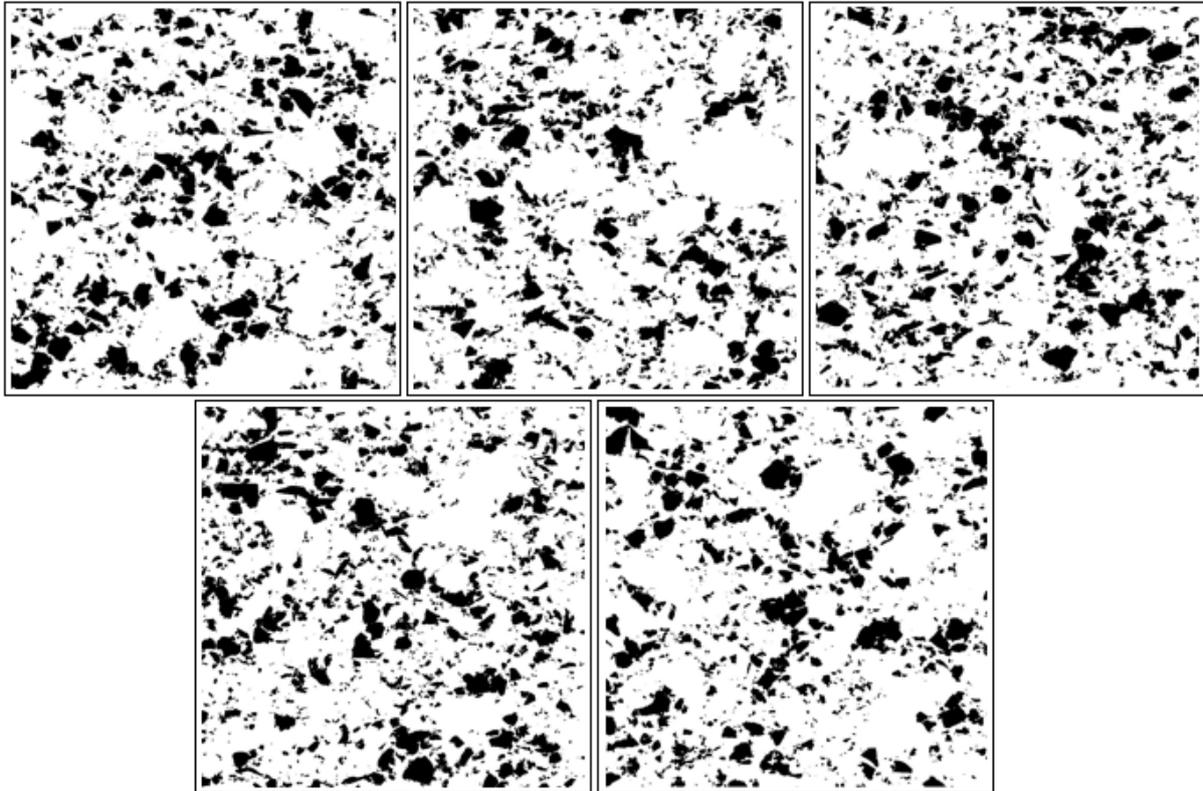


Figura 3 Análise de área média de partícula de Nb das matrizes sinterizadas a 850 °C.

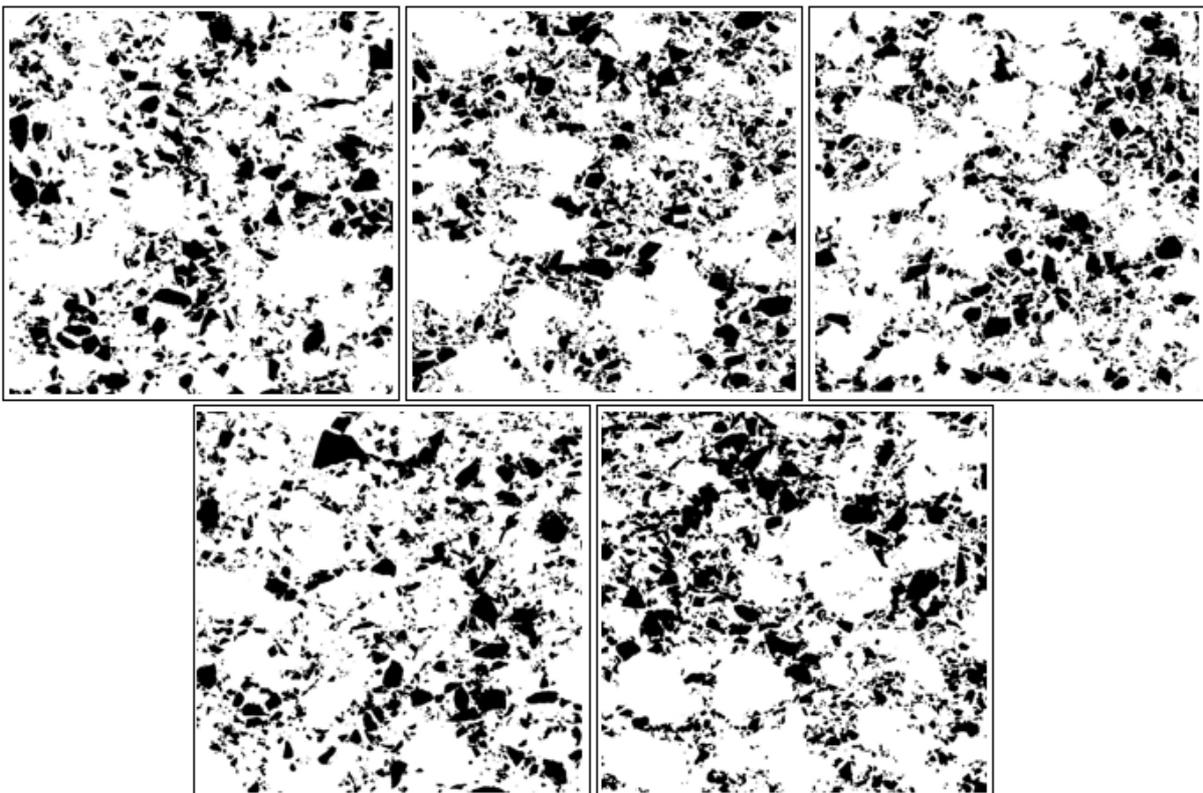


Figura 4 Análise de área média de partícula de Nb das matrizes sinterizadas a 900 °C.

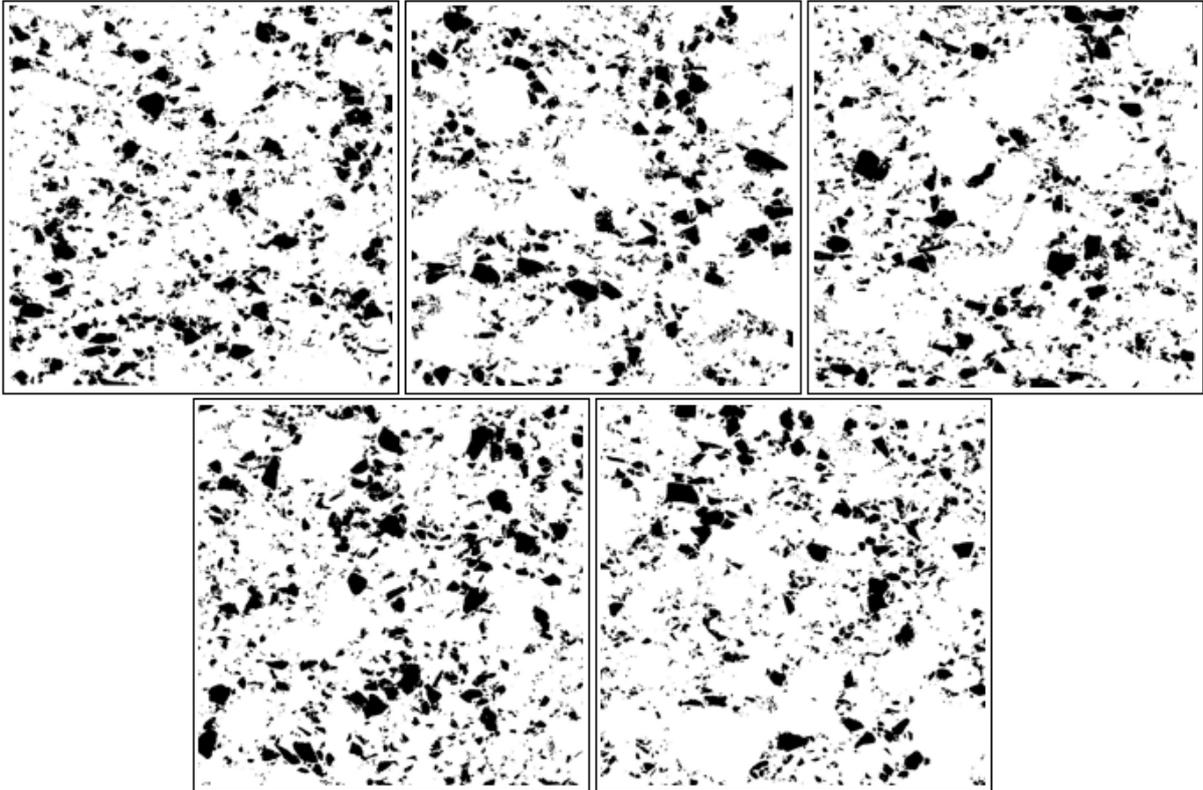


Figura 5 Análise de área média de partícula de Nb das matrizes sinterizadas a 950 °C.

APÊNDICE D – Metalografia Quantitativa: Porosidade

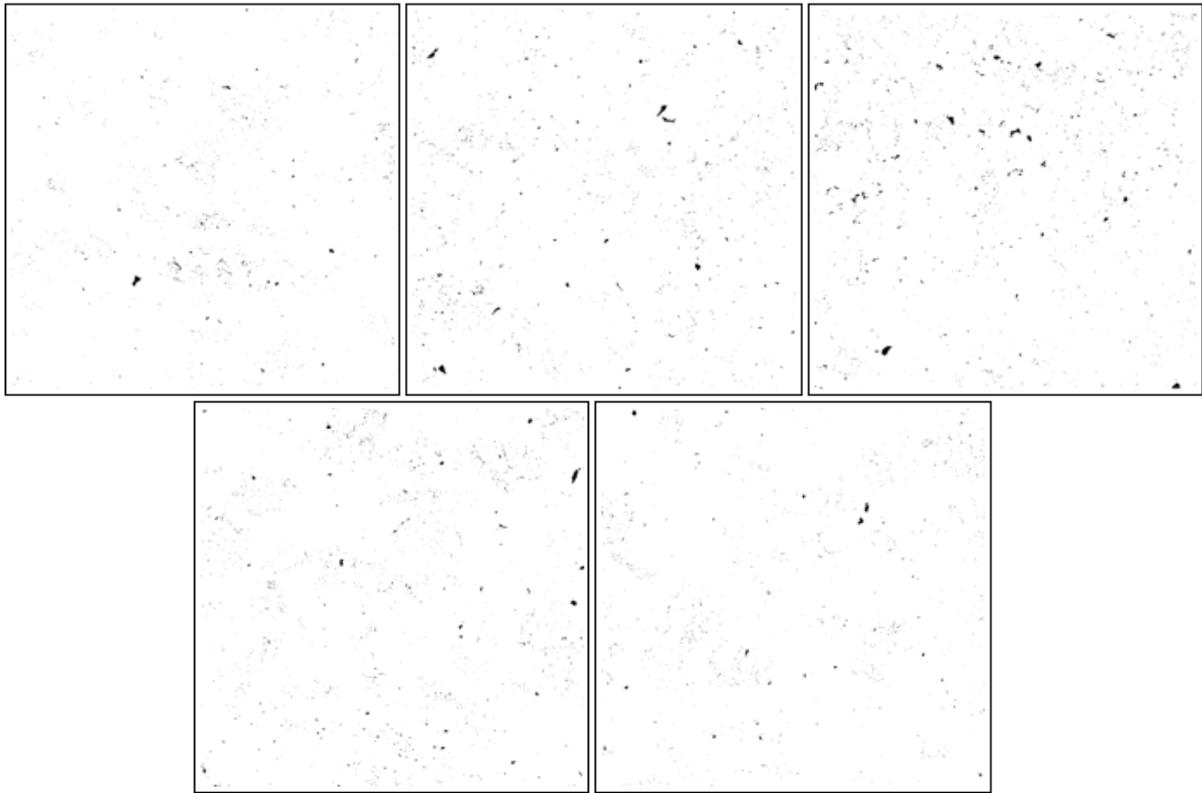


Figura 1 Análise de porosidade das matrizes sinterizadas a 750 °C.

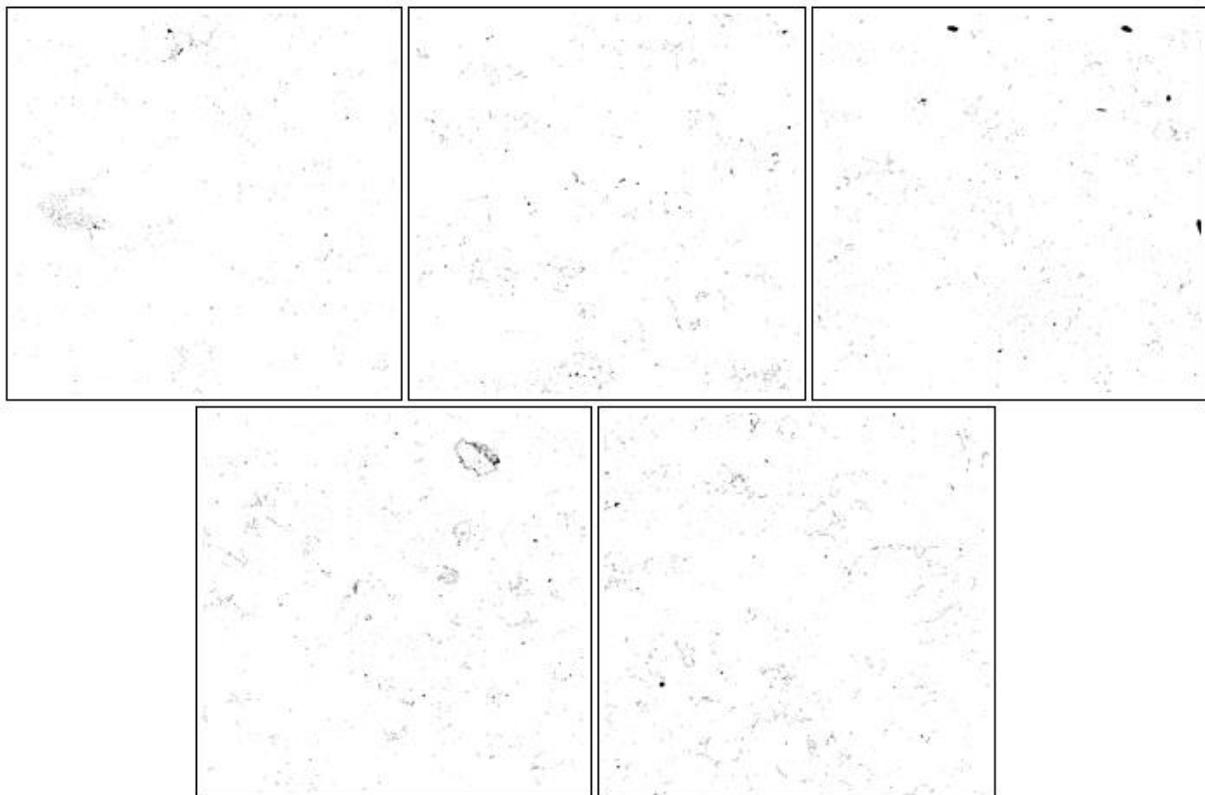


Figura 2 Análise de porosidade das matrizes sinterizadas a 800 °C.

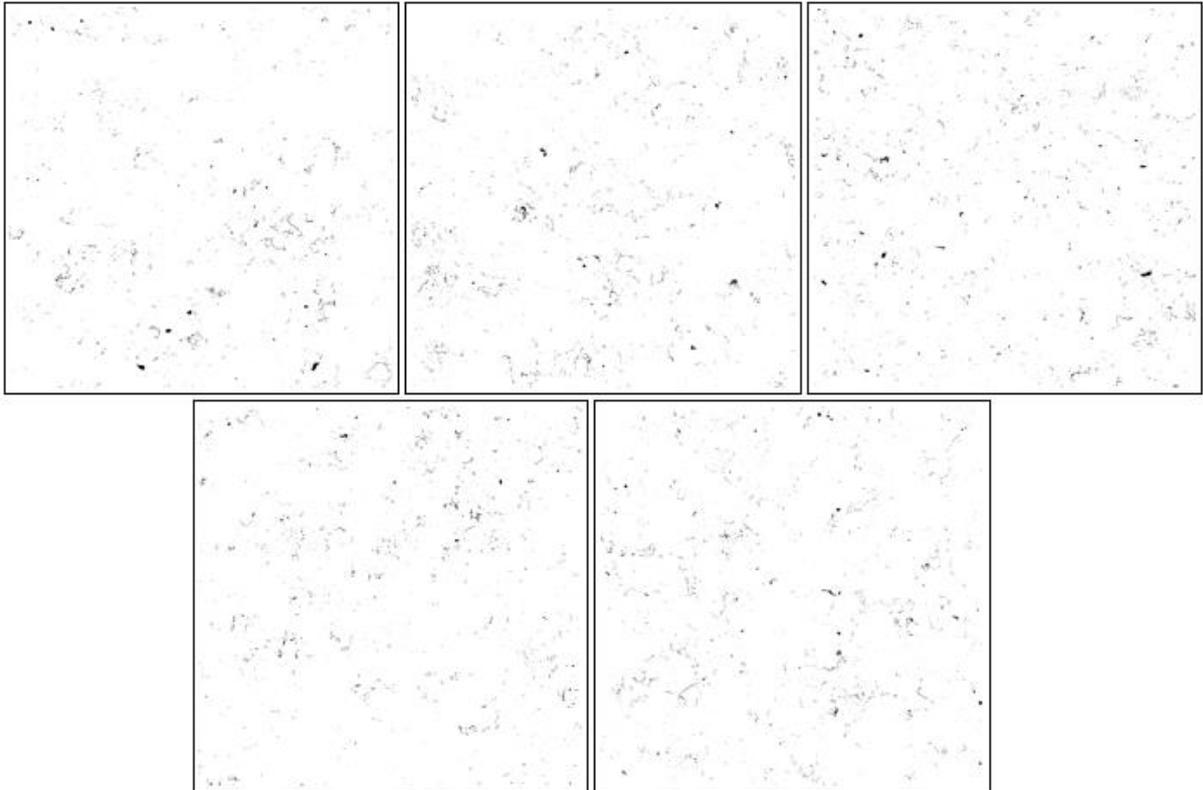


Figura 3 Análise de porosidade das matrizes sinterizadas a 850 °C.

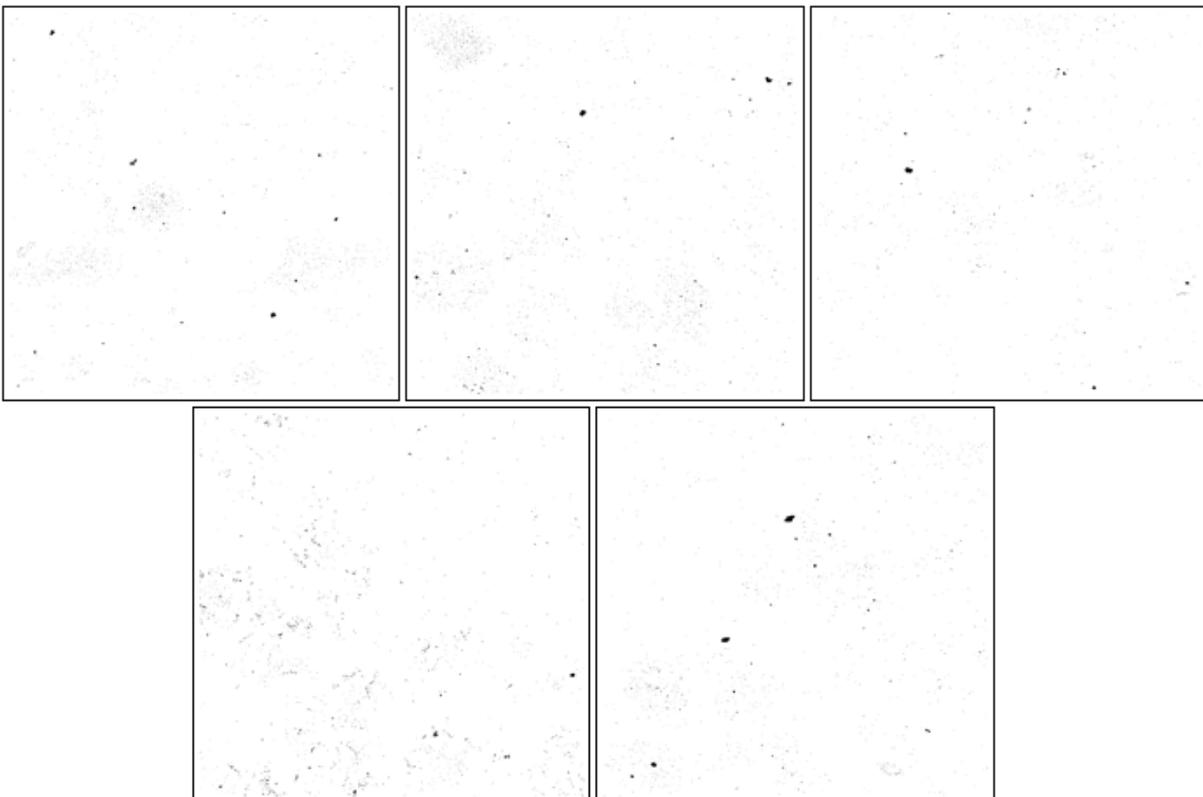


Figura 4 Análise de porosidade das matrizes sinterizadas a 900 °C.

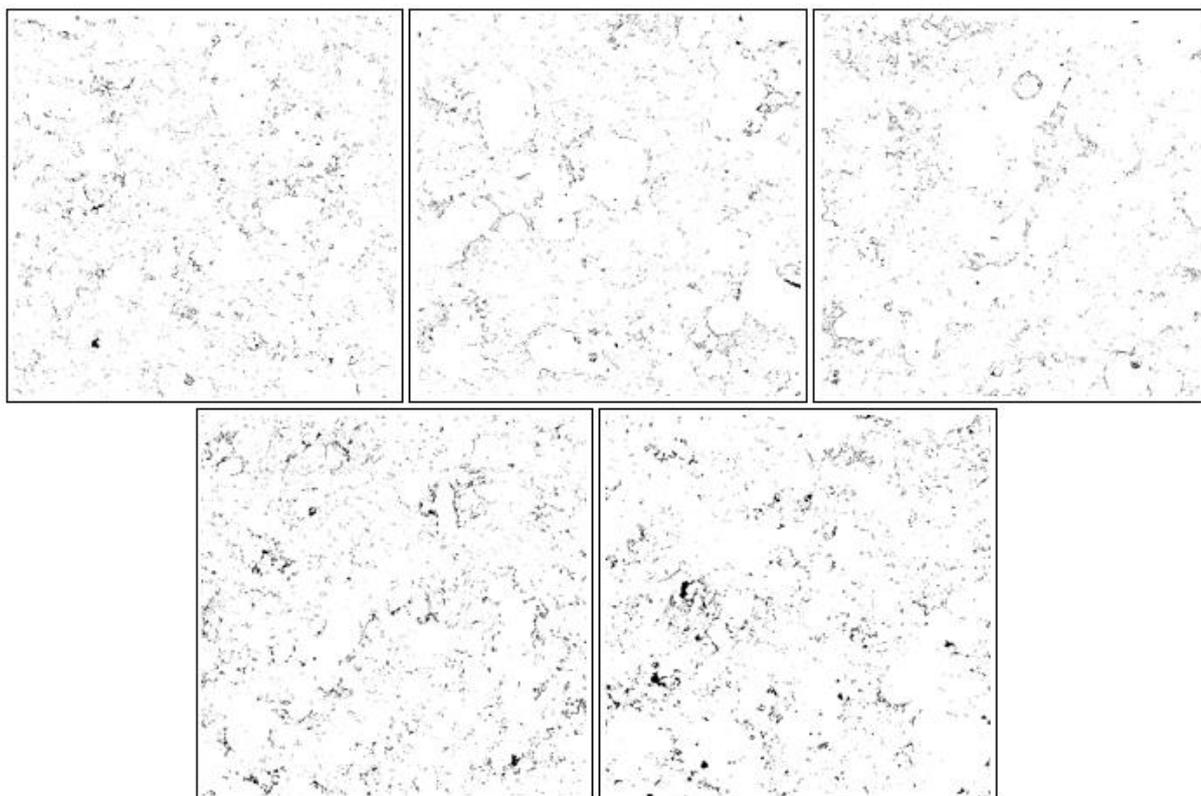


Figura 5 Análise de porosidade das matrizes sinterizadas a 950 °C.

ANEXO

ANEXO A – Principais Morfologias dos Pós



Figura 1 Principais morfologias dos pós (Adaptado de GERMAN, 1994).