

MECANO-SÍNTESE DA LIGA 25%Fe-50%Cu-25%Nb

Keytiane Sousa, Michel Picanço de Oliveira, Renan da Silva Guimarães, Valdenir
Moreira Junior, Marcello Filgueira*

Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF/CCT/LAMAV, Av. Alberto
Lamego, 2000, Parque Califórnia, 28013-602 – Campos dos Goytacazes/RJ

*marcello.filgueira@pq.cnpq.br

RESUMO

De forma geral, este trabalho visa à aplicação da técnica de moagem de alta energia (MAE) a liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb, utilizada na produção de ferramentas de corte diamantadas, e estudar o processo de produção destes pós durante a moagem. A evolução da estrutura durante a síntese e o efeito da variação do tempo de moagem foram estudados por meio de Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado (MEV + EDS), a fim de se obter os tamanhos dos cristalitos, a formação e evolução de fases com o tempo de moagem, e também a homogeneidade da mistura. A distribuição granulométrica foi avaliada através da técnica de sedigrafia a laser. A síntese dos pós foi realizada para tempos de moagem de 2,5, 5 e 10 horas. A moagem de alta energia mostrou-se efetiva com a formação de solução sólida nos primeiros tempos de moagem. O DRX revelou a formação de solução sólida com conseqüente diminuição e desaparecimento dos picos de Cu. Através da técnica de sedigrafia a laser foi observado o aumento do tamanho das partículas seguido de sua redução no tempo de 10h de moagem, fato que caracteriza o processo da MAE para partículas de pó dúctil. Assim, o presente trabalho demonstrou a eficiência da moagem de alta energia para formação de solução sólida em pós de Fe-Cu-Nb, sendo esta liga aplicável em posterior processamento e uso em ferramentas de corte diamantadas, com melhoramento de suas propriedades e sinterabilidade.

Palavras-chave: moagem de alta energia, ligas Fe-Cu-Nb, ferramentas diamantadas, microestrutura, estrutura.

INTRODUÇÃO

A MAE é uma técnica simples e de alto poder de síntese de materiais com propriedades únicas, em particular para obtenção de materiais que são difíceis de se

obter por técnicas tradicionais, como no caso das ligas de metais com pontos de fusão ou densidades muito distintas, o que dificulta a produção dessas ligas por fusão⁽¹⁾. Esta técnica pode ser usada também para a síntese de ligas amorfas com alta estabilidade térmica⁽²⁾; para materiais nanocompósitos e nanocristalinos⁽³⁾; para produzir soluções supersaturadas de materiais insolúveis ou com solubilidade limitada⁽⁴⁾. Pode ainda ser usada para se obter dispersões finas de óxidos para a produção de superligas reforçadas com dispersões óxidas⁽⁵⁾. Além dessas aplicações, a técnica de MAE também pode ser utilizada para obtenção de materiais duros e refratários, como nitretos e carbetos⁽¹⁾.

Por muitos anos, o cobalto tem sido usado no processamento das ferramentas diamantadas, por isso, quase a totalidade das ferramentas diamantadas comerciais são feitas utilizando como ligante o cobalto (Co), e em grandes quantidades. Apesar de promover elevada aderência para com o diamante, o mesmo é altamente tóxico quando do seu beneficiamento, é pouco disponível no mercado, e é muito caro quando comparado com pós facilmente encontrados no mercado, por exemplo, ferro e cobre⁽⁶⁾. Isto foi o maior incentivo para o desenvolvimento de novas ligas alternativas usando pós pré-ligados (prealloyed), os quais normalmente possuem uma concentração de cobalto consideravelmente menor e, por conseguinte estão menos expostos à histórica flutuação de preço apresentada pelo cobalto ao longo dos anos, além de outras vantagens. Por isto, nos últimos 15 anos, iniciaram-se estudos de tendência da substituição do cobalto por ligas de Cu-Fe-Co e outras ligas alternativas, conforme descrito nas refs.⁽⁷⁻⁹⁾.

Em pesquisas anteriores a mistura dos pós desta mesma liga (25%Fe-50%Cu-25%Nb) foi feita manualmente⁽¹⁰⁾. Definiu-se que o emprego da moagem de alta energia poderia trazer melhores resultados, e aumentar o desempenho da liga devido a melhora de suas propriedades, embora esta pesquisa ainda não tenha sido realizada.

Neste trabalho a técnica MAE foi utilizada para o processamento da liga 25%Fe-50%Cu-25%Nb. Esta liga vem sendo estudada para a produção de ferramentas diamantadas destinadas aos setores de rochas ornamentais e construção civil utilizando o nióbio para substituir o cobalto, que por ser altamente tóxico e devido a estar sujeito a grandes variações de preço no mercado, eleva os valores das ferramentas e custos de produção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós comerciais de Fe (Derivata), Cu (Derivata) e Nb (EEL/USP), com tamanhos médios de partícula de 50, 67 e 45µm, respectivamente, foram misturados, e misturador cônico industrial Pyramid, durante 20 min., na composição 25%Fe-50%Cu-25%Nb.

Após isto, procedeu-se com a MAE, nos tempos de 2,5, 5 e 10 h, utilizando um moinho de alta energia SPEX 8000. A relação massa de bolas por massa de pós foi de 10:1. O espaço livre da jarra foi de 75% do volume total. Como meio de moagem, foi utilizado Ciclo-hexano P.A. (C6H12), da VETEC.

Caracterização estrutural foi realizada através de DRX. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo 7000, operando com radiação CuK α e filtro de Ni,

com passo de $0,1^\circ$ e tempo de contagem de 1s. Tamanhos de cristalitos e microdeformações foram determinados a partir da equação de Scherrer⁽¹¹⁾.

Tamanho e distribuição de tamanhos de partículas foram determinadas por difração a laser - análise granulométrica, usando o granulômetro a Laser modelo 920L, Cilas.

Evolução microestrutural foi estudada via MEV (Shimadzu SSX 550). Análise química semi-quantitativa foi realizada por EDS (acoplado ao MEV) – para estudo difusivo e composicional.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fig.1(a) mostra o difractograma da mistura manual, apresentando os picos independentes dos 3 elementos, posto que não houve nenhum trabalho difusivo.

Já na fig.1(b) observa-se início da formação de soluções sólidas Fe-Cu e Fe-Nb. Este espectro também apresentou ruído de background com o alargamento dos picos e redução de sua intensidade, o que era esperado, pois a deformação do reticulado altera a difração devido ao maior espalhamento dos feixes refratados.

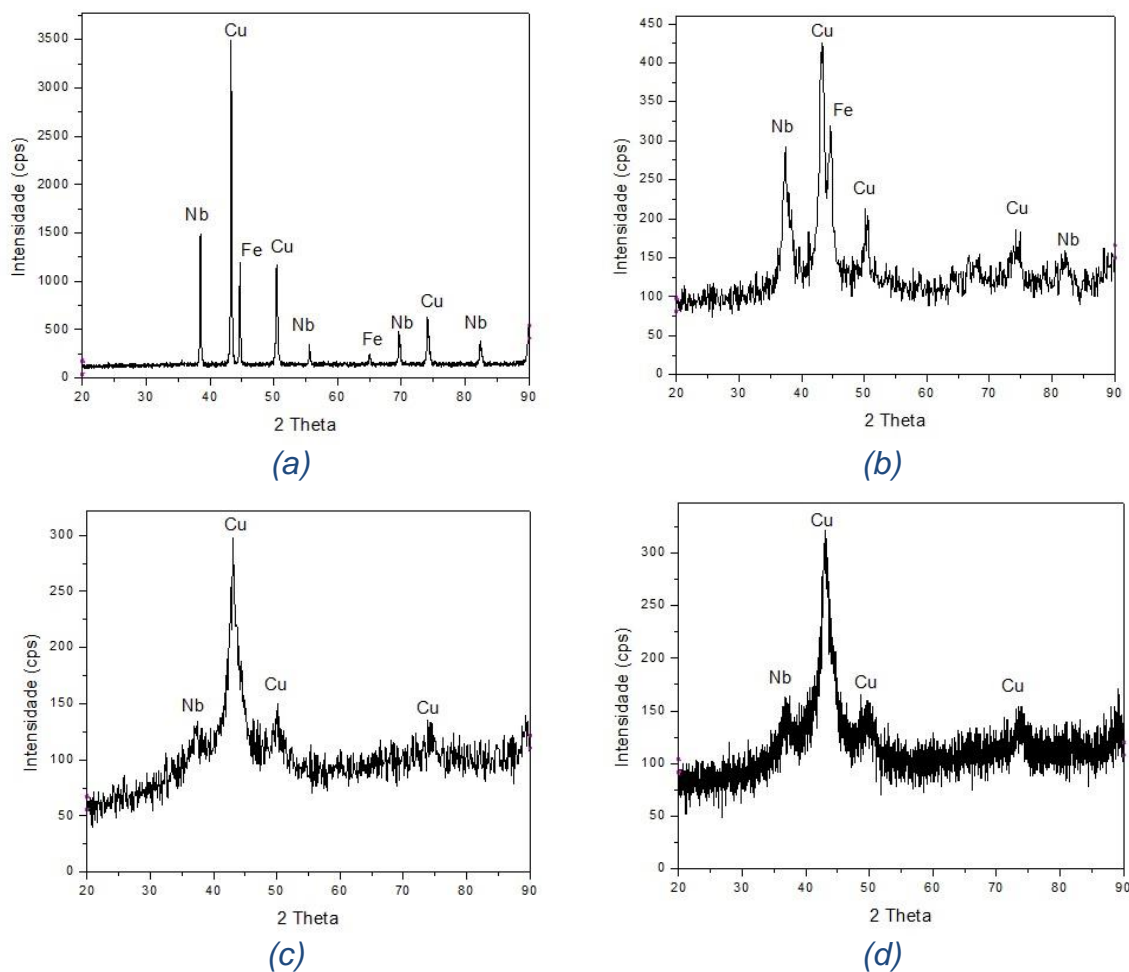


Figura 1. Espectros de DRX para as amostras (a) mistura manual, (b) MAE 2,5 h, (c) MAE 5 h, e (d) MAE 10h.

Na fig.1(c) observa-se que o pico de Fe desapareceu face às formações das soluções sólidas completas de Fe-Cu. O pico de Fe próximo a 45° foi totalmente englobado pelo de cobre em 43°. É provável a ocorrência da solução sólida Fe-Cu face a existência de solubilidade mútua. Há um favorecimento na formação desta solução em grandes quantidades já com o tempo de 5h de moagem devido a solitação mecânica de grande intensidade pela alta energia nos choques sucessivos durante a MAE.

A Fig.1(d) mostra o difractograma da liga com 10h de moagem, no qual pode-se observar a redução da intensidade dos picos devido a tendência do ferro e do nióbio a entrarem no reticulado do cobre. O cobre apresenta mais sistemas de deslizamento e planos supercompactos do que o Fe e o Nb, assim, os picos de cobre englobam os picos vizinhos reduzindo sua intensidade. Solução sólida Fe-Nb, provavelmente, também foi formada. O alargamento progressivo mostra uma tendência a amorfização – o que é natural, e previamente observado na literatura⁽¹²⁾.

Tabela 1. Tamanhos de cristalito (TC), micro-deformação dos reticulados (MDR), e tamanhos médios de partículas de pós e ligas Fe-Cu-Nb.

Tempo (h)	TC (nm) – DRX	MDR (radianos) - DRX	TMP (µm) - Granulometria
0	99.35	0.039	18.62
2,5	36.65	-0.134	21.43
5	29.80	-0.127	27.02
10	21.29	-0.177	23.89

A tab.1 mostra que houve uma redução bastante significativa do tamanho do cristalito já a partir de 2,5h de moagem o que, conseqüentemente, aumenta a micro-deformação em virtude do pronunciado encruamento experimentado pelos pós, submetidos a MEA. A redução de TC também pode estar associada à nucleação das soluções sólidas ora discutidas.

Observa-se na tabela 1 resultados de TMP consistentes com comportamento de partículas dúcteis. O Cu é CFC, com 12 sistemas de deslizamento, e o Nb é superplástico⁽¹⁰⁾. Assim, há um alargamento e achatamento das partículas, e conseqüentemente, um aumento do seu tamanho médio até 5 h de moagem. Porém, para o tempo de 10h de moagem, as partículas apresentam uma redução no seu tamanho médio. Isto deve-se ao encruamento das soluções sólidas, que com o aumento das discordâncias introduzidas pela MEA, tornam-se frágeis e começam a quebrar. Na verdade este é um mecanismo bem conhecido e aceito de progressão microestrutural com o tempo de MEA⁽¹³⁾.

Esta evolução microestrutural é mostrada na fig.2. Pode-se observar o progressivo achatamento das partículas, causado pela deformação introduzida pelo processo de moagem com o decorrer do tempo, culminando com micro-fratura e quebra das mesmas. Esta tendência foi recentemente observada por Zheng e colaboradores⁽¹⁴⁾, quando da moagem por alta energia em aço inoxidável austenítico 316L.

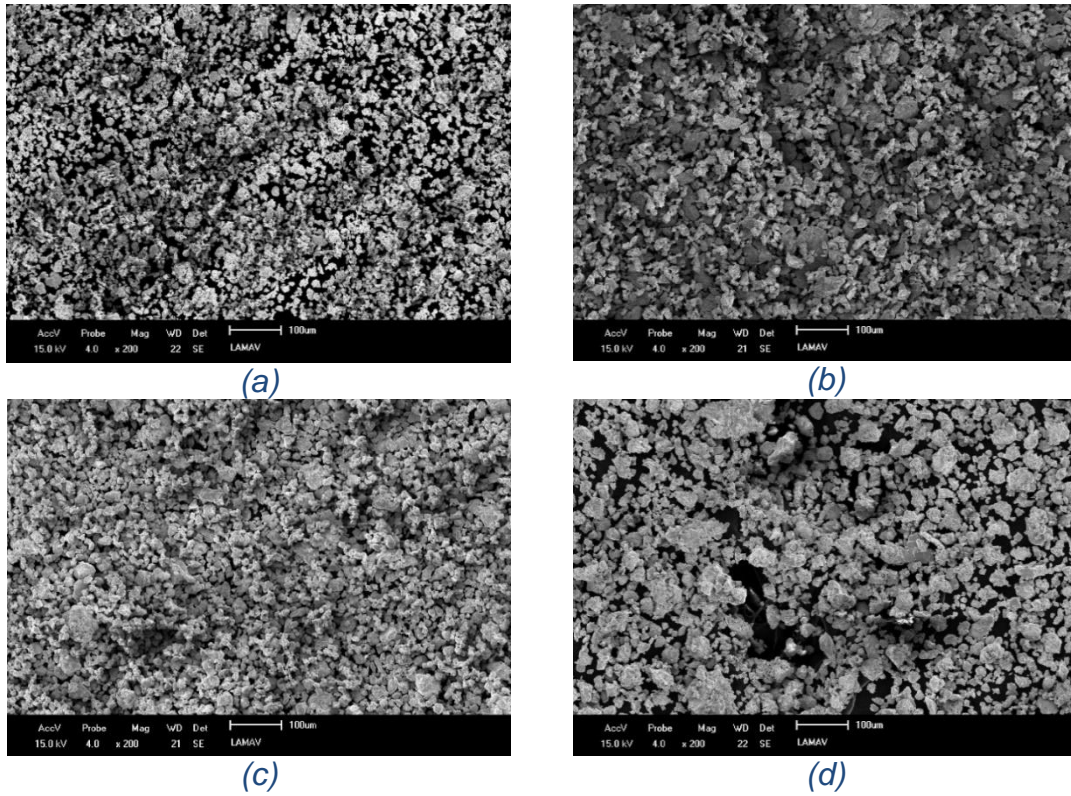


Figura 2. Micrografias (MEV) das amostras (a) mistura manual, (b) MAE 2,5 h, (c) MAE 5 h, e (d) MAE 10h.

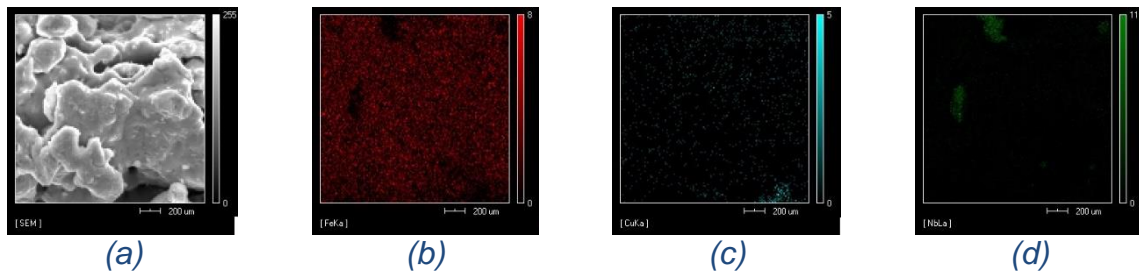


Figura 3. Mapeamento composicional por emissão característica de raios X da mistura manual (a); mapa composicional revelando a distribuição de Fe (b), de Cu (c) e de Nb (d).

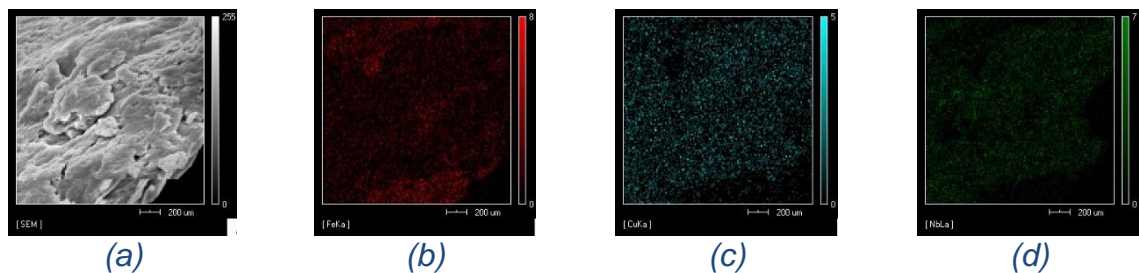


Figura 4. Mapeamento composicional por emissão característica de raios X da liga MAE 2,5h (a); mapa composicional revelando a distribuição de Fe (b), de Cu (c) e de Nb (d).

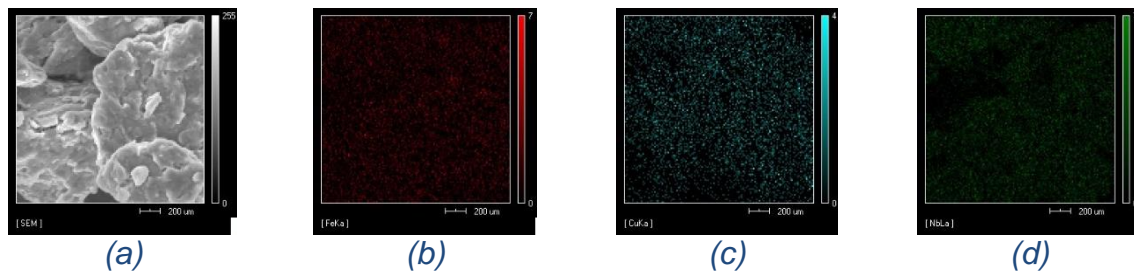


Figura 5. Mapeamento composicional por emissão característica de raios X da liga MAE 5h (a); mapa composicional revelando a distribuição de Fe (b), de Cu (c) e de Nb (d).

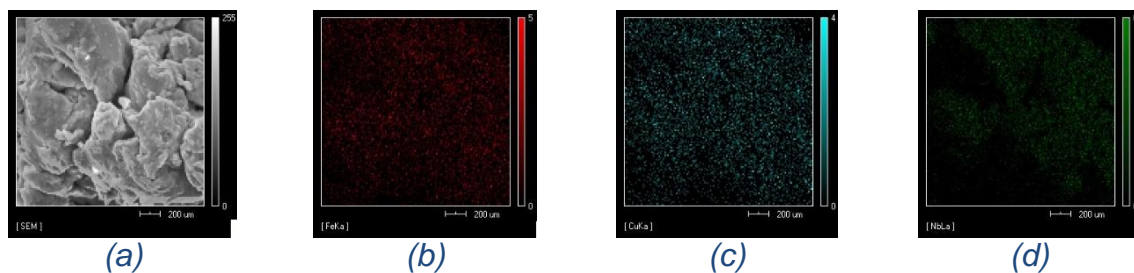


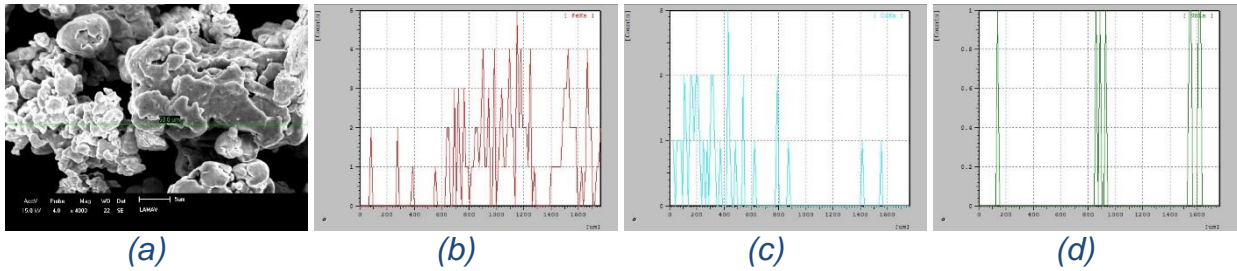
Figura 6. Mapeamento composicional por emissão característica de raios X da liga MAE 10h (a); mapa composicional revelando a distribuição de Fe (b), de Cu (c) e de Nb (d).

As figs.7 a 10 mostram que já para o tempo de moagem de alta energia de 2,5h, as distribuições de Fe, Cu e Nb são bem homogêneas, melhorando, um pouco mais, para maiores tempos de MEA. A tab.2, contudo, informa que para MEA 2,5h, a composição elementar está bem distinta da nominal: 25%Fe-50%Cu-25%Nb. Para tempo MEA 5h, há uma real aproximação aos valores nominais desejados, indicando que a melhor interdifusão foi atingida para este tempo de MEA. Para tempos maiores, só há vantagem se a redução do tamanho de partícula é almejado.

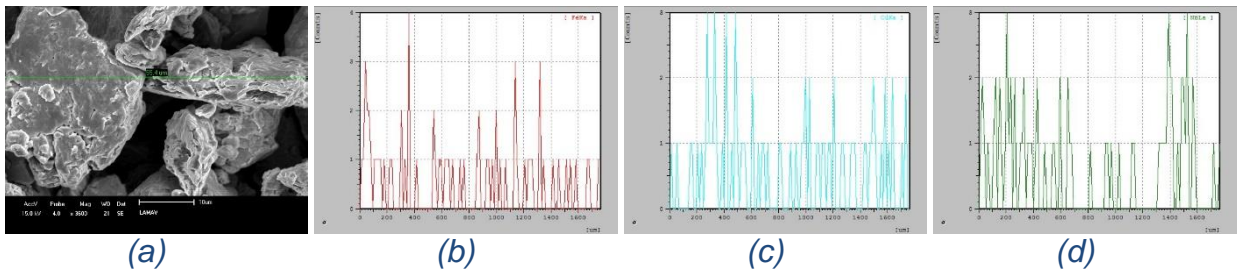
Analisando globalmente as figs.3-10, pela sobreposição dos elementos mapeados em vermelho e verde, Fe e Nb respectivamente, situam-se nas mesmas regiões, indicando a possível formação das soluções sólidas FeNb e FeCu – confirmando os resultados de DRX (fig.1). A alta energia dos choques das bolas, induz forte encruamento nos pós, forçando a formação de solução sólida Cu-Nb, a frio. Sabemos que a solubilidade a temperatura ambiente do Cu-Nb é praticamente nula. Porém, a MAE gera situação de reação mecanoquímica fora do equilíbrio, obrigando a interdifusão atômica.

Tabela 2. Análise química semi-quantitativa em linha (EDS das figs.7-10) de partículas de pós e ligas Fe-Cu-Nb, para mistura manual (0h), e MAE 2,5, 5 e 10h.

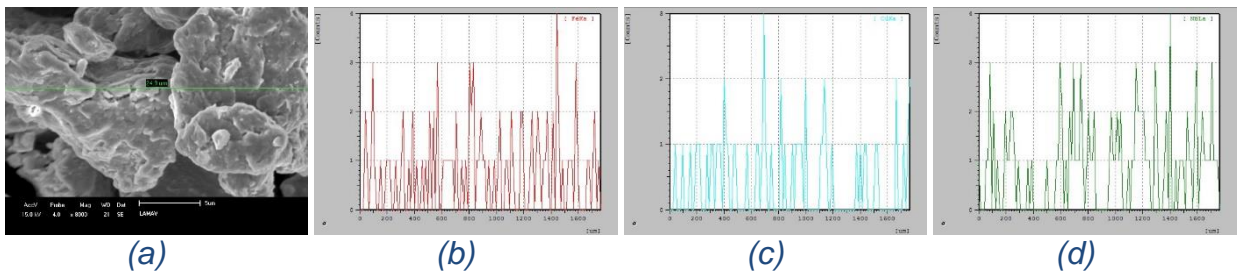
Tempo (h)	Fe (%)	Cu(%)	Nb (%)	C(%)
0	78.417	15.905	1.045	2.381
2,5	21.57	67.951	8.182	2.297
5	25.989	50.878	18.594	4.539
10	27.475	48.104	20.25	4.171



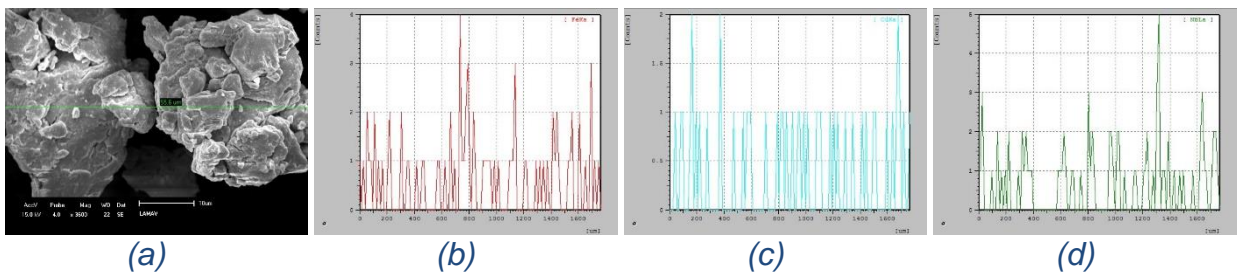
(a) (b) (c) (d)
Figura 7. Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para a mistura manual - 0h.



(a) (b) (c) (d)
Figura 8. Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para MAE 2,5h.



(a) (b) (c) (d)
Figura 9. Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para MAE 5h.



(a) (b) (c) (d)
Figura 10. Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para MAE 10h.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a aplicação do processo de moagem de alta energia nos pós de Fe-Cu-Nb foi efetiva, apresentando formação de soluções sólidas já nos primeiros tempos de moagem – 2,5h. Isto foi observado nos resultados do DRX e na microanálise por EDS, que também confirmou a formação de solução sólida, e distribuição homogênea dos elementos.

A análise granulométrica mostra um aumento no tamanho de partícula devido a soldagem a frio das partículas dos pós para os tempos de 2,5 e 5h seguido da sua redução para o tempo de 10h em decorrência do seu endurecimento por deformação – encruamento, com posterior fratura. Este comportamento também foi observado e confirmado nas análises feitas por MEV, caracterizando a MAE para partículas dúcteis.

A moagem de alta energia demonstrou ser um eficiente método para o refino do tamanho do cristalito, além de produzir micro-deformações na rede.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio dado pelas agências CNPq e FAPERJ, e à EEL/USP (forneceu os pós de Nb).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] El-Eskandarany, M. S., Auki, K., Sumiyama, K., Suzuki, K., (1997). *Acta Metall.*, Vol. 36, p. 1175.
- [2] Kaupp, G., Naimi-Jamal, M. R., Ren, H., Zoz, H., (2002). “Environmentally Protecting Reactive Milling”. *Preprint Chemie Technik*. Vol. 31, pp. 206-208.
- [3] Suryanarayana, C., editor, (1999). *Non-equilibrium processing of materials*, Pergamon Press, Oxford. P. 125.
- [4] Patel, A. N., Diamond, S., (1988). *Mat. Sci. and Eng.*, Vol. 98, p. 329.
- [5] Benjamin, J. S., (1976). “Mechanical Alloying”. *Sci. Am.*, Vol. 234, n. 5, pp. 40-48.
- [6] Marinho, C.S., (2015). Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. PPGECEM. 156p.
- [7] Del Villar, M. et al. (2001). *Powder Metallurgy*. n.1. v.44. pp. 82-90.
- [8] Kamphuis, B. and Serneels, B. (2004). *Industrial Diamond Review*. n.1. pp. 26-32.
- [9] Moreira Jr, V. (2013). Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. PPGECEM. 138p.
- [10] Oliveira, H.C.P. (2010). Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PPGECEM. 205p.
- [11] Monshi, A. et al. (2012). *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol.2, pp.154-160.
- [12] Geng, H. et al (2016). *Mater. & Des.* Vol.111, pp.140–145.
- [13] Chawake, N. et al. (2016). *Mater. Char*, Vol.120, pp.90-96.
- [14] Zheng, R. (2016). *Materials Science & Engineering A*, Vol.674, pp.212–220.

MECANO-SYNTHESIS OF THE ALLOY 25%Fe-50%Cu-25%Nb

ABSTRACT

In general, this study aims at the application of mechanical grinding to the system 25% Fe-50% Cu-25% Nb and studies the production process of these powders during milling. The evolution of the structure during the synthesis and the effect of variation of the grinding time were studied by diffraction of X-rays (XRD) and Scanning Electron Microscopy coupled EDS (SEM + EDS) in order to obtain the sizes of crystallites, the phase formation and its evolution with grinding time, and also the homogeneity of the mixture. The particle size distribution was analyzed by laser sedimentation technique. The powders synthesis were performed for milling time of 2.5, 5 and 10 hours. The mechanical grinding showed to be effective with the solid solution formation in the early grinding times. The XRD showed the solid solution formation with subsequent reduction and disappearance of Cu peaks. Through the technique of laser sedimentation it was observed the increase of the particle size followed by its reduction in the milling time of 10h, a fact that characterizes the mechanical grinding process for ductile powder particles. Thus, the study demonstrated the effectiveness of the mechanical grinding to obtain powder of Fe-Cu-Nb and further processing and application of diamond cutting tools.

Key-Words: high energy ball milling, Fe-Cu-Nb alloys, Diamond cutting tools, microstructure, structure.