

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA DE Nb-Ni SINTERIZADAS EM HPHT VISANDO APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS

Michel Picanço Oliveira¹ – michelpicanco@gmail.com
Renan Almeida de Barros² – ralmeidabarros@gmail.com
Palloma Da Silva Carvalho² – pallomacarvalho_@hotmail.com
Bárbara Ferreira de Oliveira² – barbara.fo@gmail.com
Luiz Antônio Peçanha Júnior³ – luizantoniofpjunior@gmail.com
Ananias Francisco Dias Júnior¹ – ananiasjr@usp.br
Marcello Filgueira² – marcelo@uenf.br

¹Universidade Federal do Espírito Santo- UFES- DCFM

²Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF/LAMAV

³Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense-IFF

Resumo

O desenvolvimento tecnológico traz consigo a busca por novos materiais para atenderem as mais diversas demandas. Muitas aplicações industriais somente são possíveis devido a utilização de superligas devido as altas temperaturas de trabalho. Nesta pesquisa, desenvolveu-se e caracterizou-se uma liga com teores de 10% a 30% de Ni em Nb. O processo de sinterização foi realizado a 7,7 GPa e temperatura de 1700 °C. As ligas produzidas foram caracterizadas segundo sua microestrutura, microscopia confocal e eletrônica de varredura (MEV) e, as fases presentes, foram determinadas através de difração de raios-x. Para determinar as propriedades mecânicas, ensaios de compressão axial dureza Vickers foram realizados. A análise da sinterização foi conseguida através dos resultados da caracterização morfológica e no ensaio de densificação. As ligas produzidas apresentaram resultados satisfatórios quanto a sinterabilidade e densificação (~98%), além de dureza desejável (até 330HV).

Palavra Chave: Densificação, dureza Vickers, morfologia, superligas

Introdução

Existe uma busca crescente por materiais que consigam ser utilizados diversas situações, dentre elas àquelas relacionadas a condições extremas como em sob elevadas temperaturas e processos de oxidação. Neste sentido, as superligas a base Cu, Fe e Ni são largamente empregadas (Long, 2018). Devido ao caráter tecnológico e as aplicações de alta responsabilidades, principalmente, na aviação, as superligas além de serem resistentes à altas temperaturas, não devem ser susceptíveis a mecanismos de fluência ou de fadiga (Caron, 1999; Das, 2010).

Um dos aspectos negativos comumente observados na fabricação de superligas aplicadas em turbinas a gás é a necessidade de obtenção de monocristais, o que deixa o processo extremamente dispendioso. A necessidade de se trabalhar com estes materiais está relacionada, principalmente, a resistência a fluência requerida para essas aplicações, que envolvem elevadas temperaturas e um estado múltiplo de carregamento (Caron, 1999; Das, 2010; Long, 2018).

O nióbio foi escolhido como composto majoritário devido suas propriedades, como: supercondutividade em altas temperaturas, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 63.2 W/m.K , sua elevada ductilidade (até 30% em temperatura ambiente), seu alto ponto de fusão 2195K , módulo de elasticidade 103GPa e tensão de escoamento 207MPa (Alves, 2015).

Para promover a sinterização em fase líquida foi utilizado o Ni como segundo elemento de liga. Massalski, (1986) demonstrou em seu diagrama de fases a interação do Ni-Nb, desta forma, além de uma liga com boas propriedades em altas temperaturas busca-se modificar o meio de produção utilizando a metalurgia do pó.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma liga com propriedades mecânicas sob elevadas temperaturas, com a hipótese de que possam substituir as superligas em aplicações que demandem elevadas temperaturas, alta ductilidade e elasticidade.

Material e Métodos

As ligas de Nb (ELL/USP- 99,2% - $9,7\text{ }\mu\text{m}$) com (10%, 20% e 30%) de Ni (MERCK- 98,7% - $17,1\text{ }\mu\text{m}$) foram sinterizadas sob elevadas pressões e temperaturas (HPHT). O primeiro passo para a preparação das ligas foi a mistura dos pós utilizando almofariz e pistilo onde foram misturados durante 25 minutos.

A mistura foi posta em um tubo cilíndrico de grafite de 5 mm de diâmetro com tampa de grafite dentro de uma cápsula de calcita, como mostra a Figura 1.

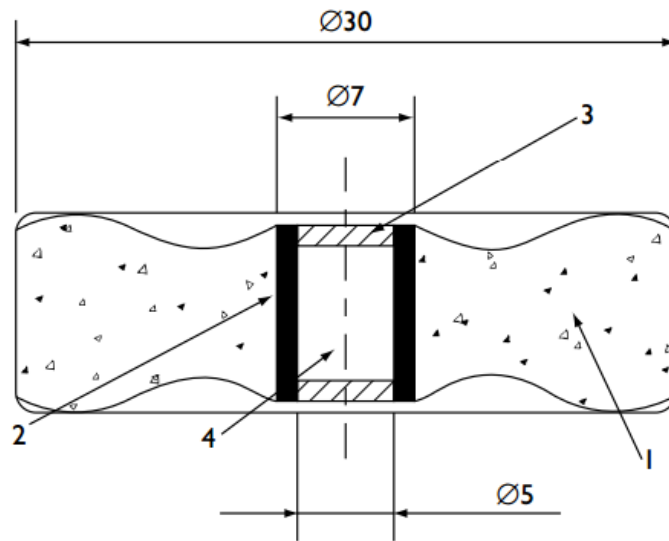


Figura 1: Esquema do dispositivo para o processo de sinterização; 1- cápsula deformável de calcita; 2- tubo aquecedor de grafite; 3- tampa de grafite; 4- mistura.

A sinterização foi realizada utilizando uma máquina industrial de sinterização em altas pressões e altas temperaturas HPHT (Razianse Pressmach - capacidade de 630 toneladas). O dispositivo de alta pressão (DAP) utilizado durante a sinterização foi a bigorna de Bridgman toroidal (*Bridgman-type toroidal apparatus*), que com a ação de deformação da capsula de calcita (Fig 1) garante prensagem próxima da isostática.

As ligas foram sinterizadas utilizando pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1700 °C, com tempo de aquecimento de 1 minuto e permanência de 3 minutos.

A densidade relativa de amostras sinterizadas foi medida usando o princípio de Arquimedes de acordo com norma ASTM B962 (ASTM, 2014) e as análises morfológicas foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura (SEM Shimadzu, modelo SSX-550). Também foi utilizado um microscópio CONFOCAL (Olympus LEXT – 3D Measuring L. Microscope 4000).

A dureza foi medida utilizando um durômetro universal (PANTEC) com carga de 15 kgf, e indentador Vickers (pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°), para as medidas de dureza foram realizadas 3 amostras para cada composição, sendo as medidas realizadas em cada amostra em triplicata. Para analisar a transformação das fases foi utilizado um Difratorômetro de raios-x (Shimadzu, modelo XRD-7000), com radiação Cu K α e filtro de Ni com passo 0,03° no intervalo 30-100°(2 θ). As análises foram realizadas nos pós de partida (Ni, Nb) e também nas ligas sinterizadas.

Depois de sinterizadas, o grafite aderido na superfície das amostras foi retirado, para que as mesmas passassem pelo processo de preparação metalográfica.

Resultados e Discussão

O primeiro ponto a ser ressaltado na análise dos difratogramas apresentados na Figura 2 é a pureza dos pós de partida Ni e Nb, pois a presença de impurezas poderia ser nociva ao processo de sinterização (Valpassos, 2007).

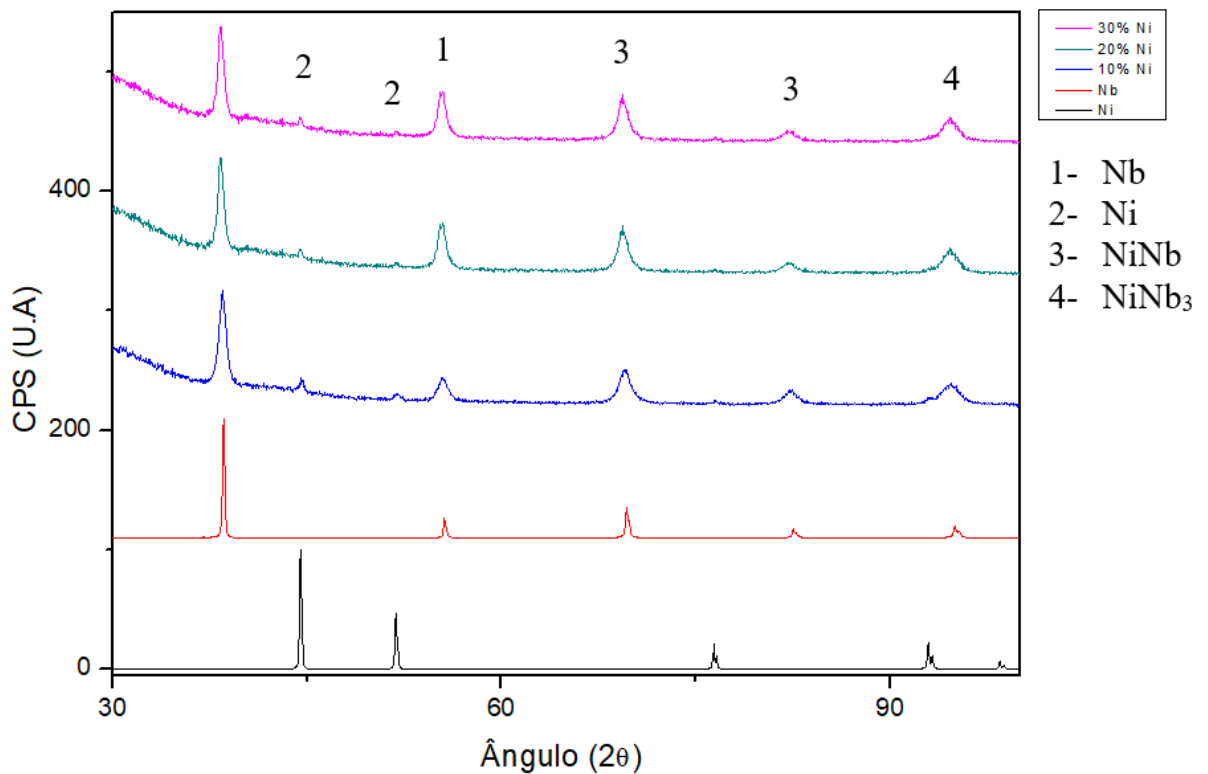


Figura 2: Difratomogramas de Raio X dos pós e das ligas de Nb-Ni.

Analisando o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Nb, para as composições estudadas, somente as fases α -Nb e NiNb eram esperadas (Massalski, 1986), porém a fase metaestável NiNb₃ também foi encontrada através dos difratogramas. O surgimento desta nova fase foi possível devido ao processo de sinterização utilizado e seus altos parâmetros de temperatura e pressão. Esses parâmetros combinados tornam possíveis outras transformações metaestáveis muito conhecidas como a do diamante e do CBN (Valpassos, 2007).

O alargamento dos picos de α -Nb (1) nas ligas sinterizadas demonstra a ocorrência da formação de solução sólida (Casanova, 1999), significando mesmo com o pequeno tempo de aquecimento (3 minutos) o processo de difusão está ocorrendo. A rápida evolução do processo de difusão é atribuída a alta pressão de sinterização. Outro ponto de interesse é a baixa expressividade dos picos relacionados ao Ni nas ligas sinterizadas, o que demonstra que o Ni foi praticamente todo consumido nos compostos intermetálicos ou formando solução sólida com o Nb.

Os resultados de dureza são apresentados na Figura 3.

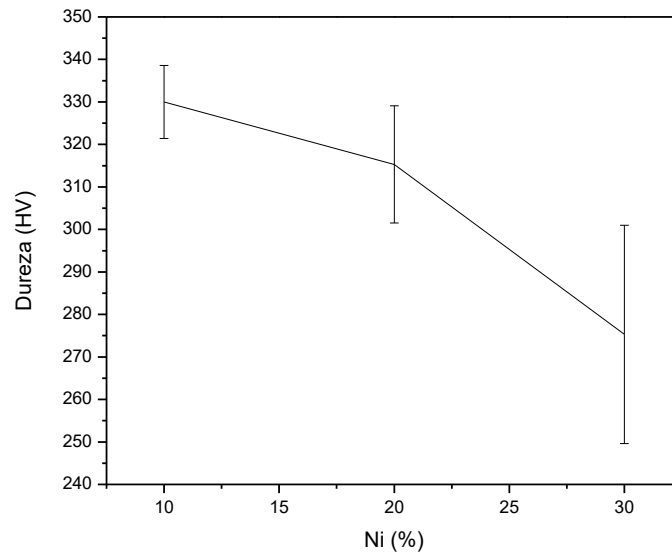


Figura 3: Relação entre o teor de Ni e dureza da liga desenvolvida a base de Nb-Ni em que as barras significam o desvio padrão amostral.

Embora estatisticamente estes resultados sejam muito próximos, pode ser observado uma tendência a diminuição da dureza com o aumento do teor de Ni. Isso pode ser explicado pelo aumento da porosidade, devidamente ilustrada na Figura 4.

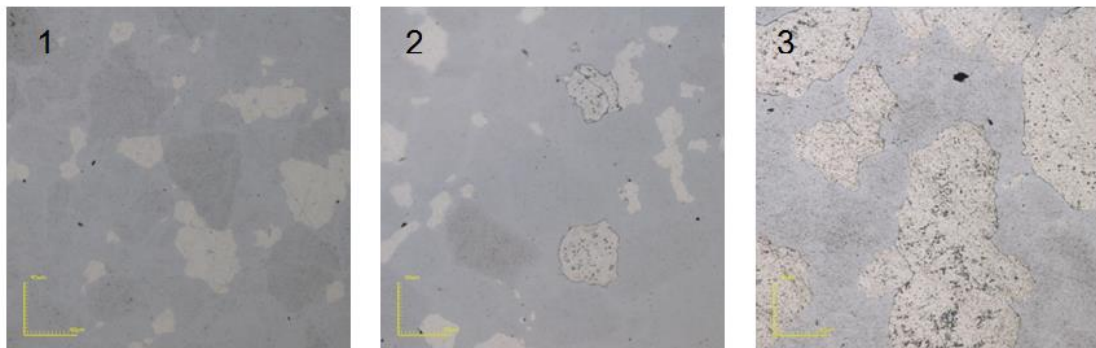


Figura 4: Micrografias com o aumento de 1175X. 1-Nb-10%Ni. 2- Nb-20%Ni. 3-Nb-30%Ni

O aumento na quantidade de microporos com a ampliação do teor de Ni pode estar afetando diretamente a dureza da liga. Porém, esse microporos não são suficientes para diminuir outras propriedades mecânicas como rigidez e limite de escoamento, como mostrado na Figura 5.

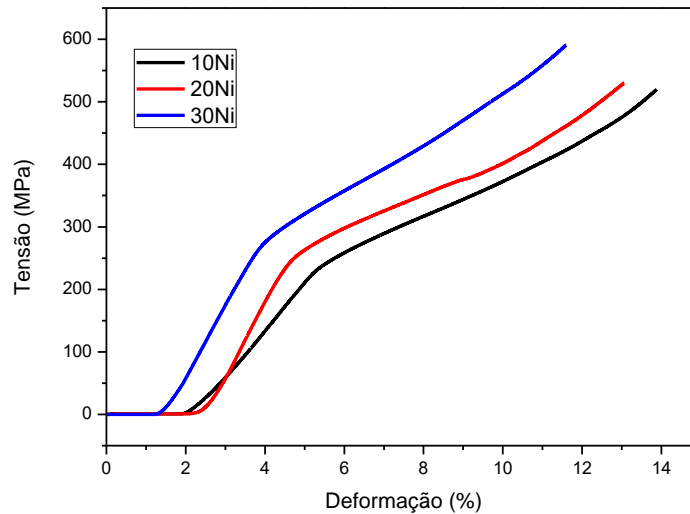


Figura 5: Tensão deformação de compressão axial das ligas de Nb com 10, 20 e 30% de Ni sinterizadas em HPHT.

Com base na Fig. 5 pode-se perceber um aumento nos módulos de elasticidade das ligas com 20 e 30% de Ni se comparadas com a liga de 10%. Este aumento, também pode ser acompanhado pela elevação do limite de escoamento. Este resultado pode ser explicado pelo aumento na quantidade da fase NiNb para as ligas com 20 e 30% de Ni, o que fica claro quando se observa o difratograma da Figura 2.

Através das micrografias pode se observar um aumento gradual na porosidade das ligas com a elevação do teor de Ni, onde possivelmente, está porosidade esteja afetando os resultados da dureza do material. Os poros observados (Figura 4), podem ser provenientes de uma rápida solidificação da fase líquida (rica em Ni), formada durante o processo de sinterização do material. Vale ressaltar a homogeneidade das ligas que são apresentadas como uma matriz contínua de Nb e grãos de NiNb no interior dessa matriz. As micrografias produzidas no MEV comprovam essa estrutura, Fig. 6.

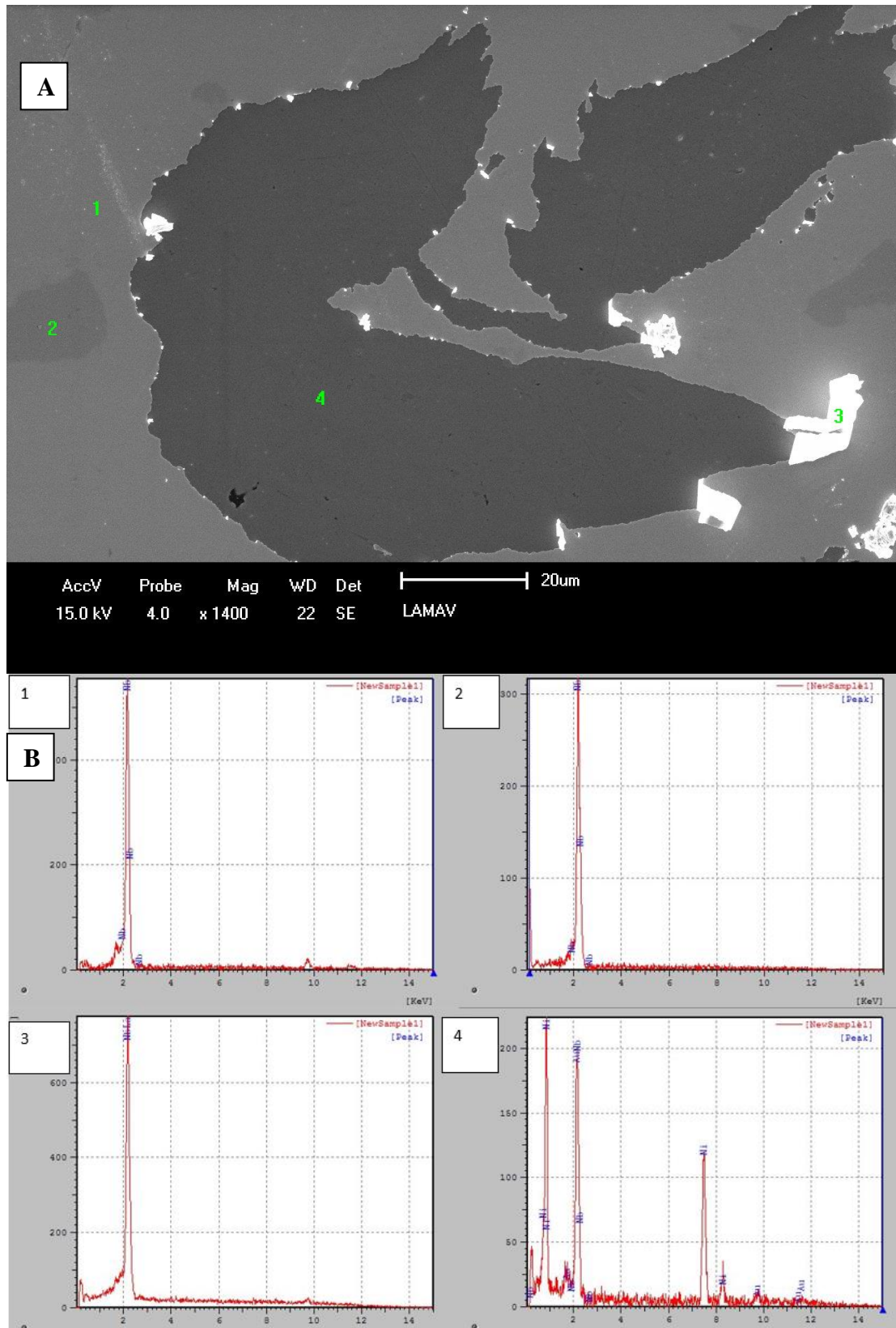


Figura 6: (A) micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura da liga Nb-10%Ni com uma ampliação de 1400 vezes. (B) Resultados obtidos através da análise elementar pontual através de EDS.

Nos resultados obtidos através de EDS mostrados na Figura 6 fica evidente a presença da matriz contínua de Nb, o que mostra a eficácia do processo de sinterização, mesmo em fase sólida, pois foi obtida uma ótima sinterização das ligas. Na Figura 7 está sendo mostrado a relação entre a densificação das ligas com o teor de Ni dos corpos de prova sinterizados em HPHT.

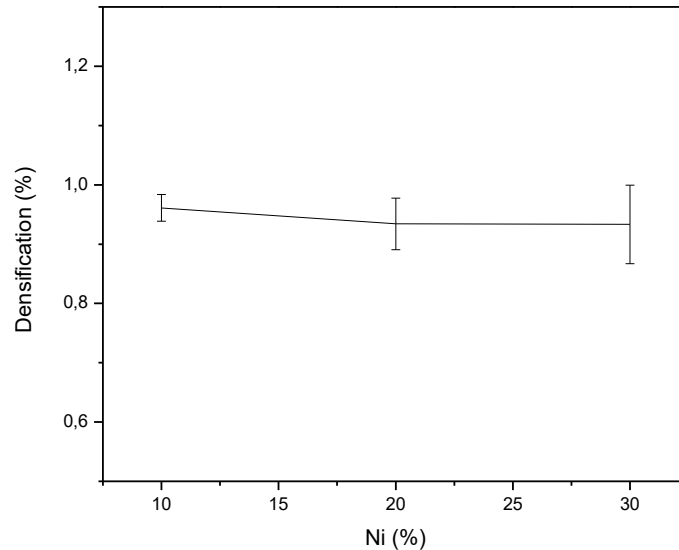


Figura 8: Relação entre a densificação das ligas com o quantidade de Ni, em que as barras representam o desvio padrão amostral.

Observa-se na Figura 7 que não existe relação da densificação com a quantidade de Ni sendo este resultado não esperado, pois sabe-se que o Ni forma fase líquida durante o processo de sinterização, o que em tese pode aumentar a densificação das ligas. No entanto observou-se que com o aumento da fração de Ni a porosidade presente também aumentou, o que faz com que a densificação diminua. Existem então dois processos concorrente relacionados a densificação da liga quando se aumenta a quantidade de Ni. Desta forma entende-se o motivo do aumento da dispersão (densificação) quando se aumenta a quantidade de Ni presente na liga.

Vale ressaltar que os resultados estão mostrando uma alta densificação das ligas, o que prova que conseguiu-se uma boa sinterização para todas as quantidades de Ni.

Conclusões

O processo de sinterização utilizado foi satisfatório, visto que conseguiu obter ligas com alta densificação. Pode-se perceber que as ligas com 10% de Ni tiveram menor quantidade de poros se comparadas com as ligas de 20 e 30%.

As ligas com 10% de Ni também apresentaram dureza mais elevada, em contrapartida apresentaram uma rigidez ligeiramente menor.

O processo de sinterização em HPHT foi o responsável pela formação de fases metaestáveis não esperadas em condições de equilíbrio.

A resistência das ligas formadas foi pouco influenciada pela quantidade de Ni presente.

A dureza das ligas foi afetada pela quantidade de poros formados durante o processo de sinterização.

Referências

- Alves, A. R., Coutinho, A.R. (2015), *Materials Research* 18 106-112.
- ASTM-B962.(2014), Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using Archimedes' principle. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. West Conshohocken, PA : ASTM,7 p.
- Auburtin, P., Wang, T., Cockcroft, S.L. et al. (2000), *Metall and Materi Trans B* 31: 801.
- Caron, P., Khan, T. (1999), Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, *Aerospace Science and Technology*, V 3, 8, 513-523.
- Casanova, C.A.M., Balzaretto, N.M., Voronin G., Jornada J.A.H. (1999.), Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, Vol. 8. 1451–1454.
- Das, N. (2010), *Trans Indian Inst Met* 63: 265.
- Fecht, H. and Furrer, D. (2000), Processing of Nickel-Base Superalloys for Turbine Engine Disc Applications. *Adv. Eng. Mater.*, 2: 777-787.
- Long, H., Mao, S., Liu, Z., Zhang, Z., Han, X. (2018), Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys — A review, *Journal of Alloys and Compounds*, V 743, 203-220.
- Massalski, T. B. (1986), *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM, Metals Park, OH, USA.
- Valpassos, J.M.; Ramalho, A.M.; Bobrovnichii, G.S.; Monteiro, S.N.(2007) Sinterização de pastilhas de nitreto cúbico de boro utilizando como ligantes compostos de titânio; *Revista Matéria*, v. 12, n. 3, pp. 438 – 445.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF Nb-Ni ALLOYS SINTERIZED IN HPHT FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS

Abstract

The technological development brings with it the search for new materials to meet the most diverse demands. Many industrial applications are only possible due to the use of superalloys due to the high working temperatures. In this research, an alloy with contents of 10% to 30% Ni in Nb was developed and characterized. The sintering process was performed at 7.7 GPa and temperature at 1700 ° C. The alloys produced were characterized by their microstructure, confocal microscopy and scanning electron microscopy (SEM), and the present phases were determined by X-ray diffraction. To determine the mechanical properties, axial compression tests and Vickers hardness were performed. The sintering analysis was accomplished through the results of the morphological characterization and the densification test. The alloys produced satisfactory results in terms of sintering and densification (~ 98%) and desirable hardness (up to 330HV).

Keyword (s): Densification, Vickers hardness, morphology, superalloys