



Desenvolvimento de ligas sinterizadas de níquel para aplicações como matriz de materiais compósitos

M. L. Parucker*, A. N. Klein

Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina
UFSC/PGMAT, Centro Tecnológico, CEP: 88040-900 - Florianópolis, SC

(Recebido em 28/04/2014; aceito em 24/05/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho foram desenvolvidas ligas de níquel sinterizadas utilizando portadores de liga contendo Cr, Al, Si, P, W, Fe e C como elementos de liga, com objetivo de obter uma liga para aplicação como matriz para material compósito autolubrificante resistente ao desgaste. Foram avaliadas a microestrutura, dureza e propriedades mecânicas obtidas. Pós de materiais contendo elementos de liga na forma de portadores foram misturados com pós de níquel e processados por metalurgia do pó. As amostras foram compactadas a 600 MPa e sinterizadas a 1150 °C utilizando atmosfera de argônio. Os melhores resultados foram obtidos quando elementos na forma de portadores de liga (ferro-ligas) de FeCr e FeP foram utilizados, alcançando-se dureza de 400 HV e microestrutura com elevada densidade relativa (94%) para uma liga de composição Ni-Fe-Cr-P. A liga de composição Ni-Fe-Cr-Si apresentou dureza de aproximadamente 450 HV, elevada densidade relativa, porém, sem dissolução total do portador de liga Fe-Si nas condições de processamento.

Palavras-chave: Ligas de níquel; metalurgia do pó; microestrutura; microdureza.

Abstract:

In this study were developed nickel alloy sintered using Cr, Al, Si, P, W, C and Fe as alloying elements, in order to obtain an alloy for application as matrix composite self-lubricating resistant to wear. Were evaluated the microstructure, hardness and mechanical properties. Powders of materials containing alloy elements as alloy carriers were mixed with nickel powder and processed by powder metallurgy. The samples were compacted by uniaxial double action pressing (pressure 600MPa) and sintered at 1150°C in laboratory furnace using argon as sintering atmosphere. The best results were obtained when elements in the form of alloy carriers (iron alloys) FeCr and FeP were used, reached up to 400 HV hardness and microstructure with high relative density (94%) for an alloy composition of Fe-Ni-Cr-P. The alloy composition of Fe-Ni-Cr-Si has presented hardness of about 450 HV, high relative density, but without total dissolution of the carrier Fe-Si these processing conditions..

Keywords: Nickel alloys; powder metallurgy; microstructure; microhardness.

1. Introdução

Ao acompanhar o ritmo acelerado do desenvolvimento tecnológico mundial e as crescentes exigências impostas ao desempenho dos materiais utilizados na engenharia, percebe-se nas últimas décadas grande dedicação de pesquisadores ao desenvolvimento de novos materiais. As pesquisas visam desenvolver novos materiais para novas aplicações e elevar o desempenho dos materiais já conhecidos e em uso corrente na engenharia. Isto implica maior conhecimento da correlação entre composição química, estrutura e microestrutura e parâmetros de processamento do material, bem como maior conhecimento das solicitações efetivamente presentes na aplicação e, por fim, no aperfeiçoamento dos processos de fabricação. O estado avançado do desenvolvimento tecnológico requer uso mais racional dos materiais, que passam então a serem projetados especificamente para cada

aplicação particular, maximizando o desempenho do material para uma aplicação específica. Na engenharia mecânica, por exemplo, cresce a busca pela obtenção de materiais para aplicações nas quais se requer propriedades como a resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste, elevada resistência à corrosão, aliado a baixo peso específico.

Ligas e Superligas a base de níquel são as mais utilizadas e de maior interesse dos metalurgistas devido a variedade de sua aplicação em função de suas propriedades de resistência a altas temperaturas e a oxidação

As ligas de níquel podem ter suas propriedades melhoradas através de endurecimento por precipitação, por dispersão de óxidos e solução sólida. A principal característica das ligas de níquel é a alta estabilidade da fase FCC da matriz níquel e sua capacidade de ser reforçada por uma variedade de meios, diretos e indiretos.

*Email: moises_parucker@hotmail.com (M. L. Parucker)

As superligas a base de níquel, geralmente possuem maior resistência a altas temperaturas que os aços de baixa liga e os aços inoxidáveis. O teor de níquel varia de 38 a 76% e o de cromo entre 1 e 27% a fim de propiciar resistência à oxidação a elevadas temperaturas, por exemplo, e facilitar o endurecimento por solução sólida.

Muitas das ligas recebem a adição de pequenos teores de alumínio, titânio, nióbio, molibdênio e tungstênio para melhoria da resistência mecânica e da resistência à corrosão [1].

O desenvolvimento de ligas a partir da metalurgia do pó apresenta características únicas, como a possibilidade de obter materiais com a composição química desejada e, conseqüentemente, distribuição de fases variadas, além de economia no uso de material e mínima utilização de operações secundárias como usinagem, tornando-se atrativo industrialmente.

Técnicas convencionais da metalurgia do pó vêm sendo utilizadas por muitos anos para a produção de compósitos de níquel e ferro reforçados com Al_2O_3 e TiC , e novos estudos acerca destes materiais vem sendo desenvolvidos [2]. Alguns trabalhos tem relatado a produção de compósitos de níquel utilizando reforços de NbC , TiC e WC através de fundição e técnicas da metalurgia do pó, avaliando-se as propriedades microestruturais e tribológicas [3,4]. Outros trabalhos relatam o estudo de ligas de níquel contendo elementos endurecedores (Al, Ti, Mo, B) visando a sua utilização em matrizes de materiais compósitos autolubrificantes [5]. Ding et al. [6,7] relata o comportamento de compósitos quanto a microestrutura, resistência a tração e comportamento tribológico em ligas cuja composição em massa é 20% de Cr, 20% de Cr_2O_3 , 10% de Ag e 10% de eutético de BaF_2/CaF_2 . Os resultados mostraram alta resistência da matriz e baixo coeficiente de atrito (0,31-0,32) em temperaturas entre 200 e 800 °C.

O objetivo deste trabalho experimental foi o desenvolvimento de ligas de níquel utilizando Cr, Al, Si, P, W, Fe e C como elementos de liga na forma de portadores de liga (nitretos, carbetos e ferro-ligas), por meio da técnica de metalurgia do pó. Busca-se uma liga para servir de matriz ao desenvolvimento de materiais compósitos autolubrificantes com maior resistência mecânica e dureza para aplicação em componentes mecânicos em geral, tais como engrenagens, eixos, bielas, etc.

A utilização de liga de níquel como matriz é uma alternativa para produção de produtos que requerem propriedades de resistência à corrosão, oxidação e resistência à elevadas temperaturas e baixo coeficiente de atrito.

2. Materiais e Métodos

Nesta etapa foi realizada a definição experimental da liga de níquel que atenda aos requisitos de dureza entre 300-400 HV para ser utilizada como matriz de material compósito. A técnica de processamento utilizada para o desenvolvimento das ligas de níquel foi a metalurgia do pó.

Pós de portadores de liga na forma de compostos (CrN, Cr_2N , FeCr, FeSi, SiC, AlN, FeP e WC) foram previamente misturados com pós de níquel carbonila em proporções de 5% em massa, utilizando-se um misturador em forma de Y, a 30 RPM, durante 60 minuto. As características físico-químicas dos pós utilizados são apresentados na Tabela 1.

A mistura de pós foi compactada em matriz de aço cilíndrica, uniaxial de duplo efeito, com diâmetro de 9,5 mm, controlando-se a altura de enchimento para obtenção de amostras com comprimento até 10 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 600 MPa. O valor da densidade a verde (ρ_v) e sinterizado (ρ_s) foi obtido por densidade geométrica.

Tabela 1: Características físico-químicas dos pós utilizados para o desenvolvimento de matriz de níquel.

Portador de Liga	Tamanho de partícula (μm)	Composição química (%)	ρ g/cm ³	Fornecedor
Ni INCO123	D50(3,9)	99,9	8,9	INCO
AlN	D50(3,43)	-	3,26	Goodfellow Cambridge Ltd.
CrN	D50(1,93)	-	-	Goodfellow Cambridge Ltd.
Cr_2N	D50(1,96)	-	5,9	Goodfellow Cambridge Ltd.
FeCr	D90(16)	MA bal.Fe+ 52Cr+0,6C+4Si+4Mn	-	Osprey
FeP	10	15Fe ₃ P	-	Höganäs
FeSi	10	45Si	-	Höganäs
SiC	10	-	-	Höganäs
WC	<50	-	-	Höganäs

A sinterização foi realizada em atmosfera protetora (90% Ar-10% H₂) assistida por plasma com aquecimento resistivo, utilizando voltagem de 400 V, com tempo de pulso ligado (ton) de 50 μs e pressão de 1 torr. A taxa de aquecimento utilizado foi de 10 °C/minutos até 1150 °C e isoterma na mesma temperatura por 60 minutos. A caracterização microestrutural das ligas foi realizada por microscopia ótica e

eletrônica de varredura. A composição química das amostras foi obtida com o auxílio de uma microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

Para os ensaios de microdureza, escolheu-se a seção transversal para as medidas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma MPIF Standart 43, empregando-se carga

de 25 gf e escala Vickers. Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma MPIF Standart 10.

A seleção da liga foi realizada em função do tipo e quantidade da fase (portador de liga) utilizada, sinterabilidade, microestrutura, resistência mecânica e dureza obtida.

3. Resultados e Discussão

Os elementos Cr, Al, Si, P, W, Fe e C foram utilizados como elementos de liga para o desenvolvimento da matriz de níquel.

A adição de elementos endurecedores tem como função aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste da liga de níquel para aplicações como matriz de compósito autolubrificante.

A Figura 1 apresenta a microdureza de uma série de ligas de níquel em que foram utilizados alguns portadores de ligas contendo Cr, Al, Si e W (Cr_2N , AlN, SiC e WC). Os resultados mostram que nas condições utilizadas de sinterização, não houve dissolução total dos compostos de AlN, SiC e WC na matriz de níquel, levando a uma microestrutura com partículas de segunda fase dispersas na matriz. A maior dureza da liga Ni5%WC se deve às partículas do portador (WC) não dissolvidas. Os melhores resultados forma alcançados utilizando elemento de liga na forma de cromo (portador Cr_2N) que favoreceu o endurecimento da liga por solução sólida.

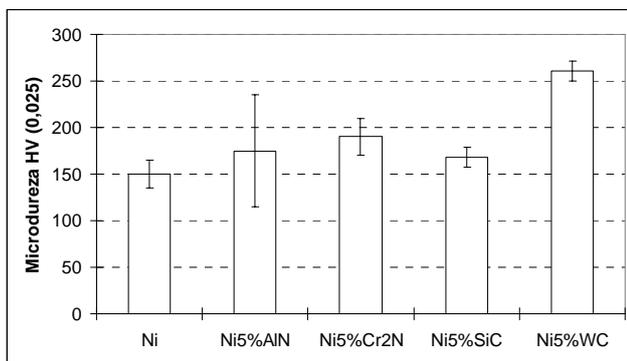


Figura 1. Microdureza das ligas de Níquel contendo diferentes portadores de liga

A Figura 2 apresenta a microdureza de uma série de ligas de níquel em que foram utilizados alguns portadores de ligas contendo cromo (CrN , Cr_2N e FeCr) com objetivo de avaliar a influência do tipo de portador na microestrutura e dureza da liga sinterizada. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se como portador de liga, o ferro-cromo (FeCr). A liga Ni5%FeCr apresentou a maior dureza ($271 \pm 30,00$ HV0,025). A quantidade de portador ferro-cromo adicionado foi totalmente solubilizado na matriz de níquel (formação de solução sólida) e o material sinterizado apresentou baixo percentual volumétrico de porosidade residual.

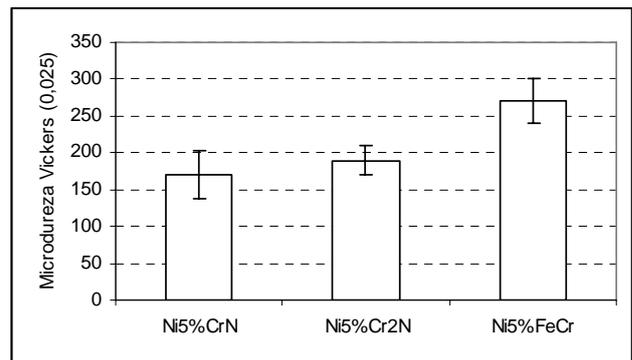


Figura 2: Microdureza das ligas de Níquel utilizando portadores de liga na forma de Cromo

A fim de aumentar a dureza da liga Ni5%FeCr, foram adicionados outros portadores como WC, FeP e FeSi. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos com a adição de fósforo (FeP), como pode ser verificado na Figura 3. A adição de fósforo proporciona resistência mecânica e dureza a elevada temperatura [8].

A adição de silício não favoreceu formação de solução sólida, resultando em uma liga com partículas de FeSi não dissolvidas e conseqüentemente, com elevada dureza (450 HV0,025).

A liga contendo WC apresentou a presença de carbeto não dissolvidos e heterogeneamente dispersos, além da presença de muita porosidade.

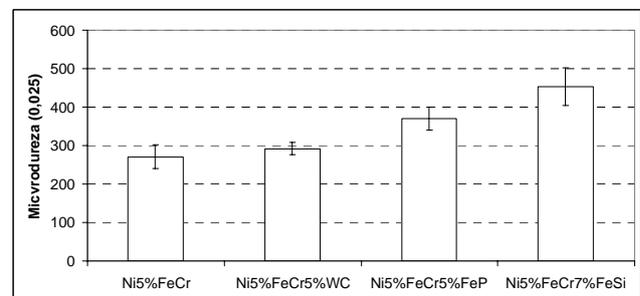


Figura 3. Microdurezas das ligas de Níquel otimizadas

A Figura 4 apresenta as ligas Ni-Fe-Cr-P contendo a fase ferro-liga (FeCr e FeP) em concentrações variadas do composto de FeCr.

Pode-se notar que a adição de quantidades crescentes de FeCr não alterou significamente a dureza das ligas.

A Figura 5 apresenta as propriedades da liga Ni-Fe-Cr-P variando-se a concentração de Fe-P. Pode-se observar que a adição de quantidades crescentes de Fe-P favorece o aumento da dureza.

Na presença de maior quantidade da fase ferro (maiores de 10% m/m), há a formação de ferro livre disperso na matriz. Nas condições de estudo, as ligas Ni5%FeCr5%FeP e a liga Ni5%FeCr7%FeSi apresentaram preliminarmente os melhores resultados de dureza.

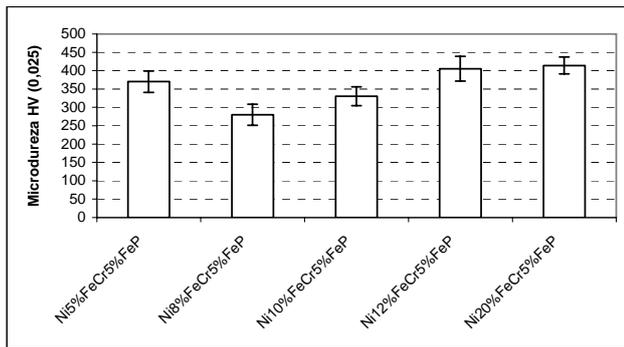


Figura 4. Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-Cr

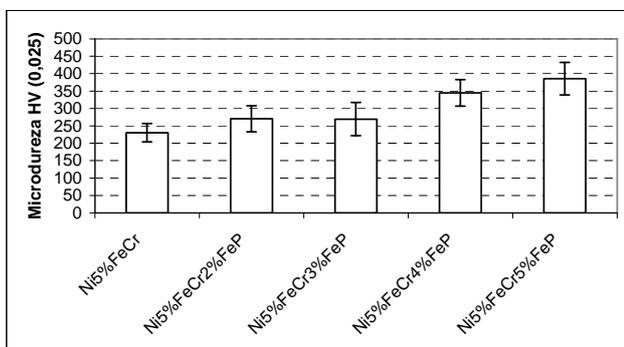


Figura 5. Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-P

Observando-se a microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P (Figura 6), a introdução de fósforo também favoreceu a formação de fase líquida nas ligas com quantidades maiores de 0,3% m/m de fósforo.

De acordo com o diagrama de equilíbrio Ni-P e Fe-P, existem regiões propícias à formação de fase líquida de fosfeto durante a sinterização a 1150 °C. Para a liga contendo 0,75% m/m de fósforo, a análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) revelou que na região clara da microestrutura (Figura 6- (d) e (e)), a quantidade relativa de fósforo foi de aproximadamente 6%, acompanhada de 2,0% Cr, 6,0% Fe e 86,0% m/m de Ni. Os resultados de análise de EDS associados aos diagramas de equilíbrio Fe-P e Ni-P leva-nos a concluir que a fase clara é formada pelo eutético de (Fe, Ni)₃P. A Figura 7 apresenta a microestrutura e análise química da fase eutética.

A evolução da microestrutura com a variação de fósforo foi avaliada e foram encontrados grãos com segregação de segunda fase nos contornos de grãos. À medida que a quantidade de fósforo adicionada à liga foi elevada, maior foi o tamanho de grão e menor a densidade do sinterizado. Os resultados em relação à variação de tamanho de grão e variação de densidade com a quantidade de fósforo presentes na liga estão apresentados na Tabela 2.

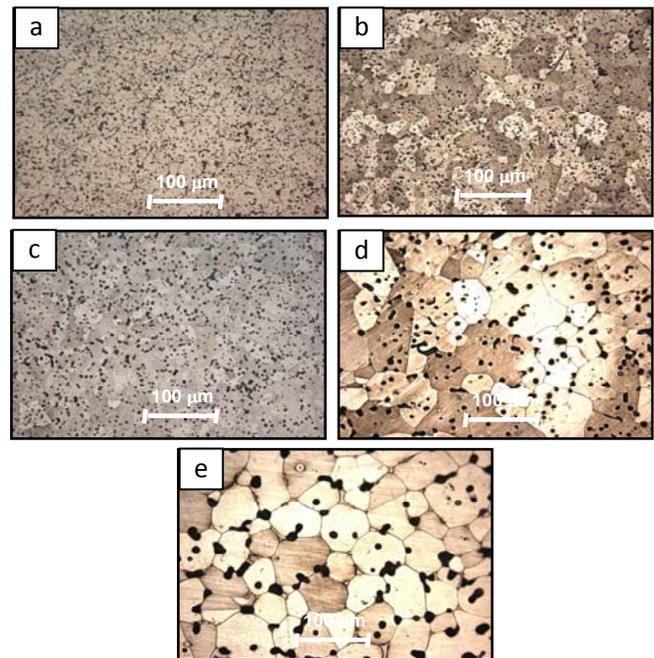


Figura 6. Microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas pela metalurgia do pó convencional: (a) Liga Ni5%FeCr (sem presença de fósforo), (b) Liga Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P), (c) Liga Ni5%FeCr3%FeP (0,45% m/m P), (d) Liga Ni5%FeCr4%FeP (0,6% m/m P) e (e) Liga Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). (Ataque: Marble, 100X MO)

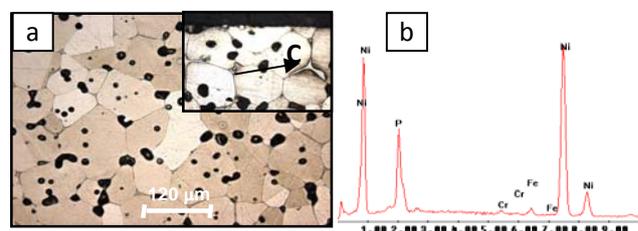


Figura 7. (a) Microestrutura da liga de níquel Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P), detalhe "C" evidenciando fase clara de (Fe,Ni)₃P (MEV, ataque: Marble), (b) EDS da fase clara (detalhe da Figura (a))

Tabela 2. Variação da densidade e do tamanho de grão com a presença de fósforo

% m/m Fósforo	Densidade (g/cm ³)	Tamanho médio de grão (μm)
0,0	8,20	19
0,30	8,18	23
0,45	8,11	23
0,60	7,70	44
0,75	7,55	65

A Figura 8 apresenta a influência da quantidade do portador Fe-Si na dureza da liga Ni-Fe-Cr-Si.

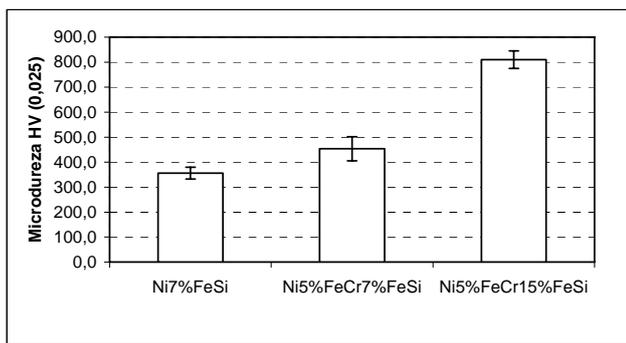


Figura 8. Microdureza das ligas de Níquel, contendo Fe-Si como portador de liga

A liga com 15% m/m de Fe-Si, embora tenha apresentado elevada dureza, identificou presença de compostos de Fe-Si não dissolvidos na microestrutura do sinterizado.

A Figura 9 apresenta a microestrutura da liga de Ni5%FeCr7%FeSi.

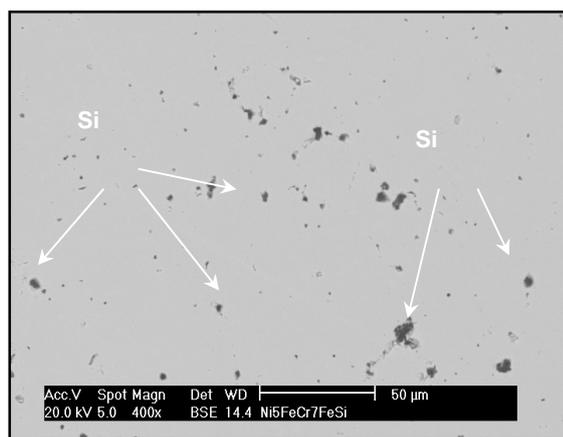


Figura 9. Microestrutura da liga de Ni-Fe-Cr-Si

Os resultados mostram que maior homogeneidade e dureza são obtidos quando são utilizadas compostos de ferro-ligas binárias (Fe-Cr-52% m/m de Cr e Fe-P-15% m/m de fósforo) como aditivo (portadores do elemento de liga desejado). A liga Ni-Fe-Cr-P apresentou dureza máxima de 385 (±46,93) HV0,025 e homogeneidade microestrutural. Deve-se ressaltar, porém, que a presença de fósforo favorece o crescimento de grão (65 μm). Em decorrência do crescimento de grão, as ligas com maiores teores de fósforo apresentam uma densidade menor se comparado com ligas que apresentam teor mais baixo de fósforo.

A composição da liga Ni-Fe-Cr-P (Ni5%FeCr5%FeP, na presença de fase líquida e Ni5%FeCr2%FeP, sem presença de fase líquida) foram as ligas otimizadas experimentalmente.

A Tabela 3 apresenta os resultados de resistência à tração das ligas Ni-Fe-Cr-P com 0,3% m/m e 0,75% m/m de fósforo (Ni5%FeCr5%FeP e Ni5%FeCr5%FeP, respectivamente).

Conforme pode ser observado nos resultados do ensaio de tração, a liga contendo 0,3% m/m de fósforo apresentou maior

resistência à tração e ductilidade, quando comparada à amostra contendo 0,75% m/m de fósforo. Isto pode ser explicado pelo fato de que a liga contendo 0,75% m/m de fósforo apresentou grãos maiores, além da fase frágil de fosfeto ((Fe, Ni)₃P) nos contornos de grãos, o que provoca uma diminuição da resistência mecânica do material, bem como o menor alongamento. A liga contendo 0,3% m/m de fósforo apresentou grãos e poros menores e ausência de fase líquida, contribuindo assim, para um aumento da resistência mecânica e ductilidade do material.

Tabela 3. Propriedades mecânicas das ligas Ni-Fe-Cr-P

Liga	Tensão Escoamento (MPa)	Tensão Max. Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
Ni5%FeCr2%FeP	257,0±5,65	506,0±0,7	17,95±0,8
Ni5%FeCr5%FeP	161,0±3,5	202,0±2,1	5,57±0,7

A liga Ni5%FeCr7%FeSi apresentou dureza de 453(±48,20) HV0,025 e densidade de 8,08 g/cm³, porém, não dissolveu totalmente os 7% de Fe-Si adicionados na matriz de níquel, devido, provavelmente, pela facilidade de oxidação do silício e pela estabilidade de seus óxidos a altas temperaturas, ou seja, películas de óxido presentes na camada externa das partículas do portador dificultaram a dissolução do aditivo Fe-Si.

As ligas Ni-Fe-Cr-P e Ni-Fe-Cr-Si apresentaram densidade relativa de aproximadamente 94%.

Conforme literatura, a presença de cromo e silício favorece o endurecimento e propriedades anticorrosivas à matriz. A presença de fósforo favorece a integridade da dureza da matriz a altas temperaturas, além de proporcionar maior resistência ao desgaste.

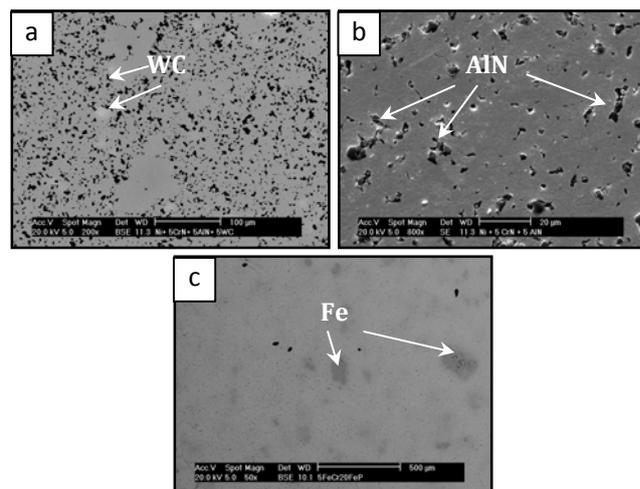


Figura 10. Microestrutura das matrizes de níquel com compostos não dissolvidos: (a) Carbetos: Ni5% WC, (b) Nitretos: Ni5% AlN e (c) Ferro-ligas: Ni20% FeCr5% FeP

Quanto aos demais portadores de liga utilizados, foi considerada a possibilidade dos elementos endurecedores formarem solução sólida e a microestrutura da matriz apresentar baixa concentração de porosidades.

A Figura 10 apresenta a microestrutura das matrizes de níquel, evidenciando a insolubilidade dos compostos de AlN e WC, e a presença de Fe livre em misturas com quantidades maiores de 10% m/m de ferro.

4. Conclusões

Diante dos resultados, podemos concluir que:

Pós de várias fases contendo elementos endurecedores (nitretos, carbetos e ferro-ligas) foram misturados com pó de níquel carbonila para obter uma liga durante sinterização. Como esperado, a sinterabilidade e as propriedades mecânicas são fortemente afetadas pelo tipo de aditivo (portador) utilizado na mistura de pós. Nas condições de processamento, os portadores AlN, CrN e WC não se dissolveram totalmente em solução para o desenvolvimento da liga.

A liga contendo o portador Fe-Si em quantidade de 7% m/m, apresentou solubilização parcial do composto Fe-Si, alcançando dureza de aproximadamente 450 HV e densidade relativa de aproximadamente 94%.

Maior homogeneidade e dureza foram obtidas quando portadores a base de ferro-ligas (Fe-Cr-52% em peso de Cr e Fe-P-15% em peso de P) foram utilizados como aditivo. Quantidades maiores de 0,3% m/m de fósforo na liga Ni-Cr-Fe-P levou a formação de fase líquida durante a sinterização, formada por fosfeto de níquel + ferro (Fe, Ni)₃P. Como consequência, foi observada maior dureza, crescimento de grãos e menor resistência à tração (menor resistência à ruptura e alongamento).

A composição da liga Ni-Cr-Fe-P foi a liga otimizada experimentalmente, alcançando dureza de aproximadamente 400 HV e densidade relativa de 94%, sendo selecionada como matriz para o desenvolvimento de material compósito autolubrificante.

Agradecimentos

Os autores agradecem à EMBRACO e LUPATECH, pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Coutino, C., Bottrel, C. *Materiais para Aplicações a Altas temperaturas*, Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992.
- [2] Yin, F. S., Sun, X. F., Li, J. G., Guan, H. R., Hu Z. Q. Preparation of a (Ti, Nb, W)C particulate reinforced nickel-base superalloy via super-high temperature treatment of melt. *Materials Letters*, 57, 3377–3380, 2003.
- [3] Bearns, H. High temperature sliding abrasion of nickel-base alloy and composite. *Wear*, 225-229, 154-162, 1999.
- [4] Chubarov, V. M., Levinskii, Yu. V., Salibekov, S. E., Trefilov, A. F., Grachev, L. V., Rodin, E. M., Levinskaya, M. Kh., Dvoichenkova, L. V. A nickel base heat resistant composite material. *Strength of Materials*, 3 (7), 856-859 1971.
- [5] Dangsheng, X. Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS₂ at high temperature. *Wear*, 251 (1), p. 1094-1099, 2001.
- [6] Ding, C. H., Yang, Z. M., Zhang, H. T., Guo, Y. F., Zhou, J. N. Microstructure and tensile strength of PM304 composite. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38 (2), p. 348-352, 2007.
- [7] Ding, C.H., Li, P. L., Ran, G., Tian, Y. W., Zhou, J. N. Tribological property of self-lubricating PM304 composite. *Wear*, 256 (5-6), 575-578, 2007.
- [8] Funatani K., Kurusawa, K. Composite coating improve engines. *Advanced Materials and Processes*, 146 (6) 27-30, 1994.