

COMPÓSITOS Ni/TaC/NbC PRODUZIDOS VIA METALURGIA DO PÓ

M.R.P. Fernandes^{(1)*}, A.E. Martinelli⁽²⁾, A.N. Klein⁽³⁾, A.C.A.S. Oliveira⁽²⁾, E.B. Dantas⁽²⁾, S.G. Medeiros⁽²⁾

(1) Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, Campus Universitário I, Jardim Cidade Universitária, CEP: 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Senador Salgado Filho 3000, Lagoa Nova CEP: 59072-970 Natal, RN, Brasil

(3) Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Materiais, Caixa Postal 476, Campus Universitário/Trindade/CEP 88040-900/Florianópolis/SC

*roseanemateriais@yahoo.com.br

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o comportamento dilatométrico e a resistência à flexão de compósitos de matriz metálica à base de níquel com a adição de TaC e/ou NbC. Os carbetos, nas concentrações de 5% e 10% em massa, foram misturados ao pó de níquel via úmido. Após secagem, as misturas foram submetidas ao processo denominado de granulação em tambor. Posteriormente, os pós granulados foram compactados a frio e as amostras sinterizadas. Os resultados mostraram maiores valores de resistência à flexão quando da adição de carbetos na matriz do compósito. A retração linear foi maior para a amostra com adição de 5% de TaC e 5% NbC. A composição com adição de 10% de TaC apresentou um aspecto microestrutural menos poroso e com uma distribuição mais uniforme dos carbetos na matriz de níquel.

Palavras-chave: compósitos, níquel, carbetos, dilatometria e propriedades mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz metálica (CMMs) são materiais que possuem excelentes propriedades, incluindo alta resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade. Além de apresentar capacidade de amortecimento e boa resistência ao desgaste em comparação com os metais puros ⁽¹⁾. O níquel é um importante metal utilizado em vários segmentos da indústria, podendo ser utilizado como matriz para elaboração desses materiais compósitos, já que possui alta resistência à tração e boa tenacidade. Além disso, o mesmo tem atraído grande interesse nas últimas décadas devido suas excelentes propriedades, tais como: magnetismo, resistência mecânica associada à resistência à corrosão, tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas ⁽²⁾.

Também, quando comparado com o metal puro, ligas ou superligas, a dureza, desgaste, resistência mecânica e resistência à corrosão dos compósitos são melhoradas quando da adição de partículas de carbetos refratários ⁽³⁾. Formando compósitos para a constituição de peças e estruturas de diferentes produtos metálicos onde são exigidas as suas características fundamentais como resistência ao desgaste e corrosão bem como excelentes propriedades de resistência mecânica. Ainda, os compósitos de matriz metálica reforçados com partículas são atrativos por exibirem propriedades quase isotrópicas quando comparadas com matrizes reforçadas continuamente ⁽⁴⁾. Assim, com a fabricação de materiais compósitos, podem ser obtidas combinações particulares de propriedades, não encontradas em apenas um grupo básico de materiais, resultando em grande variedade de aplicações com relação às propriedades funcionais, físicas e mecânicas.

Os carbetos dos metais de transição (TmC , $Tm=Nb$, Ta , Ti , etc.) são um grupo especial de componentes utilizados como fase reforço nos CMMs. Eles exibem algumas propriedades extraordinárias tais como, alta dureza e excelente resistência a alta temperatura ⁽⁵⁾. A dispersão destas partículas duras protege o compósito de matriz metálica contra abrasão e melhora a dureza. Dentre os carbetos mencionados, os carbetos de nióbio e de tântalo são materiais cerâmicos que devido

às suas propriedades, podem ser utilizados para fins estruturais, em componentes de motores a combustão, refratários, dentre muitas outras aplicações.

O TaC é um composto cristalino refratário com estrutura empacotada e o carbono ocupa sítios intersticiais específicos dentro da estrutura cristalina. A natureza intersticial da estrutura leva a uma combinação de ligações metálica, covalente e iônica. Como resultado, este carbeto exibe as propriedades físicas de cerâmicas e as propriedades eletrônicas de metais, ou seja, alta dureza e resistência com alta condutividade térmica e elétrica. Além disso, ele apresenta altíssimo ponto de fusão, aproximadamente 3880 °C; alta dureza, 9-10 dureza Moh a 25 °C; resistência a choque térmico e excelente resistência à oxidação e alta estabilidade térmica e química ⁽⁶⁾. Já o carbeto de nióbio tem recebido grande atenção devido suas propriedades únicas, tais como elevado ponto de fusão, 3610 °C; microdureza, acima 235 GPa; módulo de Young, $3,38 \times 10^{-5}$ N/mm²; coeficiente de expansão térmica, $6,65 \times 10^{-6}$ K⁻¹; excelente estabilidade química e boa resistência ao desgaste. Muito utilizado como fase dura para melhoria das propriedades de material sinterizado. Os compósitos Ni/TaC, Ni/NbC e Ni/TaC/NbC combinam a alta ductilidade e resistência do níquel com a elevada dureza e alto módulo de elasticidade dos carbetos refratários ⁽⁷⁾.

Adicionalmente, os CMM'S sinterizados são fabricados pela técnica da metalurgia do pó. Esta técnica tem alcançado ampla expansão no mercado brasileiro, sendo empregada para a fabricação de um número cada vez maior de componentes metálicos de melhor desempenho e menor custo em relação a componentes fabricados por fundição ^(8,9). Além disso, pode-se controlar a porosidade e a distribuição de poros do material, produzindo tanto peças densas quanto com gradientes de porosidade, ampliando ainda mais o número de aplicações para esses materiais ⁽¹⁰⁾. Também, técnicas de metalurgia do pó podem ser usadas para adaptar o tamanho da partícula, a distribuição e o teor das fases duras dispersas na matriz. Através do processo de manufatura que combina uma etapa de compactação de pós com uma etapa de densificação onde se busca alcançar as propriedades físicas e metalúrgicas necessárias ao uso do componente ⁽¹¹⁾. Pela metalurgia do pó, a produção de CMM'S com dispersão de fases de reforço são mais fáceis que pelo processo de fundição convencional. Portanto, a metalurgia

do pó é um processo que vêm crescendo nos últimos anos devido à possibilidade de associar diferentes materiais, que seriam impossíveis de sintetizar por técnicas convencionais.

Portanto, o objetivo principal desse trabalho foi obter compósitos sinterizados de matriz metálica à base de níquel carbonila com dispersão de partículas cerâmicas micrométricas de carbeto de tântalo e/ou carbeto de nióbio via metalurgia do pó.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram pó de níquel carbonila fornecido pela empresa Epson Atmix Corporation ($D_{50} = 6,00 \mu\text{m}$ e $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$) e carbeto de tântalo ($D_{50} = 2,18 \mu\text{m}$ e $\rho = 13,9 \text{ g/cm}^3$) e de nióbio ($D_{50} = 2,26 \mu\text{m}$ e $\rho = 6,3 \text{ g/cm}^3$) fornecidos pela empresa H.C.Starck.

Os carbeto nas concentrações de 5% e 10% em massa foram misturados ao pó de níquel via úmido com auxílio do misturador Y adaptado durante 1h (Tabela 1). Após a mistura dos pós realizou-se a chamada granulação em tambor utilizando 1,5% em massa de parafina diluída em hexano.

Tabela 1: Composições estudadas variando a concentração de carbeto.

	N	NT10	NN10	NTN5
TaC (% peso) (%vol.)	0 0	10 6	0 0	5 3
NbC (% peso) (% vol.)	0 0	0 0	10 11	5 6

Após a etapa de granulação de pós utilizou-se uma prensa manual de duplo efeito para compactar os grânulos. Aplicou-se pressão de compactação de 600 MPa. Para melhor extração do compactado verde aplicou-se Amida Wax embebida com álcool nas paredes da matriz de 10 mm de diâmetro. A sinterização das amostras foi realizada em forno tubular convencional com uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (30 min patamar)

para retirada da parafina e 8°C/min (1h patamar) e mistura padrão de gases 95% Ar + 5% H₂, para limitar a formação de óxidos superficiais nas peças. Após sinterização as amostras foram cortadas utilizando disco de diamante e embutidas com baquelite. Foram lixadas nas sequências de lixas 80, 120, 240, 400, 600 e 1200 mesh. O polimento foi realizado com alumina de 1,0 e 0,3 µm. O ataque químico foi realizado com o reagente Marble. Após ataque as amostras foram colocadas em ultrassom por aproximadamente 5 min. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL JSM-6390LV do laboratório central de microscopia eletrônica – LCME/UFSC.

Para avaliar as propriedades mecânicas utilizou-se o ensaio de resistência à flexão pelo método dos três pontos. O teste foi realizado na máquina universal de ensaios AUTOGRAPH da marca Shimadzu AG-I 100 kN. Finalmente, o dilatômetro utilizado foi o de modelo NETZSCH DIL 402C de módulo informatizado. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto até temperatura de 1200 °C com patamar isotérmico de 1 hora e fluxo contínuo de 95% Ar + 5% H₂. As amostras antes de serem ensaiadas foram pré-sinterizadas em forno resistivo convencional (3°C/min a 500°C com patamar 30 min e mistura padrão de gases 95% Ar + 5% H₂) para extração da parafina, as amostras apresentaram dimensões de aproximadamente 0,9 mm de altura e 1 mm de diâmetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Medidas de resistência à flexão

Nos gráficos das Figuras 1 e 2 podem ser vistos os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão das amostras N, NT10, NN10 e NTN5. Foi avaliada a resistência à flexão, módulo em flexão e deformação máxima das amostras.

Analisando a Figura 1 é perceptível que a adição de carbetos aumentou consideravelmente a resistência à flexão dos compósitos quando comparado ao níquel puro. Resultados também em concordância com as características dos carbetos, ou seja, elevada dureza. Houve aumento de 100% no valor da resistência à flexão quando da adição de 10% TaC e 10% NbC.

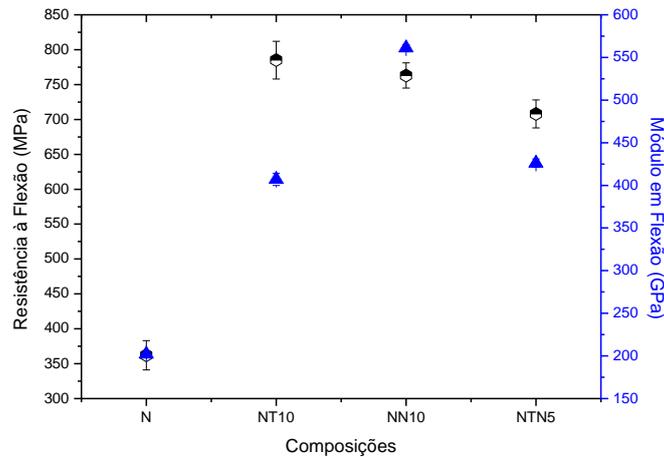


Figura 1: Resistência à flexão e módulo em flexão das amostras.

Adicionalmente, tendo em vista os baixos valores de desvio padrão, sugere-se uma dispersão satisfatória dos carbeto na matriz de níquel (Figura 2). Ainda, quase não são observadas porosidades e regiões de *clusters* na amostra. A microestrutura dos compósitos é usada como um importante indicador da qualidade do material ⁽¹²⁾.

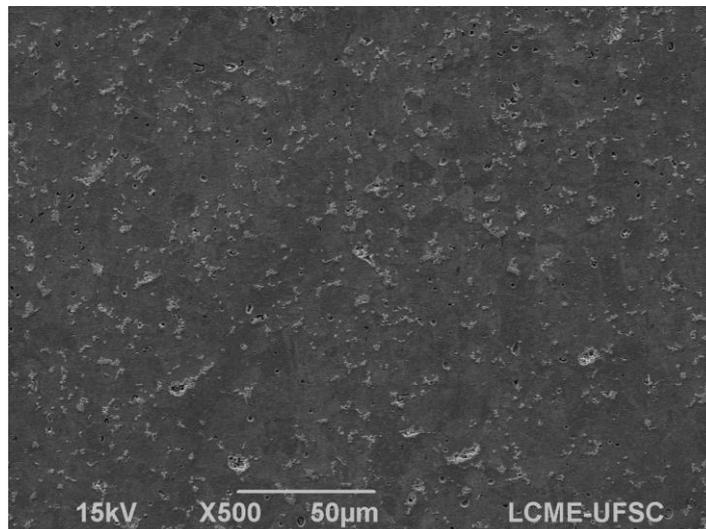


Figura 2: Imagem obtida por Microscopia eletrônica de varredura da amostra NT10.

No gráfico da Figura 2 também podem ser visualizados os resultados do módulo em flexão das amostras. A inserção de carbeto na matriz de níquel favoreceu o aumento do módulo de elasticidade dos compósitos quando comparado com o níquel puro. Tal comportamento é característico de materiais frágeis. Como os carbeto de tântalo e nióbio são cerâmicas refratárias, proporcionou esse

comportamento. Ainda, apesar do elevado módulo de elasticidade para os compósitos, em todos os casos o material apresentou qualitativamente uma boa deformação máxima (Figura 3). Desta forma, possuindo maior capacidade de absorver energia até a ruptura.

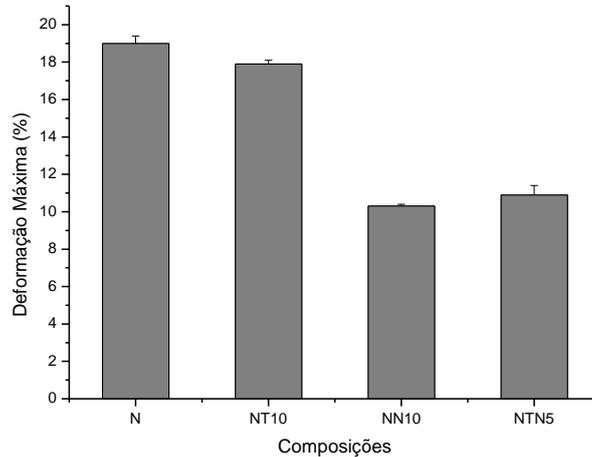


Figura 3: Deformação máxima das amostras.

3.2 Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi realizado para avaliar se houve alguma mudança alotrópica no material e verificar a evolução da cinética de retração durante o ciclo de sinterização. No gráfico da Figura 4 é mostrado o comportamento da retração linear *versus* tempo e no gráfico da Figura 5 o comportamento da retração linear *versus* temperatura e tempo de patamar isotérmico.

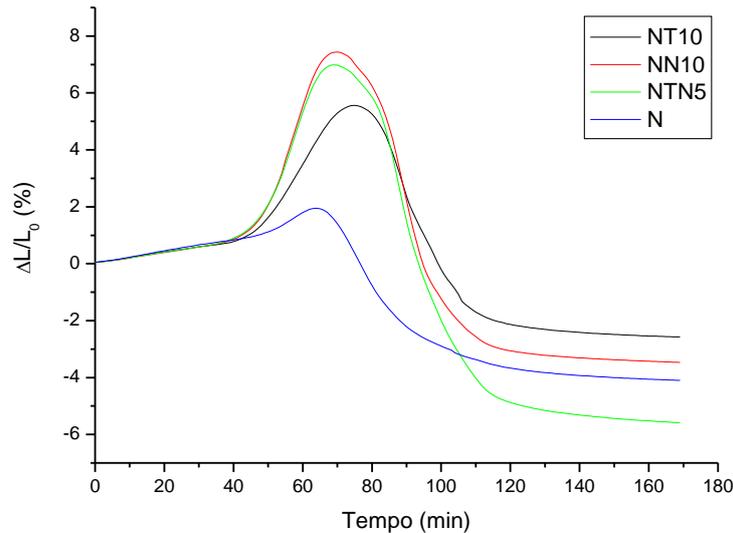


Figura 4: Gráfico de dilatométrica da retração linear *versus* tempo.

De acordo com as curvas obtidas de dilatométrica é observável que não houve mudanças alotrópicas. Com relação à retração linear, o compósito NTN5 foi o que apresentou o maior percentual de retração, 5,5%. Já os compostos NT10 e NN10 obtiveram valores de retração inferiores ao do níquel puro (4,0%), ou seja, 2,5% e 3,5%, respectivamente. A partir desses resultados, é perceptível que o carbetos de nióbio favorece maiores valores de retração quando comparado ao carbetos de tântalo. Ainda, a maior expansão foi também para a composição com a adição do carbetos de nióbio, quase 8%.

Na Figura 5 estão presentes os gráficos de dilatométrica de retração linear *versus* temperatura e patamar isotérmico das quatro composições avaliadas. A amostra de níquel puro (a) começa a sinterizar em um tempo e temperatura bem inferior as demais composições (~80 min / ~900°C). Isso ocorre pela rápida formação dos pescoços interpartículas do níquel puro. Já a introdução dos carbetos nos compactados favorece o aumento do tempo e da temperatura de início de sinterização, acentuando-se para a amostra NT10 (~100min / ~1180 °C). As composições NN10 e NTN5 apresentaram basicamente o mesmo valor de tempo e temperatura de início da sinterização (~95min / ~1100 °C). A justificativa mais plausível para tais comportamentos estaria relacionada com o retardamento da formação dos pescoços interpartículas quando da adição de carbetos na matriz do níquel puro. Muitos desses carbetos estariam presentes entre os contornos de grãos do níquel, dificultando o contato entre as partículas.

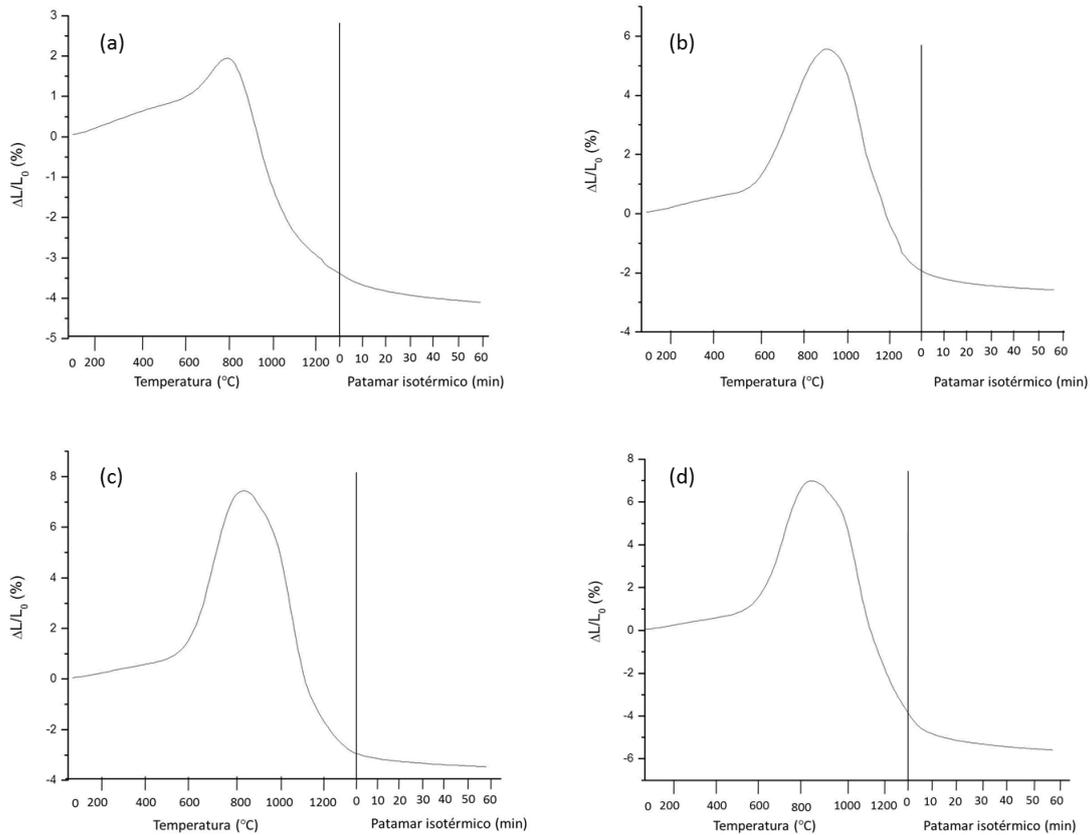


Figura 5: Gráficos de dilatometria da retração linear *versus* temperatura e tempo de patamar isotérmico para as amostras (a) N (b) NT10 (c) NN10 (d) NTN5.

4. CONCLUSÕES

Com o uso da técnica da metalurgia do pó foi possível a obtenção dos compósitos de matriz metálica à base de níquel com dispersão favorável dos carbeto em sua matriz. A inserção dos carbeto nos compactados favoreceu a obtenção de compósitos de elevada resistência à flexão, elevado módulo de elasticidade e boa deformação máxima. Conclui-se também que não houve mudanças alotrópicas nos materiais quando da adição dos carbeto e que os compósitos NT10 e NN10 obtiveram valores de retração inferiores ao do níquel puro.

5. AGRADECIMENTOS

A Capes pelo apoio financeiro e ao LCME – laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC.

REFERÊNCIAS

- (1) PADMAVATHI, K.R., RAMAKRISHNAN, D.R. Tribological behaviour of Aluminium Hybrid Metal Matrix Composite. *Procedia Engineering*, v.97, p.660-667, 2014.
- (2) DEVANEYAN, S., SENTHILVELAN, T. Electro Co-deposition and Characterization of SiC in Nickel Metal Matrix Composite Coatings on Aluminium 7075. *Procedia Engineering*, v.97, p.1496-1505, 2014.
- (3) SHABANI, M., PAYDAR, M.H., ZAMIRI, R., GOODARZI, M., MOSHKARSAR, M.M. Microstructural and sliding wear behavior of SiC-particle reinforced copper matrix composites fabricated by sintering and sinter-forging processes. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 5, p. 5-12, 2016.
- (4) PURUSHOTHAM, G., JOEL, H. Action of chills on microstructure, mechanical properties of chilled ASTM A 494 M grade Nickel alloy reinforced with fused SiO₂ metal matrix composite. *Procedia Materials Science*, v.5, p. 426-433, 2014.
- (5) XIANG, H., XU, Y., ZHANG, L., CHENG, L. Synthesis and microstructure of tantalum carbide and carbon composite by liquid precursor route. *Scripta Materialia*, v. 55, p. 339-342, 2006.
- (6) SILVESTRONI, L., SCITI, D., ESPOSITO, L., GLAESER, A.M. Joining of ultra-refractory carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 4469-4479, 2012.
- (7) HAYAMI, W., SOUDA, R., AIZAWA, T., OTAN, S., ISHIZAWA, Y. Structural analysis of NbC (111)-O and NbC (111)-D surfaces. *Surface science*, v.346, p.158-164, 1996.
- (8) CUN-ZHU, N., JIA-JUN G., JUN-LIANG L., DI Z. Production of boron carbide reinforced 2024 aluminum matrix composites by mechanical alloying. *Materials Transactions*, v.48, n.5, p.990-995, 2007.
- (9) POKORSKA, I. Modeling of powder metallurgy processes. *Advanced Powder Technol.*, v.18, p. 503-539, 2007.

- (10) CHANDRAMOULI, R., KANDAVEL, T.K., SHANMUGASUNDARAM, D., KUMAR, T. A. Deformation, densification, and corrosion studies of sintered powder metallurgy plain carbon steel performs. *Materials and Design*, p.2260-2264, 2007.
- (11) RAJESHKANNAN, A., PANDEY, K.S., SHANMUGAM, S., NARAYANASAMY, R. Deformation behaviour of sintered high carbon alloy powder metallurgy steel in powder preform forging. *Materials and Design*, v.29, p.1862-1867, 2008.
- (12) SHASHI, P.D., SATPAL, S., RAGHVENDRA, K.M. Microstructure and Mechanical Properties of A356/SiC Composites Fabricated by Electromagnetic Stir Casting. *Procedia Materials Science*, v.6, p.1524-1532, 2014.
- (13) ELDESOUKY, A., JOHNSON, M., SVENGREN, H., ATTALLAH, M.M., SALEM, H.G. Effect of grain size reduction of AA2124 aluminum alloy powder compacted by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 609, p.215-221, 2014.
- (14) MEHRI, M., HAMID, K., SAEED, S. Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites: effect of SiC content and particle size. *Journal of Materials Research and Technology*, v.4, n.4, p. 416-422, 2015.

COMPOSITES Ni/TaC/NbC PRODUCED BY POWDER METALLURGY

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the dilatometric behavior and flexural strength of nickel metal matrix composites with the addition of TaC and/or NbC. The carbides in concentrations of 5 and 10 wt. % were mixed with pure nickel powder via wet process. After drying, the mixture of powders was submitted to drum granulation. Subsequently the granules were cold compacted and the samples sintered. The results showed larger flexural strength values when adding carbides in the matrix. The linear shrinkage was higher for the sample with 5 wt.% TaC and 5%wt. NbC. The composition with 10 wt.% TaC presents a less porous microstructure aspect and a more uniform distribution of carbides in the nickel matrix.

Key-words: composites, nickel, carbides, dilatometry and mechanical properties.