

AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO A 1100°C DE LIGAS DE NIÓBIO SINTERIZADAS VIA SPS

Alexandre C. Soares^{1*}, Yara D. Ribeiro¹ e Gilberto H. T. A. Silva¹

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.

*alexandre.csoares@hotmail.com

RESUMO

Ligas à base de nióbio (Nb) estão se destacando devido à combinação de seu alto ponto de fusão e baixas densidades, quando comparado com outros metais refratários, demonstrando potencial para aplicações em elevada temperatura. Contudo, algumas de suas propriedades como baixa resistência à oxidação e tenacidade dificultam sua aplicação. Porém, a adição de elementos para melhorar tais propriedades são rotas viáveis para aprimorar essas ligas. Com isso o presente estudo teve como objetivo avaliar a oxidação isotérmica de liga à base de Nióbio, contendo W, Ti6Al4V e Cu. A liga teve três composições diferentes, variando a quantidade de W em 5 (M1), 10 (M2) e 15% (M3), resultando nas ligas Nb-(5,10,15)%W-15%Ti6Al4V-1%Cu (% em peso). As composições foram sinterizadas via sinterização por plasma pulsado (SPS), utilizando pressão axial de 30 MPa e nas temperaturas de 1400 e 1500°C. No ensaio de oxidação isotérmica, realizado a 1100 °C por 40 horas em forno mufla, M1 e M2 exibiram comportamento de oxidação linear nas primeiras 4 horas iniciais, característico de ligas sem camada de óxido protetora. Após isso, seu comportamento mudou para parabólico, indicando a formação de camada protetora. Para M3, o comportamento de oxidação parabólico foi observado desde o início do ensaio, caracterizando a formação de camada de óxido protetora no início da oxidação. Os ganhos de massa variaram entre 184 e 294 mg.cm⁻², com o menor ganho de massa correspondente à M1 1500°C. Com base nas constantes de oxidação linear (Kl) e parabólica (Kp), a liga M1 sinterizada à 1500°C exibiu respectivamente, um Kl e Kp 10 e 38% menores em relação a M2 1400°C (segunda menor taxa). Para o M3, o menor Kp foi de 4,56x10⁻⁷ g²cm^{-4s-1}, diminuição de 72% da taxa em relação a trabalhos com composição similar, devido ao Ti. Como mecanismos de oxidação para as ligas com M1 e M2, inicialmente a oxidação linear exibida provem da formação inicial de NbO₂, que foi gradualmente convertido para Nb₂O₅, um óxido volumoso e poroso, levando à oxidação contínua e linear dessas ligas. Quando a solução sólida de nióbio está saturada de oxigênio, inicia-se a precipitação dos óxidos protetores (Ti e Al). Com isso a difusividade de oxigênio é reduzida, diminuindo a taxa de oxidação da liga, convertendo para oxidação parabólica. Para o M3, o comportamento parabólico desde o início do processo é atribuído à grande quantidade de W. Pois à medida que se formou Nb₂O₅, aumentou-se a concentração local de W, favorecendo a formação de WO₃, que forma facilmente solução sólida com o Nb₂O₅. Essa solução sólida promove a diminuição da difusividade do oxigênio desde o início do ensaio. Pode-se concluir que a liga Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu com composições inovadoras são potencialmente resistentes a altas temperaturas devido a seus baixos coeficientes de oxidação.

Palavras-chave: Nb, oxidação, mecanismo de oxidação, SPS.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da utilização do nióbio (Nb) tem como finalidade a fabricação de aços de alta resistência aplicados principalmente na indústria de construção civil^(1,2). Porém, a utilização de ligas à base de Nb está aumentando pronunciadamente, devido à combinação do seu alto ponto de fusão e baixa densidade, dentre os metais refratários⁽³⁾, demonstrando assim seu grande potencial principalmente para aplicações em ambientes extremos^(4,5). As principais utilizações das ligas à base de Nb são na indústria aeroespacial, na fabricação de turbinas e componentes de motores, além de ser aplicado em supercondutores e implantes médicos⁽⁵⁾.

Com pretensão de melhorar as propriedades das ligas de nióbio, tem-se a possibilidade de se combinar com diversos elementos^(4,6). A adição de tungstênio (W), por exemplo, que devido ao seu alto ponto de fusão, promove um aumento na temperatura de trabalho da liga e aprimora algumas propriedades mecânicas, como tensão de escoamento em elevadas temperaturas⁽⁶⁾. Além disso, outro ponto interessante da utilização desse elemento na liga de nióbio é no fato de ocorrer apenas a formação de solução sólida substitucional ilimitada/completa entre esses metais, não ocorrendo o surgimento de fases indesejáveis⁽⁷⁾.

Um problema comum em ligas à base de nióbio é sua extrema oxidação quando exposto a elevadas temperaturas⁽⁸⁾. Contudo, elementos de liga podem ser adicionados para contornar esse problema como, por exemplo, o silício (Si) ou titânio (Ti)⁽⁹⁾. No caso do Ti, que é um metal extensamente utilizado em ligas de nióbio, sua adição promove uma expressiva melhora na resistência à oxidação a altas temperaturas para liga, pois esse elemento reage preferencialmente com o oxigênio, frente ao nióbio, propriedade de suma importância para aplicações aeroespaciais⁽⁹⁾.

Com isso, o presente trabalho teve como objetivo de avaliar a oxidação a 1100°C isotérmica de ligas compostas por Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu sinterizada via plasma pulsado, variando a quantidade de tungstênio entre 5, 10 e 15%.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sinterização

Para realizar a presente pesquisa foram utilizadas as composições dos pós de acordo com os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das misturas.

Misturas	Nb (%p)	W (%p)	Ti6Al4V (%p)	Cu(%p)
M1	79	5	15	1
M2	74	10	15	1
M3	69	15	15	1

A sinterização foi realizada pela técnica de plasma pulsado, com o objetivo de se obter corpos de prova sólidos de alto grau de densificação. O equipamento utilizado foi da FUJI, modelo SPS-211-LX.

Cada mistura foi sinterizada com uma pressão uniaxial de 35 MPa e em 2 temperaturas diferentes, 1400°C e 1500°C, a uma taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹. As amostras foram mantidas nas temperaturas de sinterização por 10 minutos e, em seguida, resfriadas lentamente até a temperatura ambiente.

Oxidação isotérmica

Para o teste de oxidação isotérmica foi utilizado um forno do tipo Mufla, marca NETLAB, modelo SSFM6L, em ar atmosférico em temperatura de 1100°C por 40 horas, ocorrendo a pesagem nos tempos de 1, 2, 3, 4, 10, 18, 26, 32 e 40 horas.

Para isso, foram utilizadas amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro por 3 mm de altura e o ensaio foi conduzido em cadinho de alumina. Foram pesados juntamente com o cadinho, para evitar perdas por fragmentação, conforme adaptação das metodologias da literatura^(10,11). Para isso foi utilizada uma balança analítica de precisão com uma exatidão de 0,0001 g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da oxidação isotérmica

Os gráficos das mudanças de massa em função do tempo para os corpos de prova em todas as condições do estudo são mostrados nas Figuras 1.

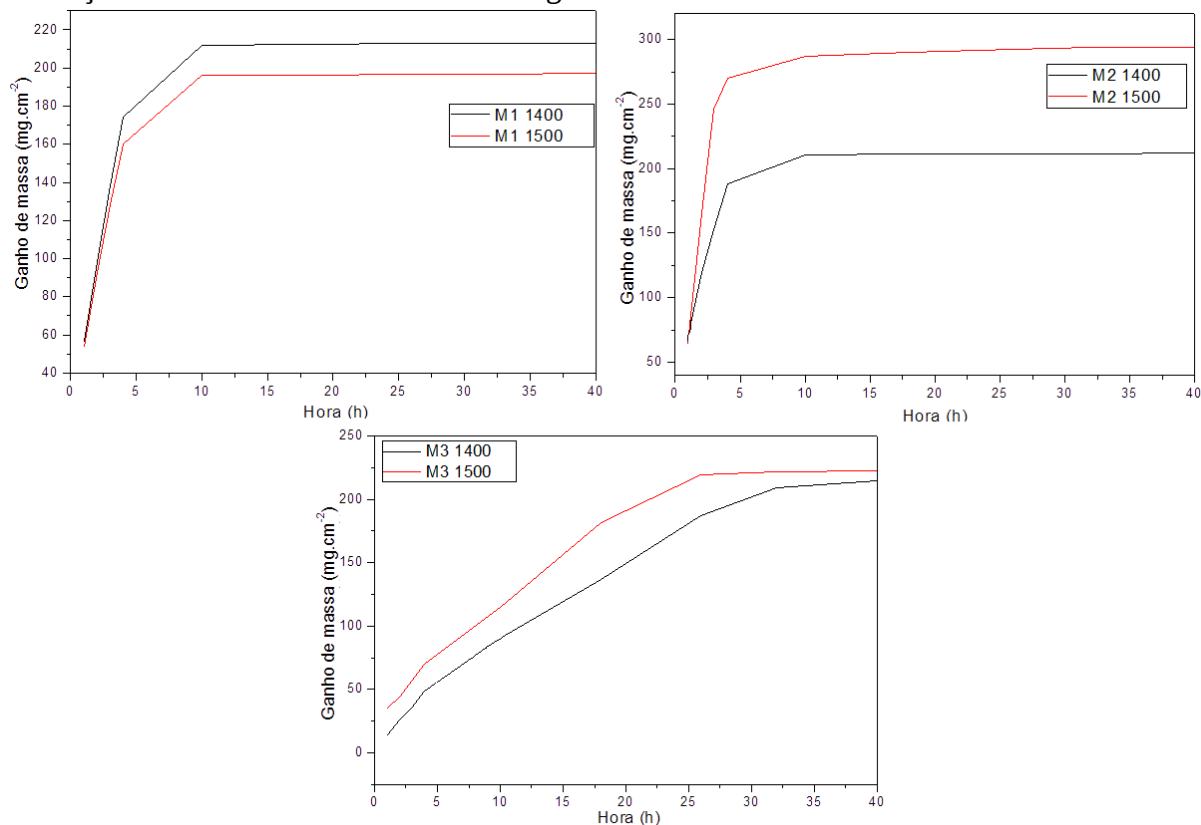


Figura 1: Ganho de massa por área no teste de oxidação para as ligas M1, M2 e M3 sinterizada em 1400°C e 1500°C. Fonte: autor.

Pode-se observar que a cinética de oxidação para o M1 e M2 (5 e 10% de W) não seguem um comportamento parabólico simples nem linear e sim uma combinação de ambos. Nesse caso, as curvas de oxidação podem ser divididas em dois estágios. No primeiro estágio ocorre uma oxidação rápida, até às 4 horas de ensaio, caracterizando um comportamento linear que está associado a não formação de filme de óxido protetor, resultando na oxidação contínua da liga⁽¹²⁾. Uma explicação para esse comportamento é que, quando as ligas à base de Nb são oxidadas em alta temperatura, o oxigênio difunde rapidamente pela solução sólida de Nb devido à sua alta taxa de difusão a essa temperatura⁽¹¹⁾. Apesar de a liga conter titânio, com a

finalidade de oxidar prioritariamente em relação ao nióbio, isso não ocorreu por conta do Ti que se encontra distribuído em ilhas. Com isso, ocorre uma oxidação acentuada até a formação dos óxidos protetores de titânio. No segundo estágio, das 4 às 40 horas, as duas composições apresentaram uma oxidação mais lenta e de comportamento parabólico, variando pouco o aumento na quantidade de massa. As curvas de oxidação parabólica são características de ligas que formam uma camada protetora de óxidos, ocasionando a diminuição da taxa de oxidação continuamente à medida que a espessura da camada de óxido aumenta, corroborando com o segundo estágio observado no presente estudo⁽¹²⁾.

Os valores de ganho de massa no primeiro estágio para o M1 nas temperaturas de 1400 e 1500°C foram de 174,32 e 160,35 mg.cm⁻² respectivamente. Já no segundo estágio, ocorreu o aumento gradual, atingindo o pico por volta das 10 horas de ensaio, variando menos de 1% em peso até alcançar às 40 horas. Os resultados dos ganhos de massa totais foram de 212,04 e 196,21 mg.cm⁻² para as temperaturas de sinterização de 1400 e 1500°C.

Para o M2, na região linear, os ganhos de massa foram de 188,45 e 269,98 mg.cm⁻² para as temperaturas de 1400 e 1500°C. No segundo estágio, o comportamento seguiu o demonstrado pela M1, pois o ganho a partir das 10 horas de ensaio variou menos de 1% até às 40 horas. Os valores de ganho de massa para os corpos de prova sinterizados a 1400 e 1500°C foram de 211,94 e 294 mg.cm⁻².

Com isso, pode-se afirmar que as composições com 5 e 10% (M1 e M2) exibem uma alta taxa de oxidação enquanto ocorre a formação da camada protetora de óxido. Ao ser formada essa camada, os ganhos de massa não ultrapassam 1% em peso.

Para a composição M3, 15% de W, também mostrado na Figura 1, o comportamento de oxidação segue a lei de taxa parabólica simples, com ganhos de massa de 214,49 e 222,391 mg.cm⁻² para os corpos de prova sinterizados a 1400 e 1500°C. Como mostrando no gráfico na Figura 1, a diminuição da taxa de oxidação ao longo do tempo indica a formação de incrustação de oxidação protetora desde o início do processo de oxidação, fato também observado por outros autores, que estudaram ligas de Nb-W⁽¹³⁾.

Para uma melhor avaliação acerca da cinética de oxidação foram realizadas os ajustes lineares, resultando nas constantes de oxidação linear e parabólica calculadas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes de oxidação linear e parabólica de todas as condições do estudo.

	Amostra	K_p (g².cm⁻⁴.s⁻¹)	K_l (g².cm⁻⁴.s⁻¹)
M1	1400°C	3,85x10 ⁻¹¹	1,09x10 ⁻⁸
	1500°C	2,32x10 ⁻¹¹	0,98x10 ⁻⁸
M2	1400°C	3,74x10 ⁻¹¹	1,08x10 ⁻⁸
	1500°C	15,57x10 ⁻¹¹	2,52x10 ⁻⁸
M3	1400°C	4,61x10 ⁻⁷	-
	1500°C	4,56x10 ⁻⁷	-

Como pode ser observado na Tabela 2, ao fazer uma análise em relação às temperaturas de sinterização, percebe-se que no primeiro estágio (linear) das composições M1 e M2 tem-se, respectivamente, a diminuição e o aumento das taxas de oxidação. Agora em função da composição, tem-se uma pequena diminuição da taxa da liga M2 para a M1 sinterizada em 1400°C. Já para as amostras sinterizadas a 1500°C, esse comportamento é contrário. Comparando a melhor taxa dessas duas composições, pode-se afirmar que para o comportamento linear, o M1 1500°C teve uma taxa de oxidação cerca de 10% menor que a da M2 1400°C.

Em relação às taxas de oxidação no segundo estágio (parabólica), como já esperado, o comportamento seguiu a tendência do primeiro estágio. Com o aumento da temperatura de

sinterização, para o M1, houve uma diminuição da taxa de oxidação. Para o M2, o aumento da temperatura de sinterização induziu um aumento na taxa de oxidação. Comparando novamente as melhores condições dessas duas composições, tem-se que M1 1500°C teve uma taxa de oxidação 38% menor que a da M2 1400°C.

Com isso, pode-se afirmar que entre as composições M1 e M2, a amostra que apresentou melhor resistência à oxidação foi a M1 sinterizada a 1500°C. No estudo de MATHIEU *et al.* (2012)⁽¹⁴⁾, foi analisado a oxidação da liga de Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si também apresentando um estágio linear e parabólico com valores de K_p e K_l respectivamente de $6,8 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-7} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Os valores obtidos pelos autores foram muito maiores que os do presente estudo, demonstrando o potencial da composição testada.

Para a M3, como também pode-se observar na Tabela 2, teve-se uma pequena diminuição da taxa de oxidação com o aumento da temperatura de sinterização. LI *et al.* (2012)⁽¹³⁾, fabricaram uma liga Nb-20W, ao realizar o teste de oxidação os autores obtiveram uma taxa de oxidação parabólica de $16,37 \times 10^{-7} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Ao comparar o resultado do autor com melhor taxa de oxidação da M3, que foi na condição de 1500°C, afirma-se que a adição de 15% Ti6Al4V diminuiu em 72,1% a taxa de oxidação da liga. Já GUO *et al.* (2017)⁽¹⁰⁾ estudaram a fabricação de ligas de Nb-Si resistentes à altas temperaturas. No teste de oxidação, os autores encontraram um K_p de $3,98 \times 10^{-7} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, muito próximo ao valor encontrado no presente estudo, corroborando com a informação que a liga aqui fabricada é potencialmente resistente à oxidação.

Como mecanismo de oxidação, para as ligas M1 e M2, o comportamento de oxidação linear exibido no presente trabalho está ligada à formação inicial de NbO_2 , que foi gradualmente convertido para Nb_2O_5 , um óxido volumoso e poroso, induzindo fissuras pelo seu crescimento, levando à oxidação e degradação contínua e linear da liga^(12,14). Além da expansão dos óxidos volumosos, a fragmentação dos óxidos também são resultados dos estresses térmicos durante o resfriamento nos experimentos de oxidação descontínuos, pois os coeficientes de expansão térmica dos óxidos são significativamente diferentes quando comparados com as dos metais, levando à maior exposição de superfície^(10,12,14). Quando a solução sólida de nióbio está praticamente saturada começa a ocorrer a precipitação dos óxidos dos elementos mais reativos e protetores (Ti e Al). Com isso, tem-se que a pressão parcial de oxigênio é reduzida, juntamente com sua difusividade na interface do óxido metálico^(10,11). Assim, a taxa de oxidação da liga é reduzida, demonstrando o comportamento parabólico exibido no presente estudo.

No caso da M3, além dos fenômenos que o foram discutidos para o M1 e M2, o comportamento parabólico desde o início do processo pode ser atribuído à grande quantidade de tungstênio nessa composição (15%). Pois a medida que se aumentou da quantidade óxido Nb_2O_5 , ocasionou um aumento na concentração local de W na interface metal/óxido. Com isso, se teve a formação de WO_3 , que forma facilmente solução sólida com o Nb_2O_5 ⁽¹³⁾. A formação dessa solução sólida, juntamente com os óxidos de titânio, promoveram uma grande diminuição da difusividade do oxigênio, aumentando a resistência à oxidação da liga^(13,15).

CONCLUSÕES

Com base nas análises dos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia proposta para a fabricação de pastilhas compostas por Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu foi aplicada com sucesso.

No teste de oxidação, as composições de 5 e 10% de tungstênio apresentaram um comportamento linear até cerca de 4 horas, convertendo para comportamento parabólico. Essa mudança de comportamento caracterizou a formação de uma camada protetora. Já a liga com 15% de W demonstrou um comportamento parabólico desde o início do teste. Isso ocorreu

pela grande quantidade de tungstênio nessa composição. Com isso, concluiu-se ao comparar as amostras que exibiram mesmo comportamento, isto é, M1 e M2, a melhor resistência à oxidação foi a M1 sinterizada a 1500°C, contendo o Kl e Kp 10 e 38% respectivamente, menores quando comparados com os valores encontrados na melhor condição de M2. Para o M3, o Kp teve uma redução de 72% quando comparado com ligas de Nb-W, sendo esse fato justificado pela adição do titânio.

Em suma, o presente estudo produziu uma liga Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu potencialmente resistentes à altas temperaturas devido a seus baixos coeficientes de oxidação, apresentando como melhor condição a M3 (15% W), sinterizada a 1500°C.

REFERÊNCIAS

1. LIU, X, SHI, Q., XU, Q., KANG, J., WEBB, S. Mechanisms of Ti and B on improving weld metal toughness of a Nb-alloyed steel. *Materials Science & Engineering A*, p. 139535, 2020.
2. ZENG, Z., REDDY, K. M., SHUANGXI, C., WANG, J., WANG, L., WANG, X. Microstructure and mechanical properties of Nb and Ti microalloyed lightweight δ -TRIP steel. *Materials Characterization*, v. 164, n. March, p. 110324, 2020.
3. NARESH, C. PANT, K. BOSE, P. S.. Optimization of Process Parameters on Performance Measures of Wire Electrical Discharge Machining on Niobium C-103 Using Taguchi Method. In: SCIENCES, R. A. IN M. (Ed.). *Advances in Material Sciences*. s.n.. p. 409–423.
4. AFONSO, C. R. M., OROZCO, K. M., AMIGÓ, V., ROVERE, C. A. D., SPINELLI, J. E. Characterization, corrosion resistance and hardness of rapidly solidified Ni–Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 829, 2020.
5. SHI, Z., LIU, J., WEI, H., ZHANG, H. Investigation on the microstructure and mechanical behaviors of a laser formed Nb-Ti-Al alloy. *Materials Characterization*, v. 162, n. February, p. 110193, abr. 2020.
6. SHI, Z., LIU, J., WEI, H., ZHANG, H., ZHENG, Q. Investigation on the microstructure and mechanical behaviors of a laser formed Nb-Ti-Al alloy. *Materials Characterization*, v. 162, n. February, p. 110193, abr. 2020.
7. SENKOV, O. N., RAO, S. I., BUTLER, T.M., CHAPUT, K.J. Ductile Nb alloys with reduced density and cost. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 808, p. 151685, 2019.
8. CHEN, J. B., LUO, L.M., LIN, J.S., ZAN, X., ZHU, X.Y., WU, Y.C. Influence of ball milling processing on the microstructure and characteristic of W–Nb alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 694, p. 905–913, 2017.
9. LI, D., ZHANG, G., LU, G., WANG, J.J., LIU, C. Optimizing high-temperature oxidation behaviors of high-Nb-containing TiAl alloys by addition of boron. *Corrosion Science*, v. 177, n. April, p. 108971, 2020.
10. LI, Q., ZHANG, L., CHEN, X., WEI, X. Characterization of plasma rotating electrode atomized Nb-Ti based alloy powder. *Metal Powder Report*, v. 75, n. 2, p. 82–91, 2020.
11. GUO, Y. JIA, L., KONG, B., ZHANG, X. Microstructure of rapidly solidified Nb-based pre-alloyed powders for additive manufacturing. *Surface Science*, v. 409, p. 367–374, 2017.
12. PARK, K. B. PARK, J.Y., KANG, J.W., PARK, W. PARK, H.K. Effect of the microstructure refinement by powder metallurgy on the oxidation behavior of Nb-6Mo-20Si-3Cr silicide-based alloy. *Materials Characterization*, v. 170, n. October, p. 110708, 2020.
13. VARMA, S. K., SANCHEZ, F., MONCAYO, S., RAMANA, C.V. Static and cyclic oxidation of Nb-Cr-V-W-Ta high entropy alloy in air from 600 to 1400 °C. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 38, p. 189–196, 2020.
14. LI, B.; JIANG, S.; ZHANG, K. Effects of W content on high temperature oxidation resistance and room temperature mechanical properties of hot-pressing Nb-XW alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 556, p. 15–22, 2012.
15. MATHIEU, S., KNITTEL, S., BERTHOD, P., VILASI, M. On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites. *Corrosion Science*, v. 60, p. 181–192, 2012.

16. ZHENG, J., HOU, X., WANG, X., MENG, Y., ZHENG, X. ZHENG, L. Isothermal oxidation mechanism of a newly developed Nb-Ti-V-Cr-Al-W-Mo-Hf alloy at 800-1200°C. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 54, p. 322–329, 2016.

EVALUATION OF OXIDATION AT 1100°C OF NIOBIUM ALLOYS SINTERIZED VIA SPS

ABSTRACT

Niobium (Nb)-based alloys are standing out due to the combination of their high melting point and low densities when compared to other refractory metals, demonstrating potential for high temperature applications. However, some of its properties such as low oxidation resistance and toughness make its application difficult. However, the addition of elements to improve these properties are viable routes to improve these alloys. Therefore, the present study aimed to evaluate the isothermal oxidation of a Niobium-based alloy containing W, Ti6Al4V and Cu. The alloy had three different compositions, varying the amount of W by 5 (M1), 10 (M2) and 15% (M3), resulting in the alloys Nb-(5,10,15)%W-15%Ti6Al4V-1% Cu (% by weight). The compositions were sintered via pulsed plasma sintering (SPS), using axial pressure of 30 MPa and at temperatures of 1400 and 1500°C. In the isothermal oxidation test, carried out at 1100 °C for 40 hours in a muffle furnace, M1 and M2 exhibited linear oxidation behavior in the first 4 initial hours, characteristic of alloys without a protective oxide layer. After that, its behavior changed to parabolic, indicating the formation of a protective layer. For M3, the parabolic oxidation behavior was observed from the beginning of the test, characterizing the formation of a protective oxide layer at the beginning of the oxidation. The mass gains ranged between 184 and 294 mg.cm⁻², with the lowest mass gain corresponding to M1 1500°C. Based on linear (Kl) and parabolic (Kp) oxidation constants, the alloy M1 sintered at 1500°C exhibited, respectively, a Kl and Kp 10 and 38% lower in relation to M2 1400°C (second lowest rate). For M3, the lowest Kp was 4.56x10⁻⁷ g²cm^{-4s-1}, a 75% decrease in the rate compared to works with similar composition, due to Ti. As oxidation mechanisms for the alloys with M1 and M2, initially the linear oxidation displayed comes from the initial formation of NbO₂, which was gradually converted to Nb₂O₅, a bulky and porous oxide, leading to the continuous and linear oxidation of these alloys. When the solid niobium solution is saturated with oxygen, the protective oxides (Ti and Al) begin to precipitate. Thus, the oxygen diffusivity is reduced, decreasing the rate of oxidation of the alloy, converting to parabolic oxidation. For M3, the parabolic behavior from the beginning of the process is attributed to the large amount of W. As Nb₂O₅ was formed, the local concentration of W increased, favoring the formation of WO₃, which easily forms a solid solution with the Nb₂O₅. This solid solution promotes the decrease of oxygen diffusivity from the beginning of the assay. It can be concluded that the Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu alloy with innovative compositions are potentially resistant to high temperatures due to their low oxidation coefficients.

Keywords: Nb, oxidation, oxidation mechanism, SPS.