



AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA DE LIGAS À BASE NIÓBIO 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

Com o avanço tecnológico, as ligas de Níquel estão chegando ao limite de trabalho em relação a temperatura de aplicação. Com isso, as ligas à base de nióbio (Nb) são promissoras para substituí-las, devido aos seus altos pontos de fusão, baixas densidades e propriedades mecânicas apreciáveis. Contudo, devido a seus elevados pontos de fusão, rotas de fabricação são desafios. Nesse contexto destaca-se a sinterização por plasma pulsado (SPS), que possibilita a sinterização com alta taxa de aquecimento e baixos tempos, em relação a técnicas convencionais. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso da SPS para a sinterização de ligas à base de Nb. Foram investigadas 3 composições, Nb-(5,10,15)W-15(Ti6Al4V)-1Cu (% em peso), M1(5%), M2 (10%) e M3 (15%), utilizando pós com pureza >99% e granulometrias <45 micrometros. Todas as composições foram sinterizadas via SPS, utilizando pressão axial de 30 MPa, aquecimento de 100°C.min⁻¹, permanecendo em 1500°C por 10 min., realizados em triplicata. As densificações, alcançadas no estudo variaram entre 93,5 e 95%, diminuindo com o aumento da quantidade de tungstênio, devido seu elevado ponto de fusão. Utilizando os gráficos de espaçamento dos pistões juntamente com os de perfil de temperatura, provenientes do equipamento (SPS), foi possível analisar os fenômenos de sinterização no processo. A análise dividiu a sinterização em 3 zonas: A zona 1, rearranjo de partículas, foi caracterizado pela compactação do pó inicial em função da pressão, ocorrendo o empacotamento das partículas e liberação de gases presos durante a preparação dos pós. A temperatura nessa dessa zona variou entre 650 e 700°C com um deslocamento entre 0,15 e 0,20 mm. A zona 2, precipitação da solução e densificação final, está associada ao aquecimento dos pós. Essa etapa ocorreu entre 5 a 10 minutos, iniciando em 700°C, atingindo o pico por volta dos 1200°C (10 min.) em todas as condições estudadas. Essa zona é caracterizada pelo aumento do espaçamento que está associado ao aquecimento pelo efeito Joule, formando fase líquida parcial (fluxo plástico) e a aniquilação da porosidade, pelo aumento da difusividade associada, seguido de uma contração da estrutura (densificação final), característico de grandes movimentações dos pistões. Os corpos de prova apresentaram contração de ~1,39 mm para M2 e M1 e 1,47 mm para o M3 (maior densificação). Na zona 3, expansão térmica, o comportamento nessa zona ficou similar entre todas as composições, ocorrendo à dilatação da amostra até alcançar os 1500°C, mantém seu tamanho constante até o fim do processo, confirmando o fato de ser uma dilatação térmica e a ocorrência da densificação final na zona 2. Pode-se concluir que a SPS é eficiente em conformar ligas à base de Nióbio, gerando corpos com alta densificação (>93%), mesmo em temperaturas abaixo do ponto de fusão da liga.

Palavras-chave: SPS, Nb, Fase sólida, sinterização.

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, as temperaturas de trabalho no setor aeroespacial estão cada vez mais altas^(1,2). Com isso, as ligas à base de Nb estão se destacando devido à combinação do seu alto ponto de fusão e baixa densidade, quando comparado com outras ligas refratárias⁽³⁾, apontando grande potencial para a aplicação nas partes quentes de motores de aeronaves^(4,5).

Além da composição, a técnica e os parâmetros de fabricação se destacam como fatores de suma importância nas propriedades finais dos materiais⁽⁶⁾. A técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS) que tem se destacado por seus rápidos ciclos de fabricação, altas taxas de aquecimento e resfriamento quando comparado com as técnicas convencionais, possibilitando a fabricação de materiais com grãos finos e de alta densificação, promovendo materiais com propriedades superiores⁽⁷⁾. Trabalhos utilizando essa técnica em ligas de alto ponto de fusão demonstraram que é possível obter densificações dos corpos de prova sinterizados superiores a 99%, além de promover um eficiente controle no crescimento dos grãos e desenvolver excelentes propriedades mecânicas nas ligas^(8,9).

O principal fenômeno que ocorre na SPS em ligas refratárias é a sinterização em fase sólida. ocorre quando as temperaturas do processo não causam a formação de líquido no sistema, ou seja, é inferior ao ponto de fusão de cada um dos elementos e compostos que compõe a liga⁽¹⁰⁾. Nesse processo, ao passo que ocorre o aquecimento, as partículas em contato, pó misturado, começam a se unir, em função do fluxo de massa proveniente do contato entre as superfícies (evaporação-condensação) Em função da difusão entre as partículas, ocorre a formação do pescoço, nomeado como estágio intermediário. Por fim, no estágio final ocorre o isolamento dos poros nos contornos de grãos, podendo ocorrer à eliminação dessa porosidade por processos difusionais⁽¹⁰⁾.

Com isso, o presente trabalho teve como objetivo de avaliar o espaçamento referente aos pistões em conjunto com o perfil de temperatura do equipamento da SPS, determinando os fenômenos que ocorreram, para melhor compreensão acerca da densificação da liga Nb-(5, 10, 15)W-15(Ti6Al4V)-1Cu durante a SPS sinterizado a 1500°C.

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. O equipamento utilizado foi da FUJI, modelo SPS-211-LX.

Cada mistura foi sinterizada com uma pressão uniaxial de 35 MPa à 1500°C, sob uma taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹. As amostras foram mantidas na temperatura de sinterização por 10 minutos e, em seguida, resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. Todas as pastilhas foram produzidas em triplicata e tinha 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura.

Os parâmetros do processo (voltagem, corrente elétrica, temperatura, pressão mecânica, deslocamento e pressão na câmara) foram visualizados em tempo real em um monitor conectado ao equipamento e gravados para análise posterior.

Ensaio de densificação

A densificação dos corpos de prova sinterizados é um importante parâmetro que influencia diretamente nas propriedades da liga. As densidades das amostras foram determinadas pela técnica de Arquimedes, considerando um corpo poroso. A densificação é a razão entre a densidade aparente do material e sua densidade teórica, podendo a sinterização ser avaliada com esse parâmetro.

Análise da sinterabilidade da liga

Um método de analisar a densificação dos pós durante a sinterização é avaliar o espaçamento referente aos pistões em conjunto com o perfil de temperatura. O espaçamento dos pistões revelam as mudanças no volume do compacto em função do tempo e temperatura. Quando o movimento do pistão é para dentro da matriz (direção positiva) significa à compactação do pó (diminuição do volume) e para fora da matriz (direção negativa) tem-se a expansão do pó⁽¹¹⁾. Desta maneira é possível avaliar os fenômenos e a temperatura que começou o processo de sinterização, levando a uma melhor compreensão da temperatura e/ou pressão utilizada, para sua posterior otimização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densidades dos corpos de prova sinterizados

As densificações dos corpos de prova foram calculadas em função da densidade teórica das ligas Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (M1), Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (M2) e Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (M3). As densidades teóricas ficaram em 7,706, 7,903 e 8,111 g.cm⁻³, respectivamente.

No gráfico da Figura 1, foram apresentados os resultados das densificações de cada composição.

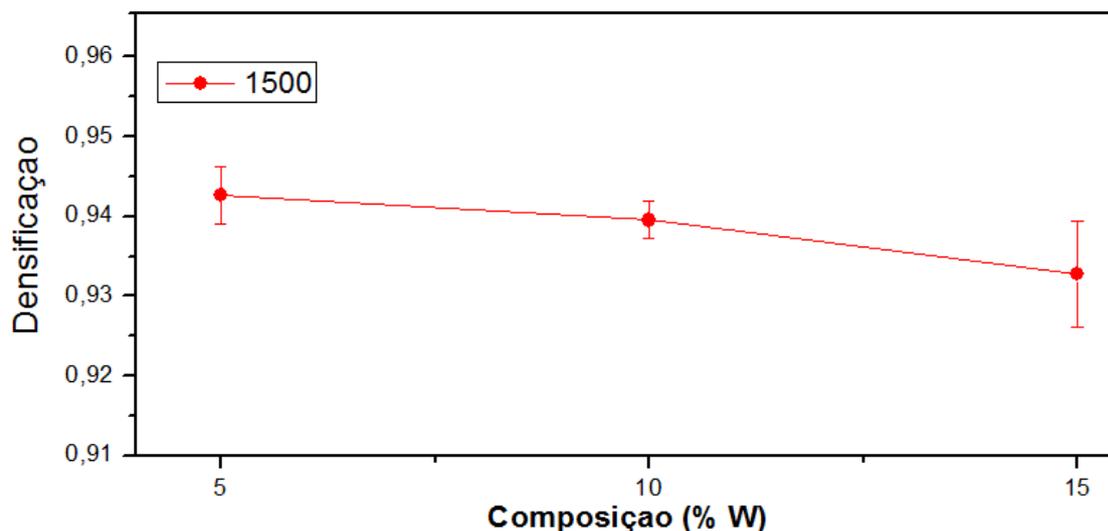


Figura 1: Densificação dos corpos de prova Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu. Fonte: autor.

Com base no estudo estatístico, é possível afirmar que na liga com 5% de Tungstênio (M1) a densificação se manteve entre 93,5 e 94,5%. Para a composição de 10% de W (M2), percebe-se uma diminuição da densificação, alcançando patamares pouco acima de 94%. Isso pode ser justificado pelo aumento na quantidade de tungstênio, que tem alto ponto de fusão. Na liga contendo 15% de Tungstênio (M3), a densificação ficou estatisticamente igual a M2, demonstrando que o aumento da concentração de tungstênio até os 15% não afetou muito a densificação das amostras.

A elevada densificação alcançada no presente estudo demonstra o potencial da aplicação da técnica de SPS para sinterizar ligas de alto ponto de fusão. Essa densificação também pode ser justificada pela presença da fase líquida proveniente do cobre durante o processo de sinterização, visto que o ponto de fusão do cobre é de 1085°C, bem menor que as temperaturas utilizadas no presente estudo. Além disso, esse metal é imiscível no nióbio e tungstênio, ficando assim disperso e com mobilidade na liga, ocorrendo o surgimento de lagos tendendo preencher os poros, consequentemente aumentando a densidade dos corpos de prova⁽¹²⁾.

Em relação à densidade, vale ser ressaltado que no presente trabalho as ligas sinterizadas têm a densidade relativamente baixa, quando comparada com outras ligas de alto ponto de fusão. Tem-se como exemplo, a liga comercial de nióbio C-3009 com densidade de 10,3 g.cm⁻³⁽¹³⁾, ou seja, as ligas aqui produzidas são até 25% mais leves que essa liga comercial. Tem-se também a liga C-103, com 8,85 g.cm⁻³ de densidade⁽¹³⁾, que mesmo sendo bem mais leve que a primeira, ainda sim é até 13% mais pesada que as ligas sinterizadas neste estudo. A diminuição da densidade dos materiais significa basicamente a diminuição do gasto energético para sua utilização, ou seja, um parâmetro muito importante a ser avaliado⁽¹⁴⁾.

Análise da sinterabilidade das ligas pela técnica de SPS

A discussão a seguir, acerca da densificação da liga Nb-(x)W-15(Ti6Al4V)-1Cu durante a SPS, foi baseada no deslocamento dos pistões e na temperatura em função do tempo, apresentado na Figura 2.

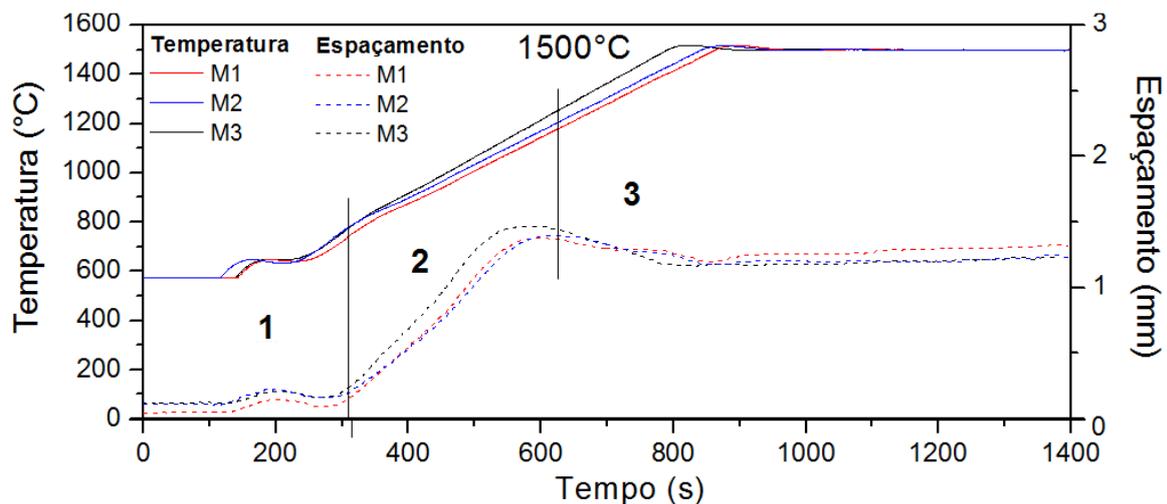


Figura 2: Gráfico do espaçamento dos pistões em função da temperatura dos corpos de prova Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu. Fonte: autor.

Como mostrado na Figura 2, a análise do espaçamento entre os pistões foi dividido em 3 zonas diferentes: zona (1) sendo o rearranjo de partículas, zona (2) a precipitação da solução e densificação final e zona (3), expansão térmica e inchaço do titânio.

A zona (1) se destaca pela compactação do pó inicial em função da pressão exercida, ocorrendo o empacotamento das partículas⁽¹⁵⁾. No presente estudo, essa zona foi verificada entre 650 e 700°C como pode-se observar na Figura 2. Nessa figura, pode observar-se que se teve uma compressão de 0,21 mm para a liga M1, 0,15mm para M2 e 0,22mm para M3, demonstrando, assim, o empacotamento em função da pressão exercida pelo equipamento, além da possível ocorrência da liberação de gases presos durante a preparação do pó⁽¹⁵⁾.

A zona 2, também apresentada na Figura 2, está associada ao aquecimento do compacto. Essa etapa ocorreu por volta de 5 a 10 minutos do processo, iniciando em 700°C, atingindo o pico por volta dos 1200°C em todas as condições estudadas. Essa zona é caracterizada pelo expressivo aumento na taxa de crescimento do espaçamento que está associado ao aquecimento em função do efeito Joule formando fase líquida parcial (fluxo plástico) e a aniquilação da porosidade ocasionada pelo aumento da difusão atômica associada, seguido de uma contração da estrutura, alcançando a densificação final da liga⁽¹⁶⁾. Para o M2 e M3 tem-se um comportamento similar, com picos de contração da estrutura de 1,38 e 1,39 mm respectivamente. No caso da M1, o comportamento observado foi uma maior taxa de espaçamento quando comparado com as outras duas composições, tem como pico o valor de 1,47 mm.

Na zona 3, a expansão térmica e inchaço da liga de titânio, o comportamento nessa zona ficou similar entre todas as composições estudadas, ocorrendo à dilatação da amostra até alcançar os 1500°C, depois mantém seu tamanho praticamente constante até o fim do processo. Esse aumento na espessura do compacto está relacionado à dilatação térmica do material como foi observado previamente em outros trabalhos na literatura⁽⁹⁾. Outro motivo para tal fenômeno de dilatação característico do titânio em temperaturas acima de 1250°C, pois nessa faixa de temperatura tem-se o aumento da pressão dos gases nos poros fazendo com que eles cresçam e cause esse inchaço⁽¹⁶⁾. Para a liga M1, se teve um aumento de 0,25 mm, para M2 0,09 mm e M3 de 0,15 mm.

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, obtendo corpos de prova com densificações superiores a 93%.

Pela análise da sinterabilidade, foi possível determinar que o processo de sinterização por fase sólida da liga, iniciasse por volta dos 700°C, com uma fase líquida parcial (fluxo mássico) alcançando seu pico da sinterização próximos à 1200°C, ocorrendo a etapa final característica, de contração e densificação. Com isso, concluiu-se que a liga poderia ter sido sinterizada à 1300°C, pouco mais da metade do ponto de fusão do nióbio (2457°C), demonstrando o potencial da SPS para a conformação de ligas refratárias.

Em suma, o presente estudo produziu uma liga Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu via SPS com alta densificação, e pela análise da sinterabilidade foi possível determinar o potencial da SPS para produzir ligas com alto ponto de fusão.

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. C., RAO, C. S. P. 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.). . Recent Advances in Material Sciences. [s.l: 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. MANIÈRE, C., LEE, G., MCKITTRICK, J., OLEVSKY, E. A. Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000 °C. *Carbon*, v. 162, p. 106–113, 2020.
 7. RAHMANI, R., BROJAN, M., ANTONOV, M. Perspectives of metal-diamond composites additive manufacturing using SLM-SPS and other techniques for increased wear-impact resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 88, n. January, p. 105192, 2020.
 8. HOU, Q. LI, M. SHAO, W. ZHOU, C. Oxidation and interdiffusion behavior of Mo-Si-B coating on Nb-Si based alloy prepared by spark plasma sintering. *Corrosion Science*, v. 169, n. March, p. 108638, 2020.
 9. ZHENG, D., LI, X. AI X., YANG C. Bulk WC-Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 30, n. 1, p. 51–56, 2012. HÖTZER, J. et al. Phase-field simulation of solid state sintering. *Acta Materialia*, v. 164, p. 184–195, 2019.
 10. JEJE, S. O., SHONGWE, M. B., MALEDI, N. Sintering behavior and alloying elements effects on the properties of CP-Titanium sintered using pulsed electric current. *Materials Chemistry and Physics*, v. 256, n. June, p. 123707, 2020.
 11. DA COSTA, F. A. MELCHIOS, G., GOMES, U. U., SILVA, A. G. Effect of high energy milling and compaction pressure on density of a sintered Nb-20%Cu composite powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 51, p. 207–211, 2015.
 12. GERMAN, R. M. Consolidation Techniques. In: *Comprehensive Hard Materials*. [s.l.] Elsevier, 2014. v. 1p. 237–263.
 13. SENKOV, O. N., RAO, S. I., CHAPUT, K.J. Ductile Nb alloys with reduced density and cost. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 808, p. 151685, 2019.
 14. OPINI, V. C., SALVADOR, C. A., CAMPOS, K. N., CHAVES, R. R. α phase precipitation and mechanical properties of Nb-modified Ti-5553 alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 670, p. 112–121, 2016.
 15. SHONGWE, M. B., DIOUF, S., DUROWOJU, M. O. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Fe-30%Ni alloys produced by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 649, p. 824–832, 2015.
 16. GERMAN, R. M. Titanium sintering science: A review of atomic events during densification. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 89, n. November 2019, p. 105214, jun. 2020.

EVALUATION OF SOLID PHASE SINTERIZATION OF NIOBIO-BASED ALLOYS VIA SPS

ABSTRACT

With the technological advance, the nickel alloys are reaching the working limit in relation to the application temperature. Thus, niobium (Nb)-based alloys are promising to replace them, due to their high melting points, low densities and appreciable mechanical properties. However, due to their high melting points, manufacturing routes are challenging. In this

context, pulsed plasma sintering (SPS) stands out, which enables sintering with a high heating rate and low times, compared to conventional techniques. Thus, the present work aims to evaluate the use of SPS for the sintering of Nb-based alloys. 3 compositions were investigated, Nb-(5,10,15)W-15(Ti6Al4V)-1Cu (% by weight), M1(5%), M2 (10%) and M3 (15%), using powders with purity >99% and granulometries <45 micrometers. All compositions were sintered via SPS, using axial pressure of 30 MPa, heating of 100°C.min⁻¹, remaining at 1500°C for 10 min., performed in triplicate. The densifications achieved in the study varied between 93.5 and 95%, decreasing with the increase in the amount of tungsten, due to its high melting point. Using the piston spacing graphs together with the temperature profile graphs from the equipment (SPS), it was possible to analyze the sintering phenomena in the process. The analysis divided the sintering into 3 zones: Zone 1, particle rearrangement, was characterized by the compaction of the initial powder as a function of pressure, with the packing of the particles occurring and the release of trapped gases during the preparation of the powders. The temperature in this zone varied between 650 and 700°C with a displacement between 0.15 and 0.20 mm. Zone 2, solution precipitation and final densification, is associated with the heating of the powders. This step took between 5 and 10 minutes, starting at 700°C, reaching a peak around 1200°C (10 min.) in all conditions studied. This zone is characterized by the increase in spacing that is associated with heating by the Joule effect, forming a partial liquid phase (plastic flow) and the annihilation of the porosity, by the increase in the associated diffusivity, followed by a contraction of the structure (final densification), characteristic of large piston movements. The specimens showed contraction of ~1.39 mm for M2 and M1 and 1.47 mm for M3 (higher densification). In zone 3, thermal expansion, the behavior in this zone was similar among all compositions, with the sample expanding until reaching 1500°C, keeping its size constant until the end of the process, confirming the fact that it is a thermal expansion and the occurrence of final densification in zone 2. It can be concluded that SPS is efficient in forming niobium-based alloys, generating bodies with high densification (>93%), even at temperatures below the melting point of the alloy.

Keywords: SPS, Nb, Solid phase, sintering.