



EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM PROPRIEDADES DE LIGAS A BASE DE NB PRODUZIDA VIA SPS

Yara D. Ribeiro^{1*}, Alexandre C. Soares¹, 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.

*yaradanielr@hotmail.com

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais está atrelado às inovações tecnológicas, principalmente devido às aplicações em temperaturas cada vez mais altas, sobre elevadas solicitações mecânicas em ambientes degradantes. As ligas de Nb são promissoras para serem aplicadas nessas condições, por possuírem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas, altos pontos de fusão e baixas densidades. Com isso, o objetivo do presente trabalho foi produzir ligas à base de Nb via sinterização por plasma pulsado (SPS) e investigar o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades finais do material. Pós de Nb, Ni, WC e Cu, com pureza superiores 99% e com granulometrias <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, com pressão constante de 30 MPa. As amostras foram analisadas por DR-X, MEV-EDS, dureza e densificação. Analisando os difratogramas foi possível identificar as mesmas fases em todas as temperaturas estudadas, indicando que esse parâmetro não teve tanta influência nas fases formadas. Pelo MEV-EDS notou-se que a temperatura tem grande impacto, visto que seu aumento resultou em uma diminuição dos poros que estavam presentes na estrutura e em um aumento da homogeneidade na distribuição dos elementos. Os corpos de prova apresentaram densificação entre 77,4% e 96,97%, sendo aprimorada com o aumento da temperatura. Na dureza também notou-se o impacto da temperatura, o que pode ser justificado pelo fato de que com o seu aumento ocorre uma sinterização mais efetiva. Concluiu-se que a temperatura de sinterização tem grande impacto nas propriedades analisadas, sendo 1200°C a mais adequada para ser utilizada, por ser nessa condição que se obteve a amostra com maior densificação e dureza.

Palavras-chave: *Níquel, sinterização, nióbio, alta temperatura.*

INTRODUÇÃO

Tem-se um grande interesse em aumentar a eficiência energética das turbinas, e para isso é necessário materiais que resistam a temperaturas cada vez mais elevadas¹. As superligas a base de Ni são os materiais predominantes nos componentes de motor, porém têm aplicabilidade somente em temperaturas entre no máximo 1160 e 1277°C². Para substituí-las as ligas de nióbio são candidatas promissoras devido aos seus altos pontos de fusão, baixas densidades e por apresentarem ótimas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas³.

A sinterização por plasma pulsado (SPS) vem sendo utilizada com sucesso em vários estudos para a fabricação de ligas à base de nióbio^{4,5}. Ao comparar a SPS com técnicas de sinterização convencionais, tem-se como vantagens temperaturas de sinterização comparativamente mais baixas e tempos de sinterização relativamente curtos⁶. As propriedades finais das ligas produzidas por essa técnica estão diretamente ligadas aos parâmetros utilizados na sinterização, como pressão e temperatura⁷.

Com isso, o objetivo do presente trabalho foi produzir ligas de Nb-Ni-Cu-WC via SPS e investigar o efeito da temperatura de sinterização na densificação, na microestrutura, na formação de fases e na dureza da liga final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Mistura dos pós e Sinterização

Pós de Nb, Ni, Cu e WC, com pureza de 99,5% e tamanhos de partículas inferiores a 45 µm (325 mesh), foram utilizados para fabricar ligas com composições apresentadas na Tabela 1. 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. Após isso, as misturas seguiram para a etapa de sinterização.

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

Os corpos de prova foram sinterizados via sinterização por plasma pulsado (SPS). O equipamento utilizado é da marca FUJI, modelo SPS-211-LX. Cada mistura preparada foi sinterizada com uma pressão uniaxial de 30 MPa e em três temperaturas, sendo elas 1000, 1100 e 1200°C. Para isso utilizou-se uma matriz de grafite de 10 mm de diâmetro por 35 mm de altura e uma taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹.

Caracterização das amostras sinterizadas

A análise das fases formadas nos corpos de prova sinterizados foi feita utilizando um difratômetro de raios-x (DR-X, Rigaku, modelo MiniFlex600-C), com radiação Cu- α com varredura na faixa 2θ de 20–100° a 6°.min⁻¹ com passos de 0,03°. Já para observar as microestruturas e homogeneidade das amostras sinterizadas utilizou-se um MEV (marca JEOL, modelo JSM6610LV) equipado com um EDS (Bruker, XFlash® Detector 6|10). A densidade das amostras sinterizadas foi determinada por meio da técnica proposta por Arquimedes, considerando um corpo poroso. Assim, a densificação foi avaliada a partir da razão percentual entre a densidade da liga sinterizada e sua densidade teórica. Já a dureza Vickers (HV) foi aferida seguindo a norma ISO 6507-1:2018, utilizando o durômetro da marca Micro-Vickers e modelo HVS-1000 para fazer a endentação na superfície do material por meio de um pistão com carga de 9,8N (1 kgf) por 15 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos gráficos de DR-X de todas as composições e temperaturas estudadas foram detectados picos relacionados à Nb, NbO, NbC, Nb₂C, W, WC, NbW, δ -Ni₃Nb e γ '-Ni₃Nb. Esse fato pode ser observado na Figura 1, a qual apresenta o difratograma da liga M2 em todas as temperaturas de sinterização.

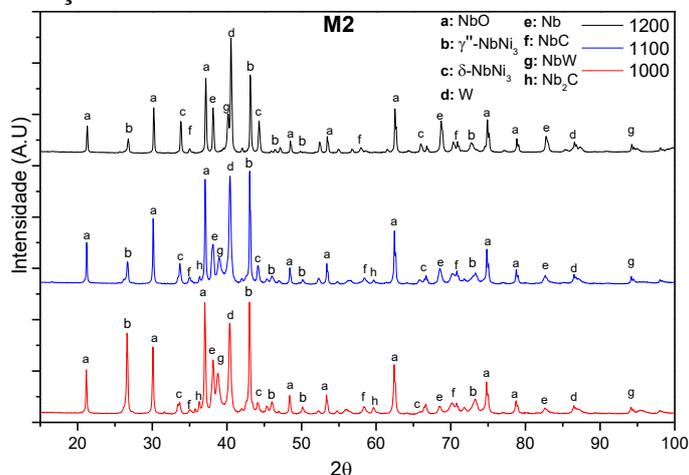


Figura 1 - Difratograma de DR-X das pastilhas de M2 nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C.

Pelo difratograma é possível identificar a formação da fase NbO em todas as composições e temperaturas estudadas. O oxigênio pode ser oriundo do processo de mistura via metalurgia do pó devido ao fato do nióbio ser altamente reativo com esse elemento, dificultando que o oxigênio não seja absorvido pelo material durante o processo de fabricação⁸. Em relação à interação Nb-Ni, foi observado que em função do aumento da temperatura tem-se o aumento da intensidade dos picos de δ -Ni₃Nb (ortorrômbica) ao passo que ocorre a diminuição dos picos γ '-Ni₃Nb (tetragonal)⁹. Observa-se também a inexistência de picos relacionados ao carboneto de tungstênio, isso se deve ao fato da dissolução do WC ocorrer em aproximadamente 1050°C¹⁰. O tungstênio possui grande solubilidade no Nb, com isso ocorreu a interdifusão de uma parte desses elementos, formando assim a solução sólida NbW. A baixa concentração do Cu dificultou sua detecção na análise de DR-X. Ainda analisando os difratogramas, observa-se que a temperatura de sinterização não teve alto impacto nas fases formadas, visto que todas as temperaturas estudadas resultaram na formação das mesmas fases.

Na Figura 2 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras com composição M1, M2 e M3, respectivamente, sinterizadas em 1000, 1100 e 1200°C.

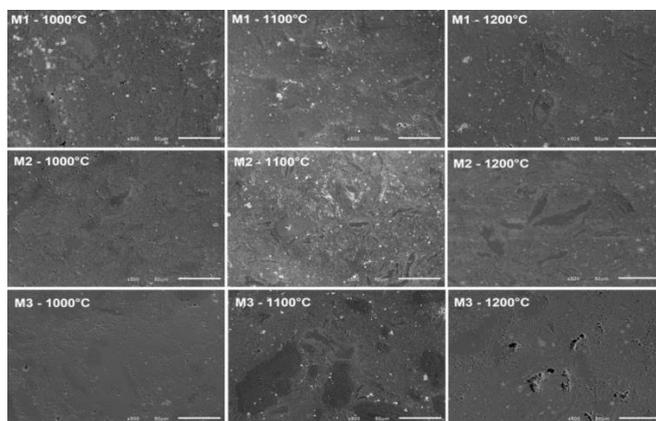


Figura 2 - Micrografia das ligas M1, M2 e M3 sinterizadas em 1000°C, 1100°C e 1200°C.

É possível observar que as microestruturas das amostras finais são muito semelhantes em todas as condições preparadas. Além disso, nota-se que em todos os corpos de prova produzidos existe a presença de poros, porém é visível que com o aumento da temperatura de sinterização, independente da composição, essa presença é reduzida. Isso ocorre pelo fato da temperatura ser um parâmetro diretamente ligado com a difusão dos elementos, assim o seu aumento gera maior mobilidade, levando a uma eficiente ligação entre as partículas adjacentes e conseqüente eliminação dos poros¹¹.

O EDS revelou que em todas as composições houve um aumento da homogeneidade na distribuição dos elementos de acordo com que se elevou a temperatura de sinterização. Este fato pode ser observado na Figura 3, a qual apresenta os mapas EDS para cada elemento da mistura M2 em todas as temperaturas trabalhadas.

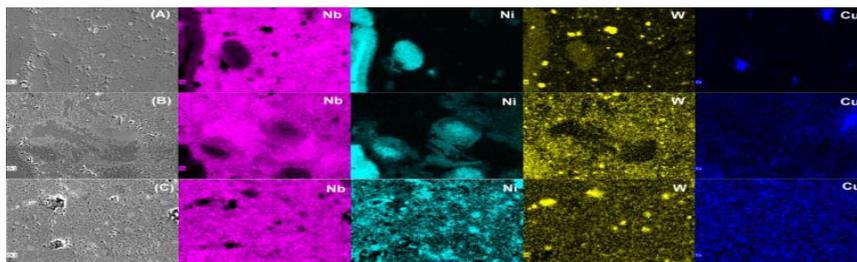


Figura 3 - Mapeamento EDS elemental para a liga Nb-15%Ni-2%Cu-2%WC sinterizadas em (A) 1000°C, (B) 1100°C e (C) 1200°C.

Na Figura 4 estão apresentadas as densificações de todas as amostras sinterizadas, as quais variaram entre 77,4% e 96,97%.

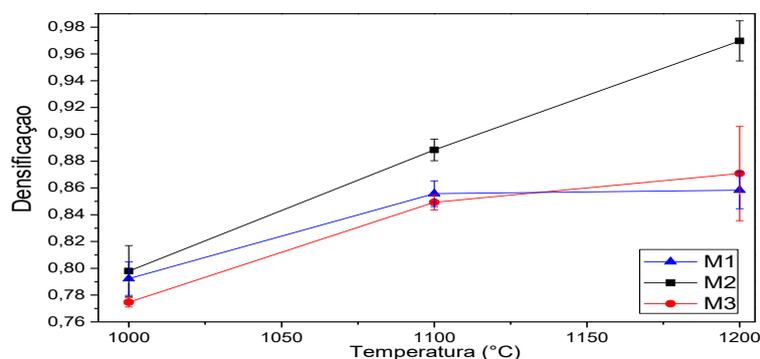


Figura 4 - Densificação dos corpos de prova fabricados das misturas M1, M2, M3.

Ao analisar os dados obtidos por meio dos testes estatísticos em relação à temperatura, observou-se que todas as amostras sinterizadas em 1000 e 1100°C apresentaram densificações estatisticamente iguais. Já em 1200°C observou-se que a composição M2 foi à única que diferiu estatisticamente. Mesmo não diferindo estatisticamente em todas as composições, pode-se notar que quando as sinterizações foram realizadas em 1100 e 1200°C todos os corpos de prova tiveram um aprimoramento na densificação, mostrando que a elevação da temperatura foi benéfica para a eliminação dos poros¹¹.

Além disso, também mediu-se a dureza de cada corpo de prova fabricado, as quais estão apresentadas na Figura 5.

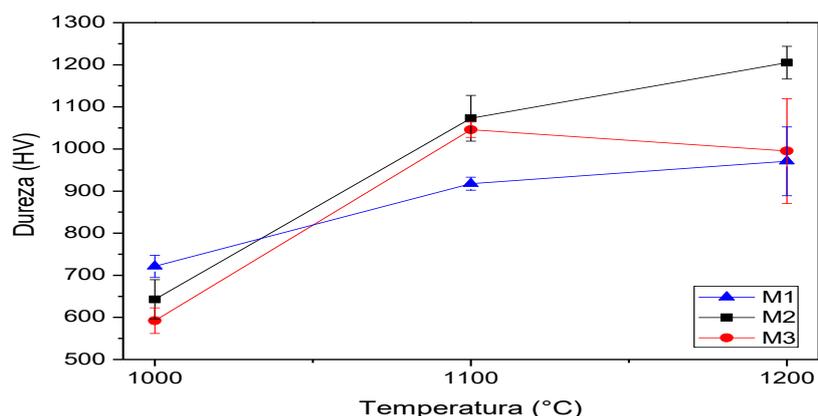


Figura 5- Dureza das amostras sinterizadas.

É possível perceber que a dureza das amostras é influenciada pela temperatura de sinterização, visto que com a elevação desse parâmetro há um aumento da dureza de todas as amostras. Isto pode ser justificado, como já dito, pelo fato de que com o aumento da temperatura ocorre uma sinterização mais efetiva, formando peças com menos poros e maior densificação¹², além de gerar melhor homogeneidade dos elementos, garantindo uma dureza uniforme por todos os pontos do material final.

A dureza encontrada nas amostras sinterizadas em 1100 e 1200°C são consideravelmente superiores a muitos trabalhos encontrados na literatura com composições parecidas com as utilizadas no presente trabalho^{12, 14}. Isso pode ser justificado pela combinação processo de moagem de alta energia com a sinterização por plasma pulsado⁵, juntamente com o efeito combinado dos seguintes mecanismos: fortalecimento por precipitação do intermetálico NbNi₃¹⁵, reforço por dispersão causado pela formação de carbonetos¹⁶, e por fim, fortalecimento por solução sólida intersticial atribuído a presença de oxigênio dissolvido na matriz¹⁵.

CONCLUSÕES

As ligas com composição Nb-xNi-2WC-2Cu (x= 5, 10 e 15%) foram fabricadas com sucesso via sinterização por plasma pulsado em 1000, 1100 e 1200°C. Foi possível concluir que a temperatura de sinterização teve grande influência nos corpos de prova, sendo que o seu aumento aprimorou todas as propriedades estudadas. Isso demonstra que esse parâmetro realmente influencia nas propriedades finais das ligas sinterizadas via SPS. Por fim, pode-se concluir que 1200°C foi a temperatura de sinterização que produziu a melhor liga, visto que foi em 1200°C que atingiu maior densificação (96,97%), maior dureza (1205,1 HV) e melhor resistência à oxidação.

REFERÊNCIAS

- GAO, Qiuzhi; JIANG, Yujiao; LIU, Ziyun; ZHANG, Hailian; JIANG, Chenchen; ZHANG, Xin; LI, Huijun. Effects of alloying elements on microstructure and mechanical properties of Co-Ni-Al-Ti superalloy. *Materials Science and Engineering A*, [S. l.], v. 779, n. October 2019, p. 139139, 2020. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139139.
- CHEN, Jian; ZHOU, Xueyang; WANG, Weili; LIU, Bing; LV, Yukun; YANG, Wei; XU, Dapeng; LIU, Yong. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-

- temperature properties. *Journal of Alloys and Compounds*, [S. 1.], v. 760, p. 15–30, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.067.
3. P. Zhang, Y. Li, Z. Chen, C. Shen, and P. Feng, “Preparation and moderate temperature oxidation behavior of Ti- and Al-doped NbSi₂-Si₃N₄ composite coatings on Nb alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 379, no. October, p. 125005, 2019.
 4. 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.
 5. B. Kang, T. Kong, A. Raza, H. J. Ryu, and S. H. Hong, “Fabrication, microstructure and mechanical property of a novel Nb-rich refractory high-entropy alloy strengthened by in-situ formation of dispersoids,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 81, no. January, pp. 15–20, 2019.
 6. H. Z. Lu et al., “Microstructure evolution and superelasticity of Ti-24Nb-xZr alloys fabricated by spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 823, 2020.
 7. OKETOLA, Adeola; JAMIRU, Tamba; ADEGBOLA, Adesola Taoreed; OGUNBIYI, Olugbenga; SADIKU, Rotimi; SALIFU, Smith. Influence of sintering temperature on the microstructure, mechanical and tribological properties of ZrO₂ reinforced spark plasma sintered Ni-Cr. *International Journal Of Lightweight Materials And Manufacture*, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 188-196, jun. 2022. Elsevier BV..
 8. TSAKIROPOULOS, P. Alloys for application at ultra-high temperatures: Nb-silicide in situ composites Challenges, breakthroughs and opportunities. *Progress in Materials Science*, [S. 1.], n. July, p. 100714, 2020. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100714.
 9. WU, Yuting; LI, Chong; XIA, Xingchuan; LIANG, Hongyan; QI, Qiqi; LIU, Yongchang. Precipitate coarsening and its effects on the hot deformation behavior of the recently developed γ' -strengthened superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*, [S. 1.], 2020.
 10. M. Samii Zafarghandi, S. M. Abbasi, and A. Momeni, “Effects of Nb on hot tensile deformation behavior of cast Haynes 25 Co-Cr-W-Ni alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 774, pp. 18–29, 2019.
 11. K. Kanayo, O. P. Adu, S. Ranti, O. Eso, and P. Apata, “Journal of King Saud University – Engineering Sciences Densification characteristics , microstructure and wear behaviour of spark plasma sintering processed titanium-niobium pentoxide (Ti-Nb 2 O 5) based composites,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, no. xxxx, 2020.
 12. 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.
 13. P. Li, Y. Jia, J. Yi, X. Ma, J. Pu, and D. Wang, “Composition design, microstructure and mechanical properties of novel multiphase Ti-Cu-Ni-Nb complex concentrated alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 844, p. 156175, 2020.
 14. B. Xiong, C. Wang, Y. Xiong, D. Xie, and X. Zhang, “Effects of sintering temperature on interface and mechanical properties of short carbon fiber reinforced Nb/Nb 5 Si 3 composites fabricated by spark plasma sintering,” *Intermetallics*, vol. 108, no. February, pp. 66–71, 2019.
 15. H. Naffakh Moosavy, M. R. Aboutalebi, S. H. Seyedein, and C. Mapelli, “Microstructural, mechanical and weldability assessments of the dissimilar welds between γ' - And γ'' -strengthened nickel-base superalloys,” *Mater. Charact.*, vol. 82, pp. 41–49, 2013.
 16. Y. Long, X. Liang, K. Su, H. Peng, and X. Li, “A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 780, pp. 607–617, 2019.

EFFECT OF SINTERIZATION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF A NB-BASED ALLOY PRODUCED VIA SPS

ABSTRACT

The development of new materials is linked to technological innovations, mainly due to applications at increasingly higher temperatures, under high mechanical demands in degrading environments. Nb alloys are promising to be applied in these conditions, as they have good mechanical properties at high temperatures, high melting points and low densities. Thus, the objective of the present work was to produce Nb-based alloys via pulsed plasma sintering (SPS) and to investigate the effect of sintering temperature on the final properties of the material. Powders of Nb, Ni, WC and Cu, with purity superior to 99% and with granulometries $<45\ \mu\text{m}$, were used to manufacture 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, with a constant pressure of 30 MPa. The samples were analyzed by DR-X, SEM-EDS, hardness and densification. Analyzing the diffractograms, it was possible to identify the same phases at all temperatures studied, indicating that this parameter did not have much influence on the phases formed. By SEM-EDS, it was noted that temperature has a great impact, since its increase resulted in a decrease in the pores that were present in the structure and in an increase in the homogeneity in the distribution of the elements. The specimens showed densification between 77.4% and 96.97%, which improved with increasing temperature. In hardness, the impact of temperature was also noted, which can be explained by the fact that with its increase, a more effective sintering occurs. It was concluded that the sintering temperature has a great impact on the analyzed properties, with 1200°C being the most suitable to be used, as it is in this condition that the sample with the highest densification and hardness was obtained.

Keywords: *Nickel, sintering, niobium, high temperature.*