

Influência dos aditivos TiC e W na microestrutura e nas propriedades mecânicas do cermet NbC-Ni

(Influence of TiC and W additives on the microstructure and mechanical properties of NbC-Ni cermet)

D. A. Seixas¹, S. F. Santos¹, D. Rodrigues², H. N. Yoshimura¹

¹Universidade Federal do ABC - UFABC

Av. dos Estados, 5001 - Santo André

²Brats Ind. e Com. de Produtos Metálicos Especiais Ltda.

Av. Dr. Antonio João Abdalla, 200 - Cajamar

dayarroio@aluno.ufabc.edu.br

Resumo

Os cermets são aplicados como ferramentas de corte, perfuração e conformação, nas quais bons desempenhos mecânicos são necessários. Uma possível abordagem, ainda pouco estudada para o cermet NbC-Ni, que é o tema de investigação deste trabalho, é a adição de carbeto e metais refratários (TiC e W). As composições estudadas foram, em wt%: NbC-40Ni; NbC-12Ni-4W-4TiC; NbC-20Ni-4W-4TiC; NbC-40Ni-4W-4TiC. A sinterização foi realizada em dilatômetro a 1300, 1360 e 1420 °C por 30 min em atmosfera de nitrogênio. Os aditivos TiC e W tiveram como efeito reduzir o tamanho de grão do NbC e melhorar a solubilização de Nb em Ni. O aumento da temperatura resultou em maior crescimento de grão. Tecnologicamente, uma das 12 diferentes condições de preparação dos cermets apresentou relação dureza-tenacidade adequada para a aplicação.

Palavras chave: carbeto de nióbio, NbC-Ni, cermet, aditivo, sinterização via fase líquida

Abstract

Cermets are applied as cutting, drilling and forming tools, which good mechanical performances are required. A possible approach, with limited information for cermet NbC-Ni, which is the aim of this work, is the addition of refractory carbides and metals (TiC and W). The compositions studied were, in wt%: NbC-40Ni; NbC-12Ni-4W-4TiC; NbC-20Ni-4W-4TiC; NbC-40Ni-4W-4TiC. Samples were sintered using a dilatometer at 1300, 1360 and 1420 °C for 30 min in a nitrogen atmosphere. The main effects of TiC and W additives were the reduction of the NbC grain size and the increase of Nb content in solid solution in Ni. Increasing the sintering temperature resulted in larger grain. Technologically, one of the 12 different conditions of cermet preparation have a hardness-toughness ratio suitable for application.

Keywords: niobium carbide, NbC-Ni, cermet, additive, liquid phase sintering.

INTRODUÇÃO

O cermet NbC-Ni tem potencial de ser utilizado para aplicações como componentes de usinagem e de conformação mecânica, mas ainda necessita melhorias quanto às propriedades mecânicas (dureza e tenacidade) [1]. Uma potencial abordagem para se alcançar estas melhorias é pela adição de aditivos na forma de carbeto ou metais. Nesse sentido, os aditivos TiC e W surgem como alternativas promissoras já que podem atuar melhorando a molhabilidade do metal que atua como ligante aos grãos de carbeta, além de possivelmente criarem a alternativa de formação de solução sólida em ambas as fases (carbeta e ligante), possibilitando assim um ganho de dureza e manutenção da tenacidade [2-4]. Esta abordagem baseia-se nos avanços observados no metal duro WC-Co com adição de TiC e W, como exemplificados a seguir.

Lee et al. [5] estudaram o sistema WC-TiC-Co, reportando a formação de 4 fases, WC, TiC, Co e (W,Ti)C, o que resultou em ganho de dureza, pois as duas novas fases levaram à redução do tamanho de grão do carbeta principal e a fase (W,Ti)C se caracteriza por ter dureza maior que o WC, além de estar dispersa na matriz metálica de Co. Os valores de dureza chegaram a ~22 GPa para composições com 20% em massa de TiC [5]. Já Lin et al. [6] focou em sistemas WC-TiC-Ni, obtendo 3 fases após a sinterização, WC, (W,Ti)C e Ni, e dureza de 20 GPa para 6,5% em massa de TiC adicionados na composição. Para comparação WC-10Ni (10% em massa de Ni) tem dureza de 17,5 GPa quando sinterizado em SPS (*spark plasma sintering*) a 1350 °C [6,7]. Por fim, Cai et al. [8] analisaram o sistema WC-W-Fe e foi observada a ausência de fases novas; apenas WC e Fe estavam presentes na microestrutura. Em relação às propriedades mecânicas, ambos os valores de tenacidade à fratura (K_{Ic}) e de dureza tiveram aumento quando comparadas amostras com a presença e ausência de W metálico no cermet base WC-Fe. O primeiro parâmetro aumentou de 4,75 MPa.m^{1/2} para 7,89 MPa.m^{1/2}, enquanto o segundo aumentou de 15,2 GPa para 18,4 GPa [8].

Assim, este trabalho visou estudar a influência da adição de TiC e W na microestrutura e nas propriedades mecânicas do cermet NbC-Ni.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de partida utilizados foram: NbC (Secco); Ni carbonila (Citra); W (JB-Química) e TiC (HC-Starck). Foi adicionado cada um desses pós para produzir misturas de 4 composições diferentes: i) NbC-40Ni (wt%); ii) NbC-12Ni-4W-4TiC (wt%); iii) NbC-20Ni-4W-4TiC (wt%); e iv) NbC-40Ni-4W-4TiC (wt%). A composição com 12% de Ni foi

escolhida por ser largamente empregada nos estudos de cermets NbC-Ni [9-11]. A composição com 20% Ni visou estudar cermets com maior tenacidade à fratura para aplicação em matrizes de conformação, como é usual para o metal duro WC-Co. Optou-se por duas composições com quantidade maior de Ni (40%) com o objetivo de facilitar a análise microestrutural do compósito após a sinterização, em especial da porção metálica do cermet, sendo a composição NbC-40Ni sem aditivo utilizada para verificar os efeitos da adição conjunta de W e TiC. O teor de cada um destes aditivos foi fixado em 4 wt%, o que possibilitou verificar o efeito do teor de ligante (12 a 40 wt% de Ni) no cermet NbC-xNi-4W-4TiC.

A sinterização foi realizada em dilatômetro (Netzch, DIL 402 PC), onde foram preparadas amostras compactadas na forma de barra utilizando uma prensa com célula de carga para aplicação de 48 MPa. O dilatômetro foi utilizado com o objetivo de estudar a sinterização do compósito pelo monitoramento da variação de comprimento do compactado após a aplicação de temperatura. Foram estudadas 3 possíveis temperaturas para a sinterização, a temperatura estipulada inicialmente que é comum na literatura [1] de 1420 °C, e temperaturas abaixo dessa, pois, como mostrado em [12], é esperada a formação de fase líquida em 1115 °C no sistema NbC-Ni; assim definiu-se utilizar as temperaturas de 1300 e 1360 °C. Além disso, trabalhar na temperatura próxima da temperatura *liquidus* pode resultar em menor formação (fração) de fase líquida e também menor crescimento de grão dos carbeto [13]. Em todas as amostras foram utilizadas a taxa de 15 °C/min de aquecimento e 30 min de patamar nas respectivas temperaturas e atmosfera com fluxo de gás nitrogênio; a taxa de resfriamento também foi de 15 °C/min.

Em seguida, as barras sinterizadas em dilatômetro foram polidas em uma politriz semiautomática (Ecomet, Buehler) com suspensões de diamante de 45 a 1 µm para eliminar efeitos de superfícies nas medições de dureza Vickers e nas aquisições de imagens por microscopia eletrônica de varredura, MEV, e espectroscopia por dispersão de energia, EDS (JSM-6010LA, Jeol). Estas amostras também foram submetidas a ensaios de difração de raios X (DRX, D8 Focus, Bruker) utilizando radiação Cu-K α , varredura na faixa de 5 ° a 100° em 2 θ , com passo de 0,02° e contagem de 1 s por passo.

O ensaio de indentação Vickers foi realizado para determinação da dureza e tenacidade à fratura pelo método da fratura por indentação (IF – *indentation fracture*), utilizando um durômetro (Vickers 432 SVD, Wilson Hardness). Após a aplicação da carga (P=30 kgf), formaram-se trincas radiais nos vértices da indentação. Foram medidas as diagonais da marca de impressão (2a) e os comprimentos das trincas radiais (2c) em um microscópio confocal. No

caso da maioria dos cermets, em particular NbC-Ni, o tipo de trinca que se forma na indentação Vickers provavelmente é do tipo radial Palmqvist [14]. Os valores de tenacidade à fratura, K_{Ic} , dos compósitos foram então calculados por meio da equação de Shetty et al. [14], desenvolvida para trincas radiais do tipo Palmqvist.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de investigar o comportamento de sinterização das amostras, ensaios de dilatométrica foram realizados. A Fig. 1 apresenta os resultados de variação dimensional em função da temperatura em patamar de 1300, 1360 e 1420 °C.

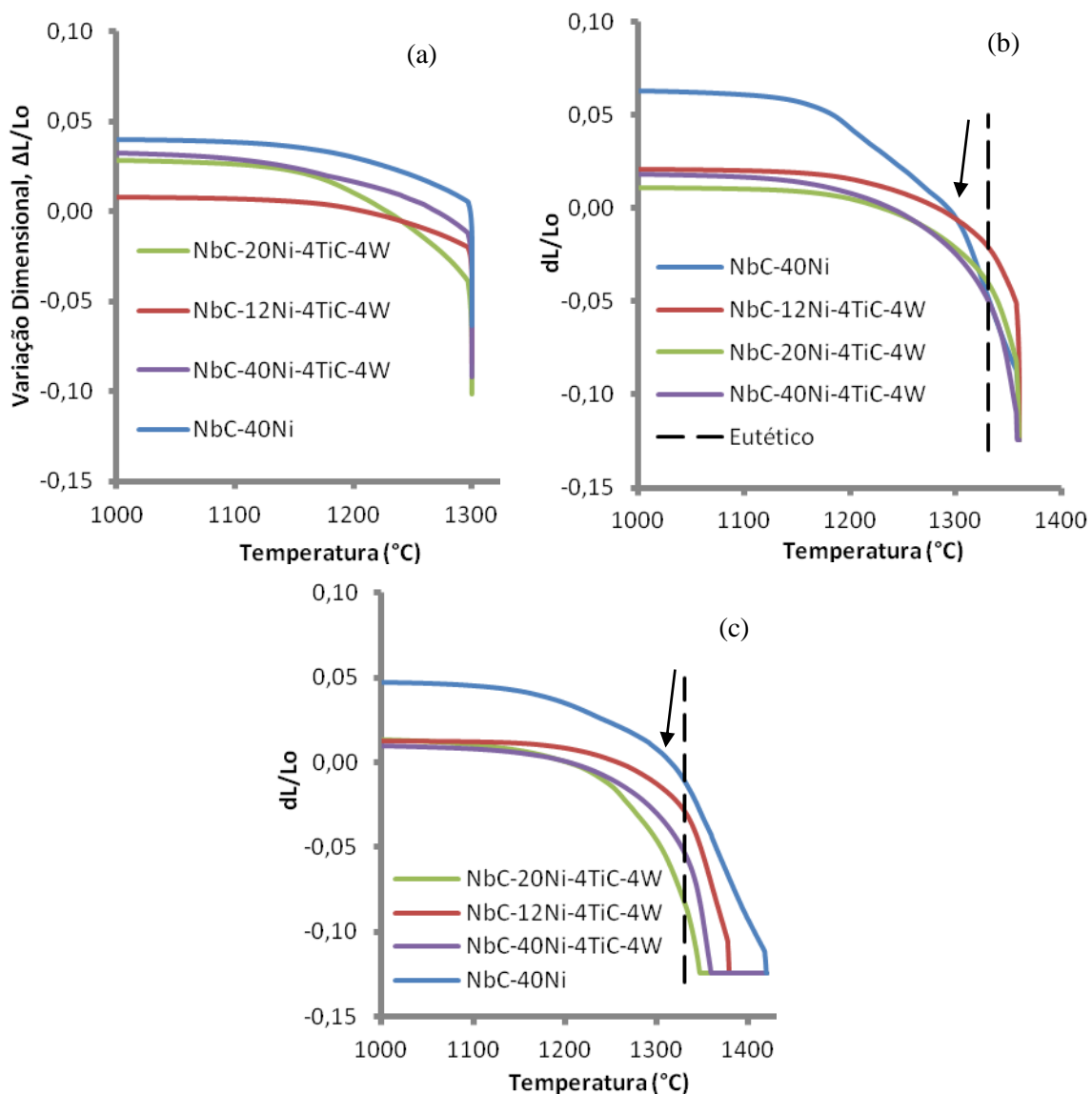


Figura 1: Curvas de dilatométrica para as diferentes misturas com patamar de 30 min em 1300 °C (a), 1360 °C (b) e 1420 °C (c).

As amostras sinterizadas na temperatura de 1300 °C apresentaram uma retração final na faixa de 4,5-9,2%, onde esse aumento foi acompanhado pelo aumento no teor de Ni, não existindo influência significativa do aditivo quando comparado o NbC-40Ni com NbC-40Ni-4TiC-4W, tendo o primeiro retração levemente maior quando sinterizado a 1420 °C. No entanto, as curvas de dilatométrica apresentaram uma tendência semelhante, sendo possível observar que as variações de expansão inicial e retração apresentados foram típicos de cada material. É razoável considerar que apenas os mecanismos de sinterização no estado sólido foram os responsáveis pela retração e densificação das amostras nesta temperatura, o que justifica o fato da temperatura de 1300 °C de sinterização apresentar os menores valores de retração total.

A segunda temperatura de sinterização foi de 1360 °C, resultando em retrações entre 15,5% a 17,0%, valores significativamente maiores do que na sinterização a 1300 °C. Assim, nessa temperatura, as amostras densificaram. Para a composição de NbC-40Ni, a retração foi mais rápida a partir de ~1170 °C (Fig. 1b), diferente do que ocorreu no ensaio a 1300 °C (Fig. 1a) e apresentou inflexão em ~1320 °C (seta representativa na Fig. 1b), sugerindo mudança de mecanismo de sinterização de fase sólida para fase líquida. Já para a composição NbC-20Ni-4TiC-4W, a retração foi mais lenta do que em 1300 °C para a mesma faixa de temperatura. Adicionalmente, foi mais demorada que a composição NbC-40Ni-4TiC-4W a partir de ~1300 °C (Fig. 1b), concordando com o pressuposto de que a maior disponibilidade de fase líquida acelera o processo de sinterização [15]. Por fim, a composição NbC-12Ni-4TiC-4W foi a mais lenta, sendo também justificada pela menor fração de líquido durante a sinterização. Para essa temperatura de sinterização a retração final foi de ~17%, ou seja, as amostras sofreram uma retração de 2,00 cm para 1,66 cm.

A terceira temperatura de sinterização investigada na dilatométrica foi 1420 °C, que é a mais utilizada para consolidação dos cermets de NbC-Ni [1,16-19]. Para essas curvas (Fig. 1c), o cermet NbC-40Ni sem aditivo teve início de retração em ~1150 °C e inflexão em ~1330 °C (seta representativa), tendo retração mais lenta que com aditivos, diferentemente das temperaturas anteriores. Nessa faixa de temperatura, percebeu-se uma inflexão, destacada por uma seta na Fig. 1c, que pode indicar o início da formação de fase líquida. Huang et al. [18] determinaram que a formação de fase líquida para os cermets NbC-Ni se inicia em 1280 °C, quando utilizado um teor de Ni de 12% em volume e um total de carbono de 9,27% em massa. Um possível fator que pode ter gerado essa diferença é não considerarem os diferentes tipos de estequiometrias do NbC, que pode interferir nas propriedades do mesmo [20]. Após o término do ensaio a 1420 °C, os corpos de prova foram medidos e os valores de retração

foram semelhantes aos obtidos na temperatura de 1360 °C, ficando em torno de 15-19%, indicando que ambas as temperaturas produziram materiais densos, podendo ser aplicadas para a produção do cermet.

A Fig. 2 mostra a microestrutura dos cermets após a sinterização para a temperatura de 1360 °C.

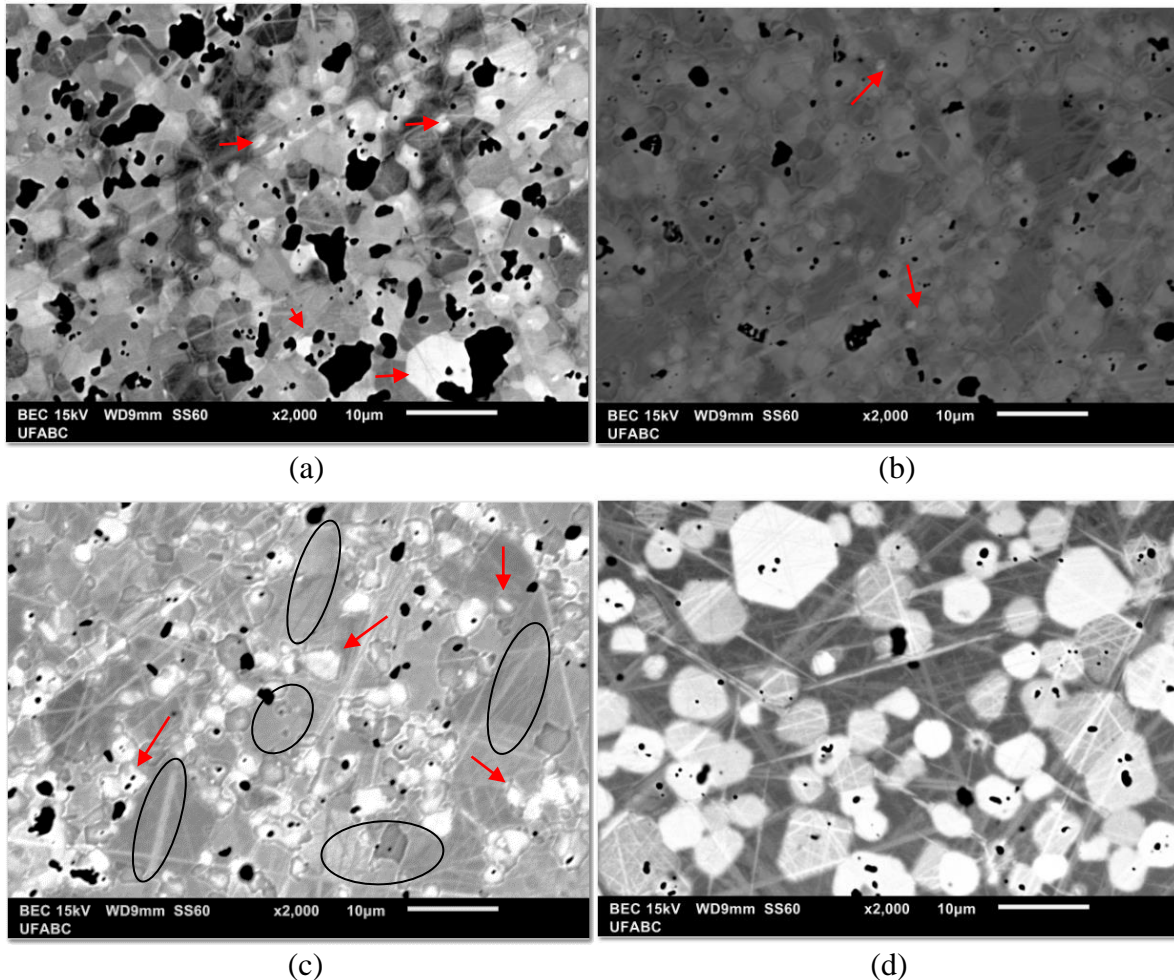


Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) dos cermets após sinterização em 1360 °C com 30 min de patamar: a) NbC-12Ni-4TiC-4W; b) NbC-20Ni-4TiC-4W; c) NbC-40Ni-4TiC-4W; d) NbC-40Ni.

As microestruturas dos cermets para a temperatura de 1300 °C apresentaram quantidades significativas de poros em concordância com a análise de sinterização, não tendo uma microestrutura típica dos cermets densos com os grãos de carbeto de nióbio de geometria bem definida e lados facetados, revelando que a sinterização no estado sólido efetivamente não resultou na densificação total.

Para a temperatura de 1360 °C, microestruturas típicas de cermets foram obtidas, mostrando a ocorrência de densificação (Fig. 2). Portanto, a temperatura de 1360 °C surge

como uma alternativa promissora para a sinterização dos cermets do ponto de vista econômico. Quando avaliadas as ações dos aditivos e do teor de Ni na microestrutura dos cermets, a Fig. 2 mostra os seguintes cenários: i) a primeira teve consequência no tamanho de grão, resultando na redução deste quando se compararam as composições de NbC-40Ni-4TiC-4W (tamanho de grão médio de 3,4 μm) e NbC-40Ni (tamanho de grão médio de 5,5 μm); o efeito benéfico das adições de TiC e W para redução do tamanho de grão de NbC também foi observado nas composições com menores teores de Ni; ii) a segunda ação teve consequência na porosidade; a amostra com maior teor de Ni apresentou menor quantidade de poros, quando comparadas as imagens das Figs. 2a e 2c essa relação fica evidente. Essa maior densificação ocorreu porque quanto maior a quantidade de fase líquida disponível, mais rápida é a sinterização e, conseqüentemente, menor é a quantidade de poros residuais [21].

Para a temperatura de 1420 °C, os mesmos efeitos na microestrutura pela adição de aditivo e aumento no teor de ligante foram observados e já discutidos na temperatura de 1360 °C. Outra semelhança para ambas as temperaturas foi a presença das fases NbC de cor cinza claro, Ni de cor cinza escuro e possivelmente a nova fase contendo tungstênio (possivelmente (W,Ti)C) de cor esbranquiçada (em imagens de elétrons retroespalhados no MEV).

O aumento da temperatura resultou em três mudanças importantes na microestrutura do cermet: i) redução de porosidade/aumento da densidade relativa; ii) aumento no tamanho grão; e iii) maior homogeneidade microestrutural.

A Fig. 3 apresenta a dureza e tenacidade à fratura (K_{Ic}) das composições estudadas e como a temperatura de sinterização influenciou cada uma dessas propriedades.

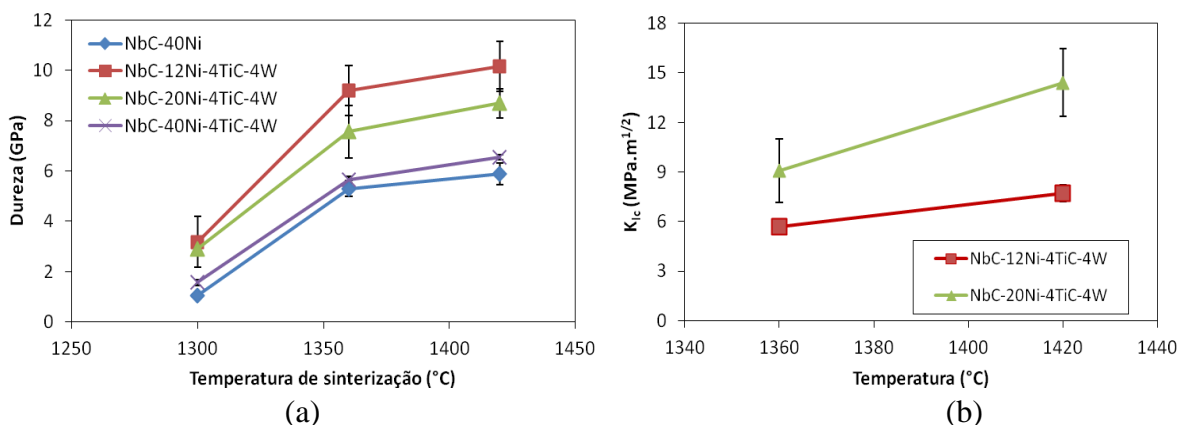


Figura 3: Dureza (a) e tenacidade à fratura, K_{Ic} (b), em função da temperatura de sinterização para as 4 composições estudadas de cermet à base de NbC-Ni.

Não foi possível determinar os valores de K_{Ic} das amostras sinterizadas a 1300 °C e das amostras com 40% de Ni, sem e com aditivos, sinterizadas a 1360 e 1420 °C devido à não

formação de um padrão de trincas radiais nos vértices da impressão Vickers adequada para determinação desta propriedade pelo método da indentação. Para as amostras sinterizadas a 1300 °C os poros impediram a propagação da trinca, enquanto nas amostras com 40% de Ni a ductilidade inibiu a formação das trincas.

O aumento de temperatura de sinterização resultou no aumento de dureza para todas as composições. Esse evento foi relacionado com o aumento da solubilização de Nb e Ti na matriz metálica de Ni com o aumento da temperatura (determinado por EDS). Além disso, o aumento da temperatura teve como consequência uma microestrutura com menor porosidade, possibilitando maiores densidades.

O efeito do aditivo na dureza foi pequeno, existindo apenas um leve aumento quando se comparou os resultados dos cermets NbC-40Ni e NbC-40Ni-4TiC-4W, sendo um resultado surpreendente porque as mudanças microestruturais de formação de uma nova fase e de redução do tamanho de grão deveriam resultar em aumento mais significativo nessa propriedade. Uma possibilidade é que a nova fase formada, (W,Ti)C, apresenta menor dureza que o NbC e/ou que a solubilização do Ti e do W no NbC tenha reduzido a dureza desta fase. Já o efeito de teor de níquel produziu o resultado esperado, onde o aumento da fração em massa deste na composição resultou em redução da dureza, por se tratar da fase de menor dureza dos componentes presentes na composição do cermet.

A avaliação da tenacidade à fratura também trouxe resultados surpreendentes. Para os cermets, em geral, é esperado uma redução na tenacidade quando ocorre aumento da dureza e vice-versa. No entanto, para as amostras produzidas o aumento de dureza foi acompanhado por aumento de tenacidade, sendo uma característica positiva.

O parâmetro temperatura conduziu ao aumento de tenacidade à fratura conforme o aumento do mesmo quando fixada uma dada composição. Esse fato deve ter ocorrido devido ao aumento no tamanho de grão proporcionado pelo aumento da temperatura, assim a deflexão da trinca foi maior, resultando em menor energia para sua propagação devido à propagação ser do tipo intergranular nas interfaces NbC/NbC e NbC/Ni.

CONCLUSÕES

A sinterização no estado sólido (1300 °C) não resultou em corpos densos. A sinterização via fase líquida a partir de 1360 °C proporcionou obtenção de corpos com densidade relativa acima de 90%. O aumento da temperatura (1420 °C) de sinterização resultou em aumento da densidade, aumento da homogeneidade microestrutural e crescimento dos grãos de NbC. O aumento do teor do ligante metálico (Ni) favoreceu a densificação do

cermet, diminuindo a temperatura de início de retração e aumentando a retração até a temperatura eutética e a retração total. Os aditivos TiC e W não afetaram esses parâmetros significativamente, mas retardaram o crescimento de grão durante a sinterização via fase líquida e reduziram significativamente o tamanho de grão do NbC. A redução do teor de Ni no cermet também diminuiu o tamanho de grão.

A microestrutura dos cermets densos, sinterizados via fase líquida, foi constituída basicamente por grãos de NbC dispersos na matriz de ligante de Ni, ambas as fases contendo elementos em solução sólida. As variações no espaçamento interplanar das fases NbC e Ni (determinadas por DRX) indicaram que as reações entre os componentes da mistura de pós iniciaram durante o aquecimento no estado sólido, mas os aditivos TiC e, provavelmente, W foram totalmente dissolvidos durante a sinterização apenas após formação da fase líquida (acima da temperatura eutética). Em geral, o aumento da temperatura de sinterização resultou em aumento tanto da dureza quanto da tenacidade à fratura, K_{Ic} , causado pelo aumento da densidade e evolução microestrutural (homogeneidade e tamanho de grão) do cermet. Os efeitos do ligante (Ni) foram os esperados: o aumento do teor de Ni resultou em diminuição da dureza e aumento da tenacidade. Já a adição de TiC e W resultou em pouco aumento de dureza, embora existam indícios de que tenha ocorrido endurecimento por solução sólida. A tenacidade à fratura aumentou com o aumento do tamanho de grão de NbC por intensificar os mecanismos de tenacificação por deflexão e ponteamento de trinca, devido à propagação da fratura ser do tipo intergranular nas interfaces NbC/NbC e NbC/Ni. Em um efeito não usual em cermets, a dureza também aumentou com o aumento do tamanho de grão, indicando um complexo efeito dos elementos em solução sólida tanto no NbC como no ligante Ni. Como consequência, o cermet NbC-xNi-4TiC-4W apresentou aumento da tenacidade à fratura acompanhado de aumento da dureza.

AGRADECIMENTOS

À empresa Brats pelas matérias-primas e pela infraestrutura cedidas, à Central Experimental Multiusuário da UFABC pelos equipamentos disponibilizados, à UFABC pela bolsa de D. A. Seixas e ao CNPq pelas bolsas de produtividade em pesquisa de H. N. Yoshimura (processo nº 311286/2018-6) e S. F. Santos.

REFERÊNCIAS

[1] S. G. Huang, K. Vanmeensel, H. Mohrbacher, M. Woydt, J. Vleugels, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48 (2015) 418.

- [2] W. Wana, J. Xiong, M. Liang, *Ceram. Int.* 43 (2017) 944.
- [3] V. Verma, B. V. M. Kumar, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 13 (2016) 1033.
- [4] P. Siwak, D. Garbiec, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26 (2016) 2641.
- [5] K. H. Lee, S. I. Cha, B. K. Kim, S. H. Hong, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 24 (2006) 109.
- [6] N. Lin, C. H. Wu, C. H. He, D. F. Zhang, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 30 (2012) 107.
- [7] E. Ghasali, T. Ebadzadeh, M. Alizadeh, M. Razavi, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2283.
- [8] X. Cai, Y. Xu, L. Zhong, M. Liu, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 788.
- [9] F. Qi, S. A. Kang, *Mater. Sci. Eng.* 251 (1998) 276.
- [10] S. Kim, J. Zuo, S. Kang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2131.
- [11] H. Hosokawa, K. Katou, K. Shimojima, R. Furushima, A. Matsumoto, *Mater. Trans.* 56 (2015) 1539.
- [12] J. P. Guha, D. Kolar, *J. Less. Common. Met.* 29 (1972) 33.
- [13] R. Warren, *J. Less Common Met.* 17 (1969) 65.
- [14] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, A. H. Clauer, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1873.
- [15] N. Lesnik, *Powder Metall. Met. Ceram.* 51 (2013) 639.
- [16] S. G. Huang, K. Vanmeensel, H. Mohrbacher, J. Vleugels, *Anais do 18th Plansee Seminar, Reutte, Austria, 2013 p. HM 100/1.*
- [17] S. G. Huang, K. Vanmeensel, H. Mohrbacher, M. Woydt, J. Vleugels, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14073.
- [18] S. G. Huang, H. Mohrbacher, M. Woydt, J. Vleugels, *Metal Powder Rep.* 71 (2016) 349.
- [19] M. Woydt, S. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, E. Cannizza, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 72 (2018) 380.
- [20] M. G. V. Cuppari, S. F. Santos, *Metals* 6 (2016) 250.
- [21] R. M. German, P. Suri, S. J. Park, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1.