

Análise da densificação de liga Nb-Ni via sinterização por plasma pulsado (SPS).

Y. D. Ribeiro¹, D. C. Emenekwum², A. P. Velasco², N. S. Satolo² e M. P. OLiveira³.

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Mestranda de Engenharia Química

² Universidade Federal do Espírito Santo, Graduando(a) de Engenharia Química

³ Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Ciências Florestais e da Madeira

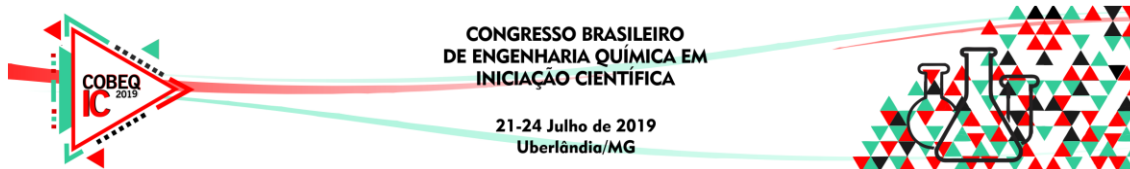
E-mail para contato: yaradanielr@hotmail.com

RESUMO – O nióbio é um metal com elevado ponto de fusão altamente elástico com condutividade térmica e elétrica moderada que quando em liga consegue melhorar as propriedades do outro material sobretudo nas ligas de aço, aumentando a sua resistência através do refino de grão, podendo aumentar a sua resistência térmica, a corrosão e aumentar sua densificação. Desta forma, este trabalho tem como finalidade determinar e observar a densificação de liga Nb-Ni através de análise de amostras sinterizadas por plasmas pulsado (SPS), com diferentes composições em temperaturas variando entre 1000 e 1300°C e pressão de 30MPa. Após a sinterização as amostras foram pesadas e através da massa encontrada e a massa aparente foi possível calcular a densificação das amostras utilizando o método de Arquimedes. As amostras com Ni 10% apresentaram os melhores resultados de densificação na temperatura de 1300°C. Contudo, a composição de Ni 30% mostrou bons resultados a temperatura de 1100 e 1200°C.

1. Introdução

A metalurgia do pó tem por objetivo a produção de peças complexas a partir de pó metálico, cerâmico ou cermetes, por meio do aquecimento durante ou após a aplicação de pressão. De acordo com Brito, Medeiros e Lourenço (2007), a temperatura é usada para aumentar as ligações entre as partículas, através do processo de difusão atômica, e esse processo ainda pode ser denominado como sinterização. Os pós são configurados em ferramental apropriado e sob condições controladas são mantidos a temperaturas abaixo do ponto de fusão, promovendo assim ligações químicas (processos difusionais) e físicas.

A sinterização é um processo ativado termicamente, onde o pó compactado transforma-se em um corpo rígido por meio de difusão mássica em escala atômica. Sabe-se que o processo tem complexidade elevada devido a dependência de diversos fatores relacionados as variáveis microestruturais e termodinâmicas, tais como composição química dos pós, tamanho, forma, distribuição granulométrica e grau de aglomeração (GERMAN,1996; NASCIMENTO, 2013).



Conforme Gomes (1995, apud Furukava, 2007), a sinterização se trata de um processo termodinâmico não equilibrado, no qual o compactado adquire uma forma sólida, por meio da redução da área específica. E como resultado há formação de contornos de grão, levando o sistema a densificação e contração volumétrica.

E ainda segundo Lu e German (2001), a densificação é provocada pelo próprio líquido formado, pela força de capilaridade e transporte de massa. Entretanto dependendo da matriz e da quantidade de líquido, os poros serão extintos e assim diminuindo a porosidade da amostra sinterizada.

A técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS- Spark Plasma Sintering), que foi empregada nesse trabalho, consiste na compactação do pó do material de interesse por meio de aplicação simultânea de pressão uniaxial e corrente contínua pulsada através de uma matriz de grafite. Esse método torna possível a realização da sinterização em pouco tempo e com temperaturas relativamente baixas se comparada a processos convencionais (PEÇANHA JUNIOR, 2014).

Ainda de acordo com Abreu e Skury (2015), quando há diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, é possível a geração de plasma. A formação de campo elétrico permitirá uma orientação dos elétrons livres, os quais colidirão com átomos neutros, ionizando-os. A partir da formação de íons, há uma aceleração em direção ao cátodo. E por meio desse bombardeio de íons aquece o cátodo.

É relevante ressaltar, que segundo PEÇANHA JUNIOR (2014), o plasma, neste processo de sinterização, SPS, por se tratar de um acontecimento promovido por uma corrente contínua pulsada, não tem seus fenômenos físicos compreendidos por completo, ainda sendo considerado um fato em aberto na ciência.

Um grande desafio em relação ao desenvolvimento de materiais é a produção de novas ligas que atendam as demandas da indústria moderna. Entre estas estão as superligas, que são materiais projetados para funcionar por longos períodos em atmosferas corrosivas e oxidantes a temperaturas elevadas. Existem muitos estudos e aplicações de superligas de Níquel utilizando o nióbio como elemento de liga, porém poucos estudos estão relacionados a produção de superligas de Nb. (SILVEIRA, 2013).

Como principais propriedades do nióbio, é possível apresentar, o alto ponto de fusão, resistência à corrosão e boa ductilidade, com isso quando em liga melhora a propriedade de outros metais. Explicando a aplicação em diversos setores industriais, a priori foi utilizado como estabilizador de aço inoxidável contra corrosão intergranular e com o passar dos anos empregou-se também na produção de aços de alta resistência para indústrias automotiva, petrolífera, construção civil, entre outras. (ALVES e COUTINHO, 2015). Ainda é importante mencionar que as principais reservas mundiais de Nb estão localizadas no Brasil, 98,53% (GERÍBOLA, 2014).

O outro componente da liga é o níquel, em sua forma pura é um metal que apresenta uma cor branca prateada. Tem relativa capacidade de condução elétrica e térmica além de ser bastante dútil e maleável, porém não pode sofrer os processos de usinagem mais comuns como polimento, laminação ou forja. Sendo assim sua maior aplicabilidade está na composição de ligas metálicas, fornecendo a estas grande resistência à corrosão e à tração mecânica, em diversas condições térmicas, além de permitir que grandes quantidades de componentes sejam dissolvidas em sua matriz. Graças à capacidade de formar junto a outros metais ligas com capacidades físicas superiores à maioria das ligas comuns, muitas de suas ligas são denominadas superligas, isso se deve à capacidade de aumentar drasticamente a dureza e a resistência a estímulos mecânicos e variações térmicas (OLIVEIRA, 2011; SOUZA, 2016).

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo produzir uma liga via sinterização por plasma pulsado composta majoritariamente por nióbio e níquel. Para chegar ao corpo de prova que terá o

melhor resultado a composição das ligas e temperatura de sinterização foram variadas, e após compactadas foram avaliadas em relação a densificação.

2 Metodologia

No presente trabalho foi utilizada a técnica de sinterização por plasma pulsado para realizar a sinterização de misturas compostas principalmente por Níquel e Nióbio, e em seguida foram avaliadas as densificação dos corpos de prova.

2.1 Composição e homogeneização do material em pó

Com o objetivo de determinar a composição da liga que resultará na melhor densificação, foram realizadas misturas com diferentes concentrações de “níbio metálico” e níquel. A tabela 1 apresenta a composição química de todas as misturas que foram realizadas.

Tabela 1 - composição das amostras para a sinterização

Material	Porcentagem em massa (%)				
Ni	0	10	20	30	100
Nb metálico	100	90	80	70	0

O pó de “Nióbio Metálico” foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e possui a composição apresentada na tabela 2.

Tabela 2 - Composição do pó de nióbio metálico fornecido pela CBMM

Elemento	Si	Al	P	Fe	C	Ta	S	Nb
Resultado (%)	2,4	0,6	0,12	28,9	0,12	0,11	0,01	65,5

Com o objetivo de atingir a granulometria desejada, inferior a 0,044 milímetros, esse material foi submetido a 10 horas de moagem. Já o níquel utilizado possui tamanho de partículas adequados para a etapa de sinterização. Após a adequação dos materiais de origem na granulometria desejada foram pesadas as quantidades de pós necessárias para cada mistura, e então todas seguiram para o moinho por 2 horas com intuito de garantir homogeneidade da mistura obtida.

2.2 Sinterização

Ao término do processo de moagem as amostras foram sinterizadas pela técnica sinterização por plasma pulsado. O equipamento utilizado é da marca FUJI, modelo SPS-211-LX pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF. Para isso o material foi depositado em uma matriz de grafite que seguiu para a máquina de SPS. Durante o processo de sinterização todas as misturas foram submetidas a pressão uniaxial de 30MPa e a diferentes temperaturas, sendo 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C.

2.3 Densificação

A análise sobre os efeitos das diferentes temperaturas de sinterização e composições percentuais sobre cada corpo metálico gerado no processo de sinterização foi realizada a partir das análises de Arquimedes, com o objetivo de analisar a densificação de cada material sinterizado. Para isso, usando

uma balança pesou-se todos corpos de prova, em seguida foi montado um aparato com o propósito de aferir a massa aparente de um. Com esses dados foi possível calcular a densidade prática de todos os materiais através da equação (1) e comparar com a densidade teórica calculada de acordo com a equação (2).

$$d\rho = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) * \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$dt = \frac{(m_1 + m_2 + \dots + m_n)}{\left(\frac{m_1}{V_1} + \frac{m_2}{V_2} + \dots + \frac{m_n}{V_n} \right)} \quad (2)$$

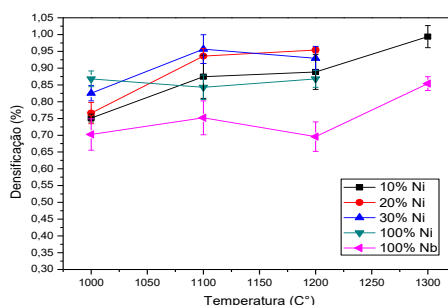
3 Resultados

O processo de sinterização das amostras de Nb, Ni e das ligas Nb–Ni com diferentes concentrações é diretamente afetado pela variação da temperatura e da concentração do componente de liga. Assim quando o processo é analisado a partir do ponto de vista teórico, esperasse que a densificação das amostras tenha sua eficiência aumentada com o acréscimo de temperatura de operação e da porcentagem de Ni na amostra. Isso se deve ao fato de uma maior temperatura promover o início da fluidização do níquel, que tem sua fusão a 1.455°C, assim uma fase com comportamento mais fluido agirá preenchendo os espaços existentes na matriz metálica diminuindo a porosidade da amostra e por consequência aumentando o coeficiente de densificação (VELASCO *et al*, 2003, apud RIBEIRO, 2013).

Porém o aumento de temperatura não pode ocorrer de maneira descontrolada, uma vez que durante o processo de sinterização via SPS, no momento em que o componente de liga atinge a temperatura de fusão e se torna completamente fluido este pode entrar em um regime de escoamento viscoso, diminuindo a presença deste componente na peça sinterizada, causando distorções nas características físicas esperadas (VELASCO *et al*, 2003, apud RIBEIRO, 2013).

Para analisar a variação da densificação das pastilhas, foi necessário relaciona-las com as diferentes temperaturas de sinterização e composição das amostras. Os resultados destas análises estão apresentados no gráfico da Figura 1.

Figura 1: Gráfico relacionando a densificação das amostras com a temperatura de sinterização.



Por meio da Figura 1 é possível perceber que para a temperatura de 1300 °C foram realizadas apenas a sinterização das amostras de 100 % Nb e 10 % Ni, pelo fato de ter ocorrido escoamento do Ni durante a operação nas outras amostras pela grande formação de fase líquida, uma vez que já está muito próximo do seu ponto de fusão. Além disso, nessa temperatura a amostra que apresentou maior densificação foi a de 10% de Ni. Esse resultado já era o esperado, por haver Ni na liga e estar sendo

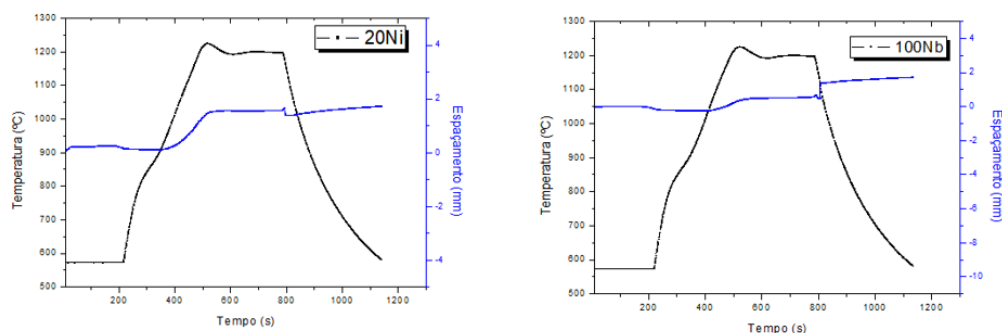
submetido a temperatura alta, assim viabilizando a formação de fase líquida diminuindo a porosidade e aumentando a densificação.

Quando se aumenta a composição para 20 e 30% Ni, na temperatura de 1200°C, pode-se perceber que os dados foram equivalentes, devido a barra de erro estar em área comum entre os pontos experimentais. Porém, pode-se avaliar que ambas, nessa temperatura, obtiveram densificação maior que as de composição 10%, Ni puro e Nb puro. Já a 1100°C os pontos experimentais de 10, 20 e 30% referentes a composições de Ni são equivalentes, já as amostras de Ni e Nb puros apresentaram densificação menor.

Considerando a temperatura de sinterização de 1000°C, observa-se a equivalência dos dados referentes a composição de 30% e Ni puro, os quais são os dados com maiores valores de densificação. São também equivalentes os dados de 10, 20% de Ni e Nb puro. Vale ressaltar que o Nb puro apresentou a menor densificação em todos os cenários, analisando-o em uma mesma temperatura. De forma geral, ao analisar a Figura 1 é possível observar que todas as amostras compostas de Nb-Ni apresentaram resultados de densificação pior na temperatura de 1000 °C. Já os melhores resultados foram alcançados na temperatura de 1200 °C, exceto para a composição de 10 % Ni.

Para analisar o efeito da temperatura na densificação foram escolhidas as amostras que apresentaram o melhor e o pior resultado na temperatura de 1200 °C, ou seja, as amostras de 20 % Ni e 100 % Nb. A curva de espaçamentos entre os pistões fornecem informações sobre como o processo de sinterização contribuiu para a densificação da estrutura. A Figura 2 mostra as curvas de sinterização com o registro da temperatura e do espaçamento entre os pistões para as composições de 20 % Ni e 100 % Nb.

Figura 2: Gráficos curvas de sinterização com o registro da temperatura e do espaçamento para as composições de 20 % Ni e 100 % Nb.



Aclives indicam aproximação entre os pistões, e consequentemente, redução de volume da amostra. Já os declives da curva de espaçamento indicam expansão do compactado. Ao observar a Figura 2, é possível concluir que o menor aclive da curva de espaçamento ocorreu na amostra com 100 % de Nióbio. Já as amostras com 20% Ni sinterizadas justificam melhor densificação com maior aclive na curva de espaçamento. Fica evidente que o início do processo de sinterização ocorre a aproximadamente 1050°C para a amostra que conte somente Nb, e a 900°C para a amostra com 20 % de Ni sendo estes os pontos onde nota-se redução do volume através da curva de espaçamento. Isto demonstra a importância do Ni no desenvolvimento da sinterização.

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a técnica de sinterização por plasma pulsado demonstrou sucesso na sinterização de ligas Nb-Ni, pois foram alcançadas boas densificações em temperaturas relativamente baixas. Quando sinterizadas em 1100 e 1300°C as ligas alcançaram densidade relativa acima dos 95%, considerando o erro. Os componentes que apresentaram os melhores resultados foram os compostos de Ni 10%, Ni 20% e Ni 30%, entretanto, o compósito de níquel 10% se mostrou mais efetivo, pois teve aumento de densidade, mais linear, de acordo com o aumento da temperatura.

Através da curva de sinterização pode-se perceber para as amostras analisadas que o processo de densificação começa a ocorrer em temperaturas próximas a 1050°C para a amostra que contém somente Nb e a 900°C para a amostra com 20% de Ni.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, Getúlio da Silva; SKURY, Ana Lúcia Diegues. UM RECORTE SOBRE A TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS). **Perspectivas Online**, Campos dos Goytacazes, p.48-59, 2015.
- ALVES, Adilson Rangel; COUTINHO, Aparecido dos Reis. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.106-112, fev. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. (2007) **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó**. Holos, ano 23, v. 3, p. 204-211.
- FURUKAVA, Marciano. **Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio - NbC**. 2007. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- GERÍBOLA, Guilherme Altomari. **Influência de um revestimento de nióbio sobre a resistência à sulfetação das ligas FeCr e FeCrY**. 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.
- GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**. New York: Jonh Wiley & Sons.,1996.
- LU, P.; GERMAN, R.M.; **Multiple grain growth in liquid phase sintering**. *Journal of Materials Science*, v.36, 3385-3394, (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1017943524875>.
- NASCIMENTO, William Junior do. **Sinterização de Cerâmicas Multiferróicas nanoestruturadas de $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ e $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ via "Spark Plasma Sintering - SPS"**. 2013. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Centro de Ciência Exatas e Tecnológicas, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2013.
- OLIVEIRA, Edmilson Magalhães. **Comportamento microestrutural da liga INCONEL 718 em aplicações por soldagem tig**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Cefet, Rio de Janeiro, 2011.
- PEÇANHA JUNIOR, Luiz Antônio Fonseca. **Sinterização de compósitos TiB_2 -AlN via plasma pulsado aplicado a ferramenta de corte**. 2014. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.



- RIBEIRO, João Carlos. **Modelo físico para investigação da sinterização de microesferas de CoCrMo usadas nos revestimentos de biomateriais.** 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - IPT, São Paulo, 2013.
- SILVEIRA, Jáilson Weilly. **Competição no mercado internacional de Nióbio: um estudo econométrico.** 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- SOUZA, Edilberto da Silva. **Caracterização microestrutural e microdureza de um sistema açoCMn/ revestimento de INCONEL625 e avaliação de diferentes tratamentos térmicos.** 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Cefet, Belo Horizonte, 2016.