



## AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E A COMPOSIÇÃO COM O DESEMPENHO DE OXIDAÇÃO DE UMA LIGA À BASE DE NB

Yara D. Ribeiro<sup>1\*</sup>, Alexandre C. Soares<sup>1</sup>, e Gilberto H. T. A. Silva<sup>1</sup>

*1 – Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, MG. Praça Tiradentes, 20, Ouro Preto - 35400-000, MG.*

*\*[yaradanielr@hotmail.com](mailto:yaradanielr@hotmail.com)*

### RESUMO

*As ligas à base de Nb são consideradas candidatas promissoras para substituir as ligas à base de Ni como materiais aplicados em altas temperaturas. Porém, sua baixa resistência à oxidação, alto custo e baixa tenacidade à fratura restringem seu uso. A adição de elementos para melhorar as propriedades finais dessas ligas é uma estratégia bastante aplicada. Com isso, no presente optou-se por sinterizar uma liga a base de Nb com composição inédita em três temperaturas diferentes, buscando estabelecer uma relação entre temperatura de sinterização e composição com o desempenho de oxidação. Pós de Nb, Ni, WC e Cu, com pureza superiores 99% e com granulometrias inferiores a 45 µm, foram utilizados para fabricar as ligas com composições Nb-(5,10,15,)%Ni- 2%WC-2%Cu (% em peso). Os pós foram sinterizados via SPS nas temperaturas 1000, 1100 e 1200°C. Os corpos de prova foram encaminhados para o teste de oxidação e em seguida foram analisados por DR-X e MEV. O ensaio de oxidação foi realizado em forno mufla com atmosfera de ar e temperatura de 1000°C por 45 h. Percebeu-se que a variação da composição não teve muito impacto na oxidação das amostras. Já ao avaliar o ganho de massa em relação à temperatura de sinterização notou-se que as amostras compactadas em 1200°C foram as que apresentaram menor variação massa. Ao comprovar a linearidade entre o ganho de peso e a raiz quadrada do tempo, conclui-se que as cinéticas de oxidação das ligas trabalhadas são controladas pela difusão e seguem a lei parabólica. Ao analisar as amostras por DR-X identificou-se picos relacionados aos óxidos simples NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> e do complexo NiNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pelo MEV notou-se que a superfície formada na liga era áspera e porosa. Concluiu-se que as amostras que apresentaram a melhor e pior resistência à oxidação, respectivamente, foram as amostras 10%Ni sinterizada em 1200°C e 5%Ni preparada em 1000°C.*

**Palavras-chave:** *Alta temperatura, SPS, MEV, ganho de massa.*

### INTRODUÇÃO

As ligas à base de Nb são consideradas candidatas promissoras para substituir as ligas à base de Ni como materiais aplicados em altas temperaturas, devido às suas excelentes propriedades, como baixa densidade, boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e alto ponto de fusão<sup>1</sup>. No entanto, a resistência à oxidação e algumas propriedades mecânicas, como baixa tenacidade à fratura e baixa ductilidade, ainda são limitadores para a aplicação dessas ligas<sup>2</sup>.

A adição de elementos é uma estratégia bastante aplicada para melhorar as propriedades finais dessas ligas<sup>3</sup>. O acréscimo de Ni em ligas a base de Nb é feita com o intuito de causar o fortalecimento no material por meio de precipitações dispersas de intermetálico, mesmo efeito que a adição de Nb causa nas superligas de Ni<sup>4</sup>. O tungstênio pode melhorar tanto à resistência mecânica quanto a resistência à oxidação em altas temperaturas<sup>5</sup>. Já a adição de carbonetos é uma abordagem promissora para gerar melhoras na tenacidade à fratura e na resistência mecânica tanto em baixas quanto em altas temperaturas<sup>6</sup>. Por fim, o Cu pode ser adicionado na liga para que ocorra a formação de fase líquida durante a sinterização, sendo isto benéfico para o aprimoramento da densificação e das propriedades mecânicas do material final<sup>7</sup>.

O processo de produção é outro importante parâmetro para obter materiais com as propriedades desejadas. Nesse sentido, a sinterização por plasma pulsado (SPS) vem sendo utilizada com sucesso em vários estudos para a fabricação de ligas à base de nióbio<sup>8</sup>. A temperatura de sinterização utilizada nessa técnica é um fator que pode causar alteração das propriedades do material final produzido<sup>9</sup>.

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo produzir ligas a base de Nb via SPS e avaliar a influência da composição e da temperatura de sinterização no comportamento a oxidação a 1000°C das amostras produzidas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Sinterização

Pós de Nb, Ni, Cu e WC (com pureza >99,5% e granulometria <45 µm), foram utilizados para fabricar ligas com composições apresentadas na Tabela 1. Os pós foram pesados em uma balança analítica com alta precisão, em seguida as misturas foram homogeneizadas em moinho de bolas de alta energia (Spex CertiPrep, modelo 8000 Mixer/Mill®) com esferas de aço inoxidável na proporção de bola/pó de 10:1 por 2 horas, sob atmosfera de ar. Os corpos de prova foram sinterizados via SPS (marca FUJI, modelo SPS-211-LX) nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C. Em todas as temperaturas utilizou-se pressão uniaxial de 30 MPa e taxa de aquecimento de 100°C.min<sup>-1</sup>.

Tabela 1 - Composição das misturas.

Misturas	Elemento (% peso)			
	Nb	Ni	WC	Cu
M1	92	5	2	2
M2	86	10	2	2
M3	82	15	2	2

### Teste de oxidação

O teste de oxidação foi realizado em um forno tipo Mufla, marca NETLAB e modelo SSFM6L, com atmosfera de ar e na temperatura de 1000°C por 45 horas. As amostras foram colocadas individualmente em cadinhos de alumina (previamente secos no forno por 2 horas) e pesadas em uma balança analítica de alta precisão (0,0001) nos tempos de 1, 3, 4, 5, 10, 18, 24, 32, 40 e 45 horas de ensaio, para avaliar a variação de peso de acordo com o tempo de oxidação. Após as 45 horas de oxidação uma amostra foi escolhida para ser analisada por MEV (marca Jeol, modelo JSM-IT200) e por DR-X (Rigaku, MiniFlex 600), com uma varredura de 20-120 (Ø), passo de 0,03 graus e velocidade de 1 grau/min, com radiação K $\alpha$  e tubo de cobre ( $\alpha=1,54$  Å), para analisar os óxidos formados e sua microestrutura..

Para compreender melhor a oxidação dos corpos de prova, foi necessário também plotar gráficos entre o ganho de peso e a raiz quadrada do tempo, podendo então calcular as constantes da taxa de oxidação parabólica ( $k_p$ )<sup>10</sup>. Essa análise seguiu a metodologia proposta por outros autores, como<sup>11</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a resistência à oxidação das ligas sinterizadas plotou-se os gráficos dos ganhos de massa em relação ao tempo durante o ensaio de oxidação a 1000°C e dos aumentos do peso ao longo da raiz quadrada do tempo, apresentados, respectivamente, nas Figuras 1 (a) e (b).

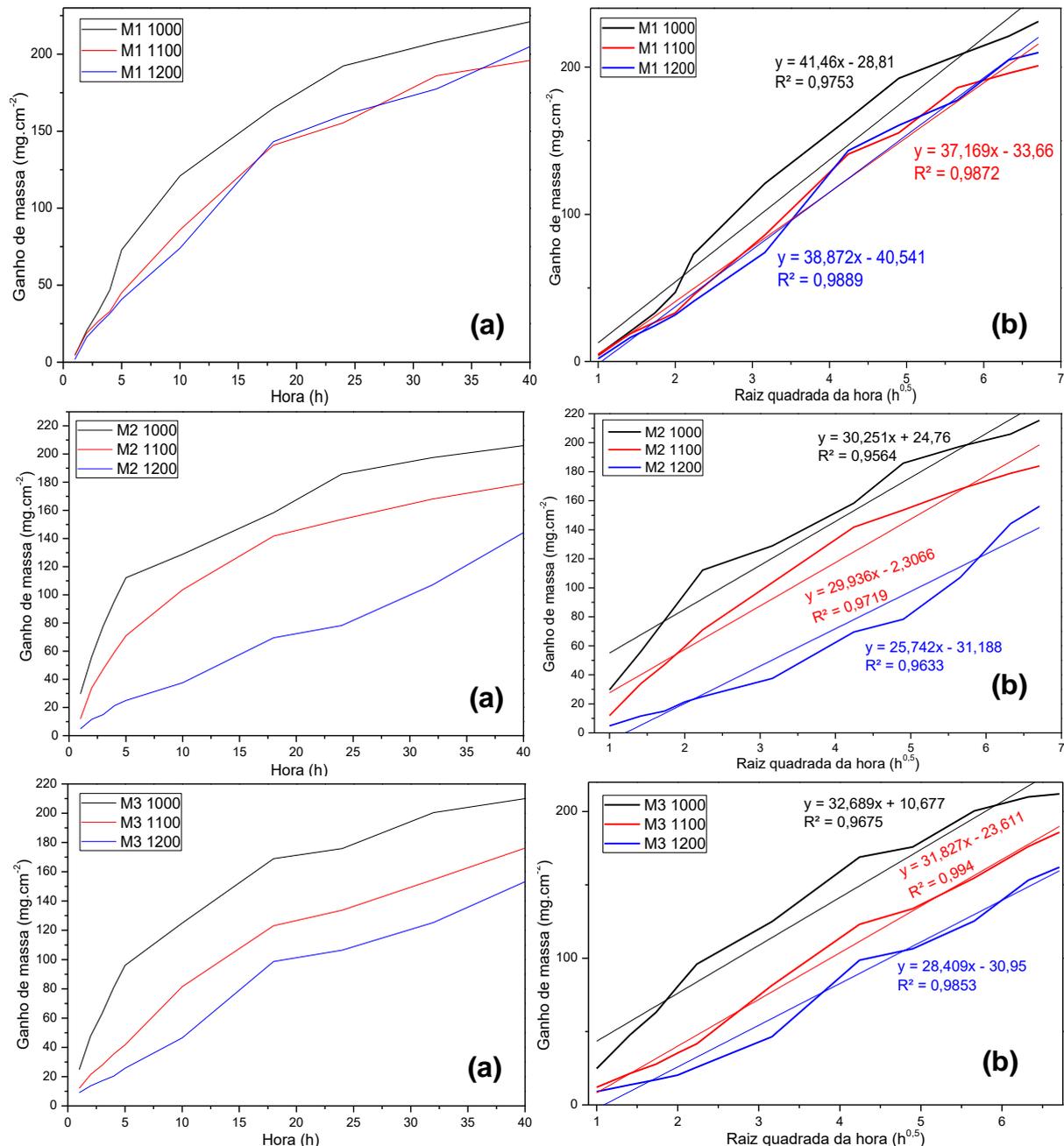


Figura 1: Ganho de massa no teste de oxidação das amostras M1, M2 e M3 em relação (a) ao tempo e (b) a raiz quadrada do tempo.

Ao analisar os gráficos da Figura 1(a) percebe-se que a variação da composição não teve muito impacto na oxidação das amostras, porém ainda assim é possível observar que os corpos de prova com maior quantidade de nióbio foram os que apresentaram maior ganho de massa. Isso acontece pois o Nb é um elemento com alta afinidade com o oxigênio, facilitando a formação de óxidos<sup>12</sup>. Já ao avaliar o ganho de peso em relação a temperatura de sinterização percebe-se que as amostras compactadas em 1200°C são as que apresentaram menor variação massa. Isto era de se esperar, pois, como já dito, a elevação da temperatura gera amostras com melhor sinterização e que são, conseqüentemente, mais estáveis, sendo então mais resistentes a oxidação<sup>13</sup>.

Pelos gráficos da Figura 1(b) consegue-se observar que existe uma relação linear entre o ganho de peso e a raiz quadrada do tempo. Isso indica que as cinéticas de oxidação das ligas trabalhadas são controladas pela difusão e seguem a lei parabólica, permitindo calcular taxa de oxidação parabólica ( $k_p$ ). Com o  $k_p$  calculado foi novamente possível perceber a importância da temperatura de sinterização no comportamento a oxidação da liga. Por exemplo, na mistura M2 observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização de 1000 para 1200°C houve uma diminuição de 38% do  $k_p$ , passando de  $2,54201 \times 10^{-7}$  para  $1,8407 \times 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4$ . Já em relação a composição percebe-se que a liga M1 foi a que apresentou maior taxa de oxidação, o que está de acordo com o fato de ser a composição que possui maior concentração de nióbio

Ao analisar os óxidos formados nas amostras por DR-X e MEV, notou-se que todas as condições estudadas apresentaram fases e microestruturas muito parecidas. Sendo assim, as Figuras 2 e 3 apresentam o difratograma e a morfologia da camada de óxido formada, após as 45 horas de ensaio, na mistura M2 sinterizada em 1200°, a qual pode ser considerada representativa para as demais.

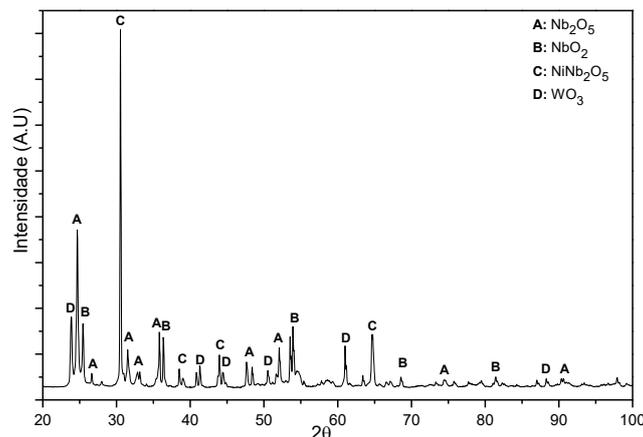


Figura 2 - Difratograma de DR-X da amostra M2 sinterizada em 1200°C após 45 horas de oxidação.

Fonte: O autor.

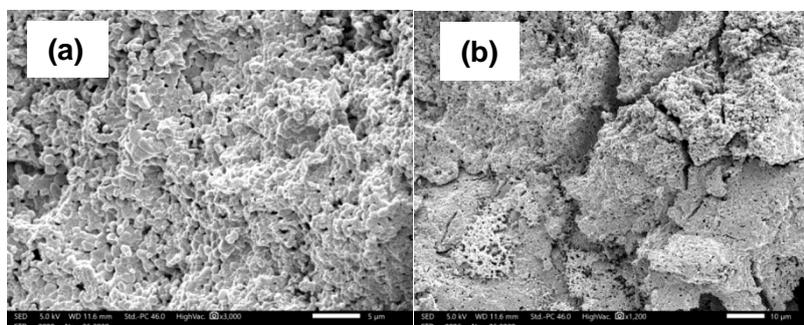


Figura 3 - Micrografia da liga M2 sinterizada em 1200°C com o aumento de (a) 1200x e (b) 3000x no MEV. Fonte: o autor.

Pela Figura 2 é possível identificar picos relacionados aos óxidos simples NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> e do complexo NiNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como já dito, a formação de óxidos de nióbio já era de se esperar, pois, quando ligas a base de Nb são oxidadas, o oxigênio sofre difusão para a fase de nióbio, devido à alta afinidade desses elementos<sup>14</sup>. Dentre esses, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é considerado o óxido mais estável, sendo encontrado em outras ligas de Nb após a oxidação<sup>15</sup>. Já ao analisar a morfologia apresentada na Figura 3(a) nota-se que a superfície formada na liga tem característica áspera e porosa, sendo isto um sinal de fragmentação dos óxidos. Além disso, na Figura 3(b) observa-se uma morfologia de óxidos granulares, que é considerada como formato característico de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>16</sup>.

## CONCLUSÕES

As ligas a base de Nb propostas foram fabricadas com sucesso via SP, podendo concluir que a metodologia proposta foi eficiente. Após realizar a análise de oxidação a 1000°C em uma atmosfera de ar, notou-se que as amostras possuem comportamento de oxidação obedecendo a lei da taxa parabólica, apresentando a melhor e pior resistência à oxidação nas amostras M1 sinterizada em 1200°C e M3 preparada em 1000°C, visto que os Kp foram, respectivamente, 1,84070 e  $4,77481 \times 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4.\text{s}$ . Assim, pode-se concluir que a concentração de Nb pode prejudicar a resposta a oxidação da liga e que um aumento na temperatura de sinterização pode melhorar esse comportamento.

## REFERÊNCIAS

1. C. Cui, R. Zhang, Y. Zhou, and X. Sun, “Portevin-Le Châtelier effect in wrought Ni-based superalloys: Experiments and mechanisms,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 16–31, 2020.
2. Wang, W. Shao, W. Wang, and C. Zhou, “Oxidation behaviour of a Ge-modified silicide coating on an Nb-Si based alloy in the moderate temperature range,” *Corros. Sci.*, vol. 163, no. September 2019, p. 108249, 2020.
3. H. Long, S. Mao, Y. Liu, Z. Zhang, and X. Han, “Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys — A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 743, pp. 203–220, 2018.
4. H. Zhang et al., “Effect of hot deformation on  $\gamma$ ” and  $\delta$  phase precipitation of Inconel 718 alloy during deformation&isothermal treatment,” *J. Alloys Compd.*, vol. 716, pp. 65–72, 2017.
5. B. Li, S. Jiang, and K. Zhang, “Effects of W content on high temperature oxidation resistance and room temperature mechanical properties of hot-pressing Nb-XW alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, pp. 15–22, 2012.
6. Y. Peng et al., “A thermodynamic description of the C–Nb–Ti system over the whole composition and temperature ranges and its application in solidification microstructure analysis,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 70, no. March, 2020.
7. R. Saxena, A. Patra, S. K. Karak, and L. Ciupinski, “Fabrication and characterization of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed W-Ni-Nb alloys,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 71, no. November 2017, pp. 70–81, 2018.
8. Q. X. Long et al., “Experimental isothermal section of the Nb-Ni-Ru ternary system at 1100 °C,” *J. Alloys Compd.*, vol. 810, p. 151801, 2019.
9. Ogneva, T.s.; Bataev, I.A.; Mali, V.I.; Anisimov, A.G.; Lazurenko, D.V.; Popelyukh, A.I.; Emurlaeva, Yu.Yu.; Bataev, A.A.; Tanaka, S.; Yegoshin, K.D.. Effect of sintering pressure and temperature on structure and properties of Ni Al metal-intermetallic composites produced by SPS. *Materials Characterization*, [S.L.], v. 180, p. 111415, out. 2021. Elsevier BV.
10. Ribeiro, Yara Daniel; SOARES, Alexandre Candido; Oliveira, Michel Picanço; Oliveira, Bárbara Ferreira de; Pereira, Artur Camposo; Monteiro, Sergio Neves. Development and characterization of spark plasma sintered novel Ni, Cu, WC containing Nb-Based alloys for high-temperature applications. *Journal Of Materials Research And Technology*, [S.L.], v. 17, p. 789-801, mar. 2022. Elsevier BV.

11. T. Zhang et al., "Recent progresses on designing and manufacturing of bulk refractory alloys with high performances based on controlling interfaces," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 52, pp. 29–62, 2020.
12. M. Sankar, R. G. Baligidad, and A. A. Gokhale, "Effect of oxygen on microstructure and mechanical properties of niobium," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 569, pp. 132–136, 2013.
13. V. M. S. Muthaiah and S. Mula, "Evolution of microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Fe-Cr-Nb alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 739, no. October 2018, pp. 367–376, 2019.
14. PARK, Ki Beom; PARK, Jae Young; DO KIM, Young; CHOI, Jun; KANG, Hyun Su; KANG, Jang Won; PARK, Kwangsuk; PARK, Hyung Ki. Effect of the microstructure refinement by powder metallurgy on the oxidation behavior of Nb-6Mo-20Si-3Cr silicide-based alloy. *Materials Characterization*, [S. l.], v. 170, n. May, p. 110708, 2020.
15. W. Jiang, M. Li, J. Sha, and C. Zhou, "Microstructure and oxidation resistance of composition gradients Nb-Si based alloy thin film," *Mater. Des.*, vol. 192, p. 108687, 2020.
16. S. K. Varma, F. Sanchez, S. Moncayo, and C. V. Ramana, "Static and cyclic oxidation of Nb-Cr-V-W-Ta high entropy alloy in air from 600 to 1400 °C," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 189–196, 2020.

## **EVALUATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN SINTERIZATION TEMPERATURE AND COMPOSITION WITH THE OXIDIZATION PERFORMANCE OF A NB-BASED ALLOY**

### **ABSTRACT**

*Nb-based alloys are considered promising candidates to replace Ni-based alloys as materials applied at high temperatures. However, its low oxidation resistance, high cost and low fracture toughness restrict its use. The addition of elements to improve the final properties of these alloys is a widely applied strategy. Therefore, at present, it was decided to sinter an alloy based on Nb with an unprecedented composition at three different temperatures, seeking to establish a relationship between sintering temperature and composition with oxidation performance. Powders of Nb, Ni, WC and Cu, with purity superior to 99% and with granulometries inferior to 45  $\mu\text{m}$ , were used to manufacture the alloys with compositions Nb-(5,10,15)%Ni- 2%WC-2% Cu (% by weight). The powders were sintered via SPS at temperatures of 1000, 1100 and 1200°C. The specimens were sent to the oxidation test and then analyzed by DR-X and SEM. The oxidation test was carried out in a muffle furnace with an air atmosphere and a temperature of 1000°C for 45 h. It was noticed that the composition variation did not have much impact on the oxidation of the samples. When evaluating the mass gain in relation to the sintering temperature, it was noticed that the samples compacted at 1200°C were the ones that presented the smallest mass variation. By proving the linearity between the weight gain and the square root of time, it is concluded that the oxidation kinetics of the alloys worked are controlled by diffusion and follow the parabolic law. When analyzing the samples by DR-X, peaks related to the simple oxides NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> and the complex NiNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were identified. By SEM it was noted that the surface formed in the alloy was rough and porous. It was concluded that the samples that showed the best and worst resistance to oxidation, respectively, were the samples 10%Ni sintered at 1200°C and 5%Ni prepared at 1000°C.*

**Keywords:** *High temperature, SPS, SEM, mass gain*