

DESENVOLVIMENTO DE CERMETS A BASE DE NbC e Ni

Fernando Rodrigues Demboski, fernandodemboski@gmail.com¹

Ivandro Bonetti, ivandro@ifsc.edu.br²

César Edil da Costa, cesar.edil@udesc.br¹

Júlio César Giubilei Milan, julio.milan@udesc.br¹

¹Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Centro de Ciências Tecnológicas – CCT / Rua Paulo Malschitzki, s/n – Zona Industrial Norte – Joinville/SC – Brazil

²Instituto Federal de Educação de Santa Catarina - IFSC, Rua Pavão, 1377 – Costa e Silva – Joinville/SC - Brazil

Resumo: Cermets são compostos de grande interesse para a fabricação de ferramentas de usinagem. Novas composições estão sendo estudadas, sendo os principais compostos aqueles que contêm carboneto de nióbio como fase dura. Este trabalho tem como objetivo o estudo do cermet NbC-Ni, tendo como variáveis importantes as condições de sinterização, variação do tamanho de partícula do NbC bem como as quantidades de níquel, de 0 a 50%. Estes materiais foram caracterizados do ponto de vista de propriedades mecânicas através do ensaio de microdureza, resultando em melhores propriedades para mínimas proporções de Ni. A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica, possibilitando observar a morfologia e homogeneidade dos pós utilizados, a interação Ni-NbC e a sinterização das amostras. Houve a formação de fase líquida e elevados resultados de densificação.

Palavras-chave: Cermet, Carbetto de Nióbio, Níquel, Metalurgia do Pó.

1. INTRODUÇÃO

Cermets são compostos formados por uma fase cerâmica dura e frágil, geralmente constituída de um carbetto ou nitreto de metal refratário, ligada a uma fase metálica, usualmente níquel (Ni) ou cobalto (Co). As cerâmicas refratárias mais utilizadas são formadas por nitratos ou carbeto compostos por metais de transição dos grupos 5 e 6 da tabela periódica como vanádio (V), nióbio (Nb), tântalo (Ta), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e tungstênio (W), por possuírem elevados pontos de fusão e durezas (Franco et al., 2015; Huang et al., 2015).

Os cermets são usados em uma variedade de aplicações, especialmente como ferramentas de corte e em peças de desgaste devido à sua elevada dureza, tenacidade à fratura, estabilidade e condutividade térmicas (Huang et al., 2007). A partir das técnicas de metalurgia do pó (MP) são alcançadas tais propriedades, as quais não são encontradas em ligas tradicionais (Antonov; Hussainova, 2010). Tal técnica apresenta vantagens como economia de material, baixa energia de fabricação, homogeneidade microestrutural e a utilização de partículas cerâmicas. Pelo método de compactação convencional para fabricação da peça desejada, é necessário realizar a sinterização posteriormente, a qual é tipicamente realizada sob vácuo e abaixo da temperatura de fusão do material (Gordo et al., 2000).

Nos últimos anos o preço do carbetto de tungstênio (WC), principal componente do metal duro quando ligado ao Co, com características e limitações bem conhecidas, tem aumentado devido à demanda e o aumento da utilização pelo mercado chinês (Woydt; Mohrbacher, 2013). Além do que, mais de 80% de todo o tungstênio consumido mundialmente é minerado na China, e o governo tem limitado as quantidades disponíveis para exportação. Grande parte deste tungstênio é utilizado como carbetto, e a iminência do fim das reservas para exportação faz com que sejam buscadas alternativas ao material (Merriman, 2013).

Pouco se conhece a respeito do comportamento do carbetto de nióbio (NbC) puro ou aplicado como matriz principal em cermet. Além disso, o Brasil é detentor de grandes reservas mundiais deste minério. Estudo recente apresenta resultados competitivos para este material em termos de resistência ao desgaste, quando comparado com outros com amplo uso comercial (Woydt; Mohrbacher, 2013). Por outro lado, o comportamento do NbC com o Ni precisa de mais investigação, especialmente com a utilização de técnicas convencionais de metalurgia do pó, uma vez que para a formação de fase líquida e preenchimento de poros são necessárias técnicas e equipamentos de custo elevado (Huang et al., 2016).

Este trabalho visa desenvolver um cermet à base de NbC por técnicas convencionais de metalurgia do pó, encontrar a melhor proporção de FeNbC/Ni em termos de dureza entre as condições determinadas. Para tal foram sinterizadas diferentes relações de FeNbC/Ni em temperaturas e tempos variados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho está dividido em duas partes. A primeira chamada Etapa 1 (E1), com a utilização de Acrawax na mistura dos pós para melhorar a compactação, maiores teores de Ni nas misturas, variação na

granulometria do carbetto de nióbio, microscopias óptica (MO) e de varredura (MEV), bem como ensaios de microdureza Vickers. Para a Etapa 2 (E2) não foi utilizado Acrawax, utilizou-se menores teores de Ni nas misturas, variação nas temperaturas de sinterização, MO e ensaios de microdureza Vickers.

2.1. Mistura dos Pós

O carbetto de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) possuía partículas de aproximadamente 3 centímetros sendo composto de 35,6% de Fe e 4,8% de C. Estas foram diminuídas a partir de moagem de alta energia com o pó resultante peneirado com granulometrias máximas de 25 μm e 53 μm .

Foram misturados pós de carbetto de nióbio e o pó de Ni, com granulometria entre 4 e 7 μm . As porcentagens de Ni utilizadas nas misturas e outras informações acerca das condições empregadas nas etapas são encontradas na Tabela 1), distinguindo-se E1, e E2. Foi realizada agitação manual com auxílio de esferas de aço por 20 minutos. Após a mistura, foi realizada a secagem dos pós em estufa à 120°C por 2 h.

Condição	Etapa 1 (E1)	Etapa 2 (E2)
Ni (%)	12, 25, 50	0, 4, 12
Granulometrias máximas (μm)	25, 53	25
Temperaturas (°C)	1150	1200, 1250, 1300, 1400
Taxa de aquecimento final (°C/min.)	2	5
Tempo (min.)	60	30
Acrawax	Sim	Não

Tabela 1. Condições utilizadas nas Etapas 1 e 2, respectivamente (O autor).

2.2. Compactação e Sinterização das Amostras

Os pós foram compactados em corpos de prova de 10 mm de diâmetro, com aproximadamente 3 g de massa em cada, com uma pressão de 700 MPa (5,6 ton.), pelo método punção flutuante em máquina universal de ensaios mecânicos. Calculou-se a densidade a verde das amostras a partir das dimensões e massa das mesmas.

Após as compactações, os corpos de prova foram sinterizados em forno tubular sob alto vácuo (pressão máxima de 10^{-4} mbar) com taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 480°C, na qual permaneceu por 20 minutos para desligamento da bomba de vácuo. Após, o forno foi aquecido sob a mesma taxa até 1000°C. A partir desta, aqueceu pela taxa de aquecimento final até atingir a temperatura determinada, na qual permaneceu pelo tempo estabelecido e desligou automaticamente. O resfriamento das peças deu-se no interior do forno. As temperaturas e taxas de aquecimentos finais utilizadas encontram-se na Tabela 1).

Com as amostras sinterizadas, foram calculadas as densidades pelo mesmo método que à verde. Para as condições de 1400 e 1300°C (E2), não foram calculadas as densidades, uma vez que as amostras não mantiveram suas integridades e apresentaram deformações devido às temperaturas empregadas. Desta forma, não foram realizadas maiores estudos nos mesmos.

2.3. Preparação Metalográfica

Foi realizada preparação metalográfica e polimento posterior com Al_2O_3 (alumina) de 1 micrometro. Da E2 foram selecionadas as amostras sinterizadas a 1250°C para maiores estudos, por apresentarem os valores de densidade aparentes mais próximos de 100% (entre 88 e 90%).

As amostras foram observadas ao microscópio ótico em aumentos de 4, 10 e 20 vezes de aumento, para análise da porosidade e da sinterização. Para as amostras da E1, foi utilizada MEV para avaliar a sinterização das mesmas.

2.4. Microdureza Vickers

Foram realizadas 8 medições de microdureza Vickers na E1 com carga de 25g ($\text{HV}_{0,025}$), em regiões homogêneas das amostras, para não privilegiar carbetto ou matriz e excluiu-se dois valores discrepantes por amostra. Na E2 realizou-se 5 medições e foi utilizada carga de 1 kg (HV_1) de forma que a área da impressão fosse maior do que uma partícula, com o objetivo de aferir a dureza aparente do material, sem privilegiar desta forma a matriz ou o carbetto. Em ambas as etapas buscaram-se áreas livres de poros na superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Densidades

Na E1, com Acrawax os valores de densidades à verde variam de 71,6% a 74,9%, conforme se aumenta a proporção de Ni e a granulometria do carbetto. As amostras sinterizadas apresentaram queda nas densidades, com valores entre 69,5% e 71,5%, sem uma relação entre quantidade de Ni ou granulometria.

Para a E2, na qual não foi utilizado Acrawax, nota-se comportamento inverso quanto à contração ou expansão dos corpos de prova após a sinterização. Para a temperatura final de 1200°C a densidade aparente ficou entre 77,6% e 80,1%, o que resulta em um aumento de 10% aproximadamente na densificação. Na temperatura de 1250°C as densidades aparentes ficaram próximas de 90%, variando entre 88,3% para 12% Ni e 89,3% sem Ni, conforme apresentado na Figura 1).

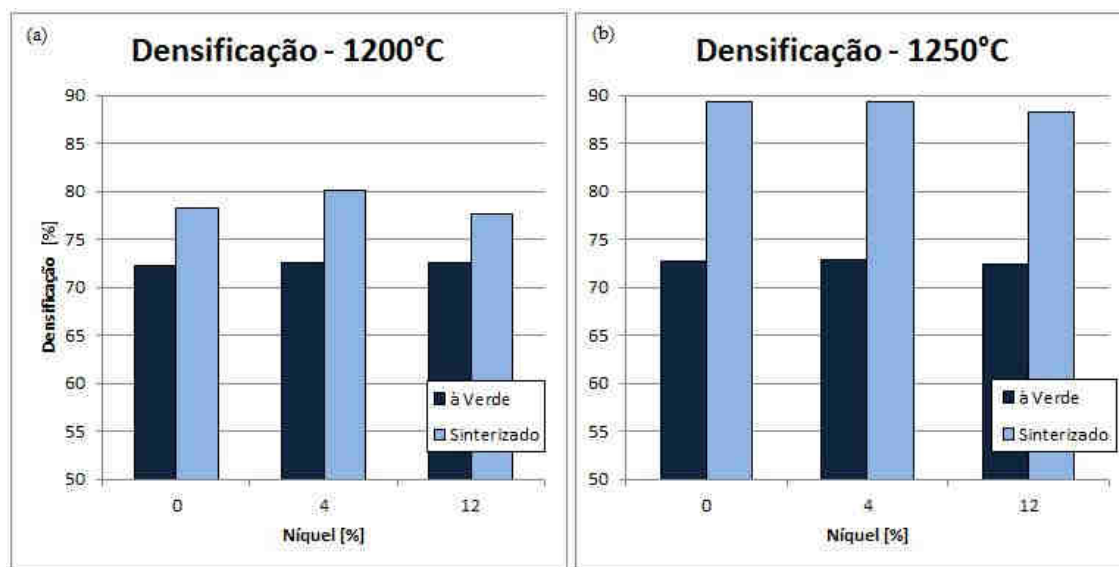


Figura 1. Densidades à verde e aparente para as amostras da etapa 2 sinterizadas por 30 min a (a) 1200°C e (b) 1250°C (O autor).

Os resultados obtidos a 1250°C sugerem a formação de fase líquida durante a sinterização, uma vez que tal processo é utilizado para a fabricação do metal duro (WC), com isenção das porosidades criadas durante a compactação. Objetiva-se maximizar a densidade aparente do material formado, uma vez que as porosidades interferem negativamente nas propriedades mecânicas e em ensaios de desgaste.

3.2. Microestrutura

Na Figura 2) são apresentadas imagens de amostras da E1, para 10 e 20 vezes de aumento. É possível observar a homogeneidade das regiões claras e escuras, sem a presença de aglomerados de apenas uma fase, o que denota boa mistura entre os pós. Nota-se, como esperado pelos valores de densidade, grande quantidade de poros, que são as regiões circulares pretas. Não é possível observar, a partir destas imagens, a presença de carbonetos e distingui-los da matriz. Na Figura 2) (a) observa-se uma região escura de contorno entre partículas diferentes que indica falta de ligação entre estas, o que remete à ausência de sinterização e diminui a densidade da amostra.

A Figura 3) mostra micrografias de amostras da E2 com 0 e 4% Ni, para a temperatura final de 1250°C. Destaca-se a grande quantidade de poros presentes em ambas as amostras, e as dimensões destes, embora a E2 tenha apresentado maior densificação (próximo de 90%). Nota-se que há homogeneidade na mistura dos pós, sem aglomerados, especialmente na Figura 3) (b), a qual contém Ni. Observam-se ainda regiões contínuas que demonstram a sinterização efetiva das partículas, sem isolamento das mesmas.

A Figura 4) mostra microestrutura da amostra da E2 com 12% de Ni. Destacam-se poros conectados, não observados nas demais condições. Esta também apresenta grande porosidade e homogeneidade das partículas.

São apresentadas imagens obtidas por MEV para a E1 na Figura 5) pelos métodos (a) elétrons secundários - SE ("secondary electrons") que mostra o relevo da superfície da amostra; e (b) elétrons retroespalhados - BSE ("backscattering electron"), o qual é dado pela alteração do contraste da imagem resultante e representa a variação do número atômico dos elementos contidos no material estudado (Dedavid et al., 2007).

A partir da Figura 5) (a) observam-se regiões planas com contornos, que podem ser vazios, e outras áreas com superfície irregular. Tais contornos ficam evidentes também nas MO e são espaços vazios, onde não houve interação entre partículas adjacentes de forma a possibilitar a sinterização entre as mesmas. Fica evidente que os baixos valores de

densificação da E1 são resultado deste fenômeno, uma vez que há relativamente poucos poros nas superfícies analisadas.

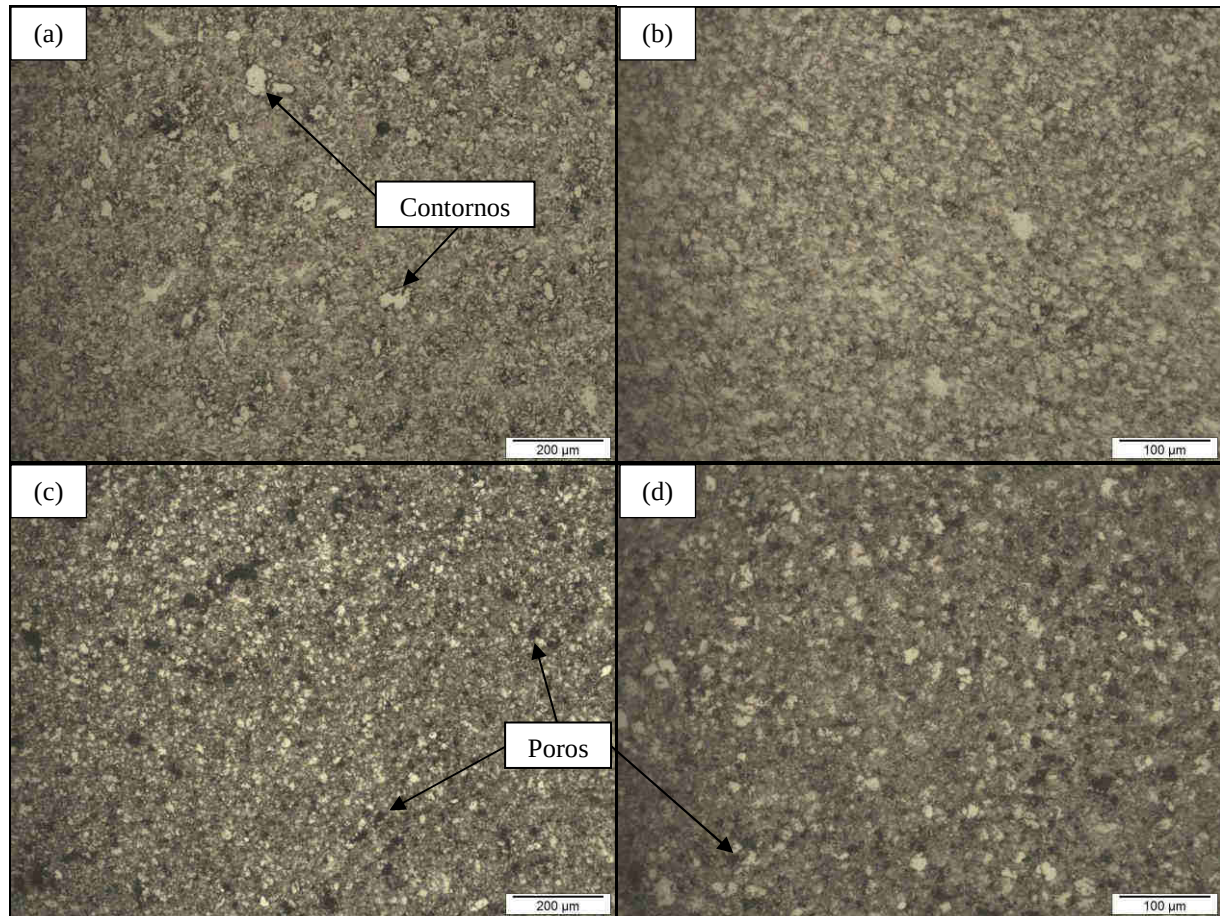


Figura 2. Micrografias das amostras sinterizadas na E1 com (a) granulometria < 53 µm, 50% Ni, aumento 10x; (b) granulometria < 25 µm, 50% Ni, 20x; (c) granulometria < 25 µm, 25% Ni, 10x; (d) granulometria < 25 µm, 12% Ni, 20x (O autor).

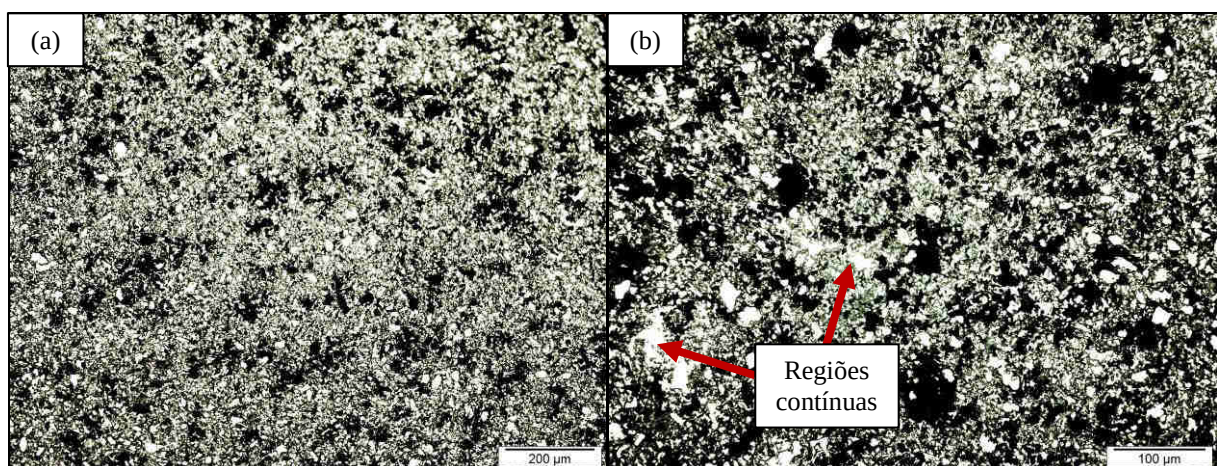


Figura 3. Micrografia das amostras sinterizadas na E2 com granulometria < 25 µm e (a) 0% Ni, aumento 10x; (b) 4% Ni, aumento 20x (O autor).

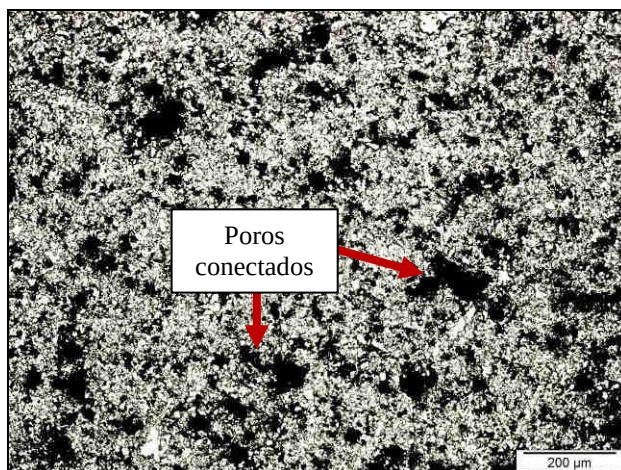


Figura 4. Micrografia de amostra sinterizada na E2 com granulometria < 25 µm, 12% Ni e aumento 10x (O autor).

Na Figura 5) (b) é possível visualizar regiões claras, que são os carbeto, além das fronteiras escuras existentes entre as partículas que não sinterizaram completamente. A proporção de carbeto encontrada é baixa devido à quantidade empregada de Ni, neste caso 50%. As regiões de contorno citadas podem ter sido criadas pela presença da cera utilizada com o objetivo de melhorar a compactação do material, a qual é eliminada durante a sinterização.

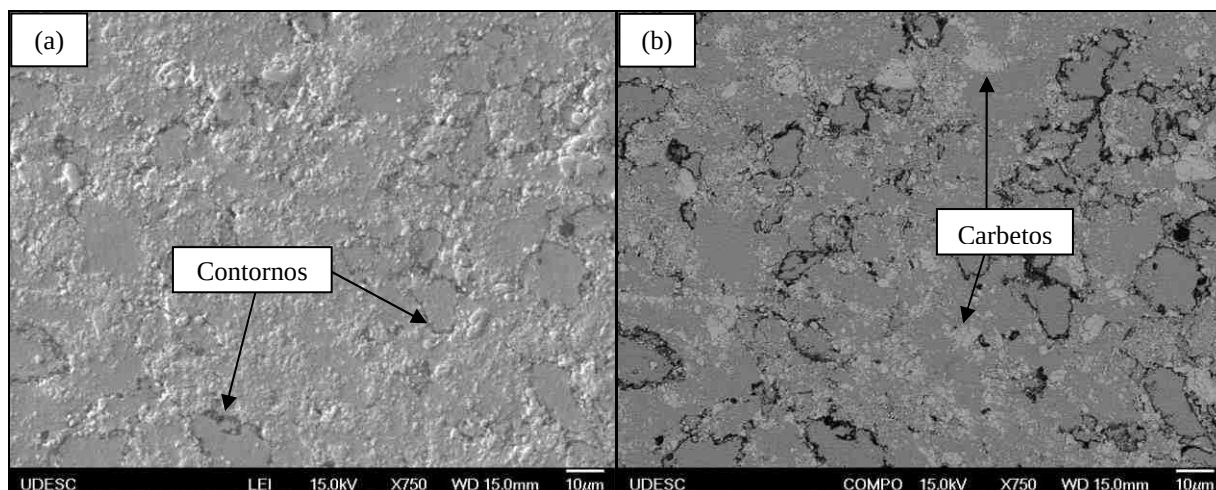


Figura 5. Microestrutura para amostra da E1 com granulometria < 53 µm, 50% Ni e aumento 750x pelo método (a) SE, (b) BSE (O autor).

Observa-se na Figura 6) (a) a presença de contornos próximos a algumas regiões planas que são mais bem visualizados pelo método BSE, bem como porosidade no centro da imagem. Fica evidente na Figura 6) (b) maior presença das regiões claras devido à menor proporção de Ni utilizado na mistura, de apenas 12% neste caso, consequentemente com 88% de FeNbC. Percebe-se menor homogeneidade e distribuição das partículas, quando comparado à amostra com 50% Ni (Figura 5)).

3.3. Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers para a E1 ficaram abaixo de 250 HV para todas as condições. Percebe-se que para as condições com 12% Ni, há a tendência de aumento na dureza, com a ocorrência das maiores médias para esta configuração. Para 25 e 50% Ni as durezas médias não ultrapassaram os 200 HV. Tais valores podem ser resultantes dos altos índices de porosidades obtidas na E1. Fica evidente a partir dos valores da Figura 7) que a utilização de menores proporções de Ni tende a aumentar a dureza aparente do material.

Para as amostras da E2 os resultados foram maiores para as condições com 0 e 4% Ni, acima de 400 HV e atingindo uma média acima de 500 HV para 4% Ni, conforme mostra a Figura 8). Conforme resultados obtidos da E1, a

amostra com 12% Ni obteve dureza média abaixo de 300 HV, fato que sugere tal proporção ser excessiva no que diz respeito à maximização da dureza do material.

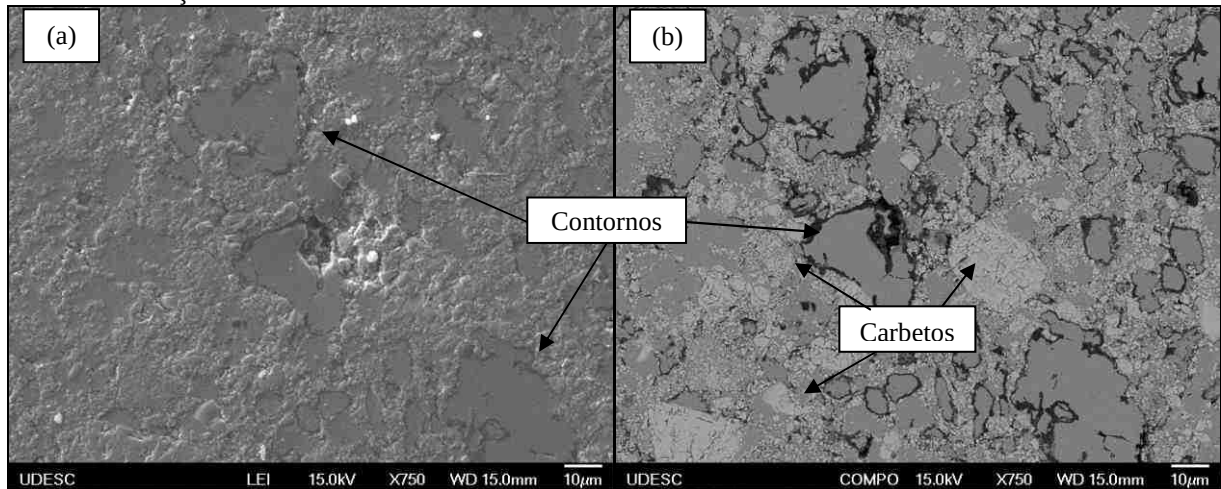


Figura 6. Microestrutura para amostra da E1 com granulometria $< 53 \mu\text{m}$, 12% Ni e aumento 750x pelo método (a) SE, (b) BSE (O autor)

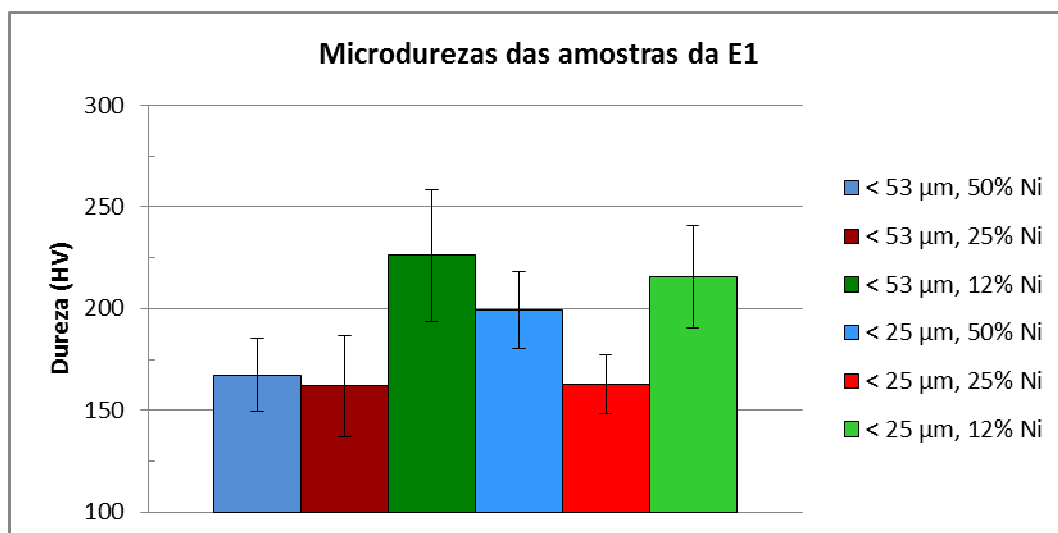


Figura 7. Microdureza Vickers (HV0,025) das amostras da E1 sinterizadas por 1h a 1150°C e adição de Acrawax, com respectivas granulometrias e proporções de Ni; desvios padrões para 6 medições (O autor)

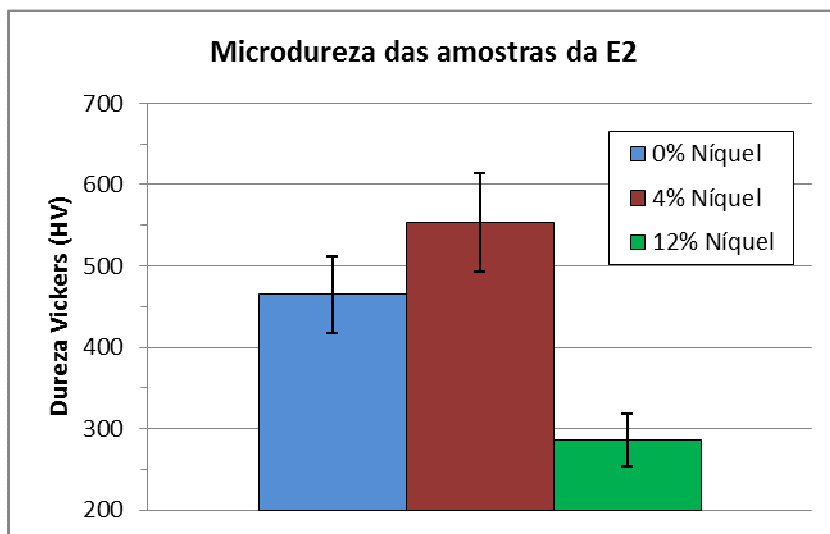


Figura 8. Microdureza Vickers (HV1) das amostras da E2 sinterizadas por 30 minutos a 1250°C sem Acrawax e com respectivas proporções de Ni; desvios padrões para 5 medições (O autor)

4. CONCLUSÕES

Houve a formação de fase líquida na E2 sob a temperatura de 1250°C dados os valores mínimos de porosidades obtidos nesta condição.

A utilização de lubrificante, aplicado com o objetivo de melhorar a compactação do pó e aumentar a densificação do mesmo, apresentou comportamento inverso, com maior porosidade nas amostras que continham tal produto.

Ocorreu a sinterização do material compactado em todas as condições analisadas.

A granulometria do pó de FeNbC exerce pouca ou nenhuma influência nos valores de microdureza para as condições estudadas.

Amostras com proporção menor que 12% Ni apresentam os maiores valores de microdureza

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes pela bolsa de mestrado, à Fapesc pelo apoio financeiro, e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento dos pós de Nb.

6. REFERÊNCIAS

- Antonov, M., Hussainova, I, 2010, "Cermets surface transformation under erosive and abrasive wear", Tribology International.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G., 2007, "Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores", recurso eletrônico, Porto Alegre: EDIPUCRS.
- Franco, E., Costa, C. E. Da, Gordo, E., Tsipas, S. A., 2015, "Cermets based on FeAl – NbC from composite powders : Design of composition and processing", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 48, pp. 324–332.
- Gordo, E., Velasco, F., Anton, N., Torralba, J. M., 2000, "Wear mechanisms in high speed steel reinforced with (NbC)p and (TaC)p MMCs", Wear.
- Huang, S. G.; Li, L.; Biest, O. Van Der; Vleugels, J, 2007, "Influence of WC addition on the microstructure and mechanical properties of NbC-Co cermets", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 430, No. 1-2, pp. 158–164.
- Huang, S. G., Vanmeensel, K., Mohrbacher, H., Woydt, M., Vleugels, J., 2015, "Microstructure and mechanical properties of NbC-matrix hardmetals with secondary carbide addition and different metal binders", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 48, pp. 418–426, Elsevier Ltd.
- Huang, S. G., Vleugels, J., Mohrbacher, H., Woydt, M., 2016, "Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder", Metal Powder Report, Vol. 71, No. 5, pp. 359–355, Elsevier Ltd.
- Merriman, D., 2013, "Tungsten Supply - Where does the future lie?", Mining Journal, Disponível em: <<http://www.mining-journal.com/reports/tungsten-keeping-up-with-demand>>.
- Woydt, M., Mohrbacher, H., 2013, "Friction and wear of binder-less niobium carbide", Wear, Vol. 306, No. 1-2, pp. 126–130.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CERMETS DEVELOPMENT BASED ON NbC AND Ni

Fernando Rodrigues Demboski, fernandodemboski@gmail.com¹

Ivandro Bonetti, ivandro@ifsc.edu.br²

César Edil da Costa, cesar.edil@udesc.br¹

Júlio César Giubilei Milan, julio.milan@udesc.br¹

¹Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Centro de Ciências Tecnológicas – CCT / Paulo Malschitzki street, s/n – Zona Industrial Norte – Joinville/SC – Brazil

²Instituto Federal de Educação de Santa Catarina - IFSC, Pavão street, 1377 – Costa e Silva – Joinville/SC - Brazil

Abstract: *Cermets are compounds of great interest for machinery tools manufacturing. New compositions have been being studied, being the main compounds those which have niobium carbide as the hard phase. This work aims to study the NbC-Ni cermet, having as important variables the sintering conditions, NbC particle size variation, as well the nickel proportions, from 0 to 50%. These materials were characterized as mechanical properties through micro hardness test, resulting in better properties for minimum Ni quantities. The micro structural analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, allowing observing the used powders morphology and homogeneity, the Ni-NbC interaction and the samples sintering. There was the liquid phase occurrence and high densification index.*

Keywords: *Cermet, Niobium Carbide, Nickel, Powder Metallurgy.*