

ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DO NIOBIO ATIVADO COM PALADIO E NIQUEL.

J. FREIRE, M. FILGUEIRA, U. U. GOMES

UFRN - DFTE - GRUPO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO PÓ
CX. POSTAL 1641 - LAGOA NOVA - UFRN - NATAL/RN - 59072 970

RESUMO

A sinterização ativada de metais abriu a possibilidade de obtenção de peças com maior densificação, sensível redução da temperatura e do tempo de sinterização. As técnicas de sinterização ativada têm sido pesquisadas nos últimos anos, visando o domínio das relações entre as variáveis do processo, no sentido de melhorar as propriedades mecânicas das peças sinterizadas, além do grande interesse científico para o entendimento fundamental do processo.

O presente trabalho apresenta um estudo da sinterização ativada do Nb, dopado com Pd e Ni. As amostras foram sinterizadas em forno resistivo a vácuo (10^{-6} mm Hg), e os dados são analisados em função da quantidade de dopante (0,1 - 1,0 p%), temperaturas (900 - 1700°C) e tempos (60 - 120 min.) de sinterização, como também medidas de contração linear, microdureza, e análise microestrutural do sinterizado.

1- INTRODUÇÃO

O processo de sinterização ativada resulta de uma ou mais mudanças nas propriedades fundamentais do material, acompanhando um tratamento especial. Os efeitos mais fortes estão associados com as mudanças das propriedades superficiais, modificação da estrutura do contorno de grão, ou a promoção de um mecanismo de transporte de massa [1].

Em se tratando da sinterização ativada de metais refratários, adições de pequenas quantidades de ativadores na superfície do metal pode aumentar a sinterização significativamente, à temperaturas mais baixas que as usuais para estes metais.

A ação dos dopantes permite melhores efeitos sinterizantes, promovendo um curto-circuito no caminho da difusão e rápido transporte de massa no contato interpartícula à certa temperatura de sinterização. De fato, a meta é modificar o ciclo de sinterização do material não dopado, visando a obtenção de uma sinterização mais rápida, maiores densificações, melhores propriedades físicas e mecânicas em temperaturas mais baixas. Os resultados da sinterização

mostram duas regiões de interesse, de acordo com a evolução dos estudos do aspecto estrutural, a nível macroscópico ou microscópico. As interpretações dos resultados da sinterização ativada são heterogêneas e apresentam uma natureza empírica. Em geral, no estudo do papel do ativador, segue-se três caminhos: SOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO, FLUXO DE VACÂNCIAS e MODELO DE CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA [1,2,3,4]. No caso do modelo solução-precipitação, o requisito básico está na natureza polar da solubilidade do metal base/aditivo. Recentemente, Amato [4] propôs um mecanismo, no qual a ativação é feita via orientação do fluxo de vacâncias, resultado do efeito Frenkel-Kirkendal. No caso da interpretação pelo modelo da estabilização da estrutura eletrônica do metal refratário causado pela presença de aditivos, argumentou-se [1,2,3] que se os subníveis do sistema metálico estiverem parcialmente preenchidos (camada "d" de elétrons), a estabilidade é melhorada, via aumento de número de configurações d^5 e d^{10} . Os estudos são baseados na suposição de que a concentração de elétrons nestas camadas controla a energia de ligação e, então controla a taxa de difusão.

O presente trabalho objetiva estudar o efeito dos aditivos Ni e Pd nas concentrações variando entre (0.10 - 1.0%p) na sinterização do Níobio nas faixas de temperatura de 900 - 1700°C.

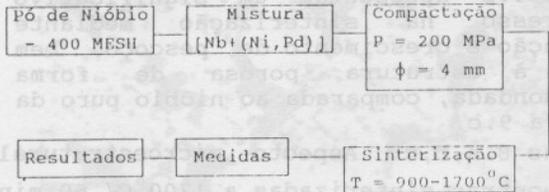
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho está esquematizado na figura 1. Foi utilizado pó de nióbio produzido no centro de materiais refratários - CEMAR/FTI, Lorena (SP). São mostradas na tabela 1 as características deste pó. Os aditivos metálicos usados neste estudo foram cloretos de Pd e Ni, os quais são derivados de sais solúveis. Utilizou-se os diagramas de fase dos sistemas NbPd e NbNi, para que, através dos critérios de solubilidade, fossem determinados as quantidades de aditivos a serem misturadas ao pó de Nb. Após a mistura, a massa do Nb + $NiCl_2$ é imersa em água e a de Nb + $PdCl_2$ em acetoneitrila, cujos produtos são pastas

Tabela 1- Características do pó de Nióbio

Teste de peneira: - 400 MESH
Fisher: 11,22 μm
Área específica: 0,67 m^2/g
Densidade aparente: 4,0 g/cm^3
Densidade teórica: 8,5 g/cm^3

Figura 1- Fluxograma do procedimento experimental



semi-fluidas, as quais são secadas em estufa a 95°C/72h. Em seguida, o material foi triturado em almofariz, com objetivo de uma maior homogeneização da mistura. A redução foi promovida em atmosfera de hidrogênio a 800°C/1h. O pó resultante é tratado de modo a obter-se uma distribuição uniforme da mistura. As amostras foram prensadas em matriz cilíndrica de aço, com diâmetro de 4 mm e compactadas em prensa hidráulica a 200 MPa, com alturas finais entre 3,2 e 3,5 mm.

A sinterização das amostras à vácuo foi realizada em forno resistivo, à temperaturas de 900 - 1700°C durante 60 e 120 minutos. As medidas de contração linear foram realizadas antes e depois da sinterização com micrômetro. As medidas de temperaturas de sinterização foram realizadas através de pirômetro ótico.

3 - RESULTADOS

As figuras 2 e 3 mostram os resultados da contração linear em função do percentual de dopante para as amostras dopadas (NbNi e NbPd), bem como para a amostra padrão (Nb), as quais foram sinterizadas a 1100 e 1300°C por 60 minutos. Observa-se que baixos percentuais de dopagem de Ni e altos de Pd apresentam maiores efeitos no processo de sinterização.

A figura 4 mostra os resultados da contração linear em função da temperatura de sinterização das amostras dopadas com 0,25p%(Ni,Pd). Observa-se que as amostras dopadas com Ni(NbNi) apresentam melhores resultados que as amostras padrão(Nb), enquanto que as amostras dopadas com Pd(NbPd) apresentam resultados significativos apenas à temperaturas acima de 1500°C.

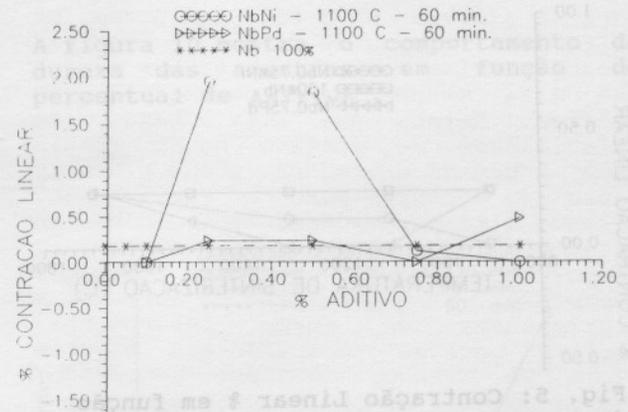


Fig. 2: Contração linear % em função do teor de aditivo % - 1100°C/ 60 min.

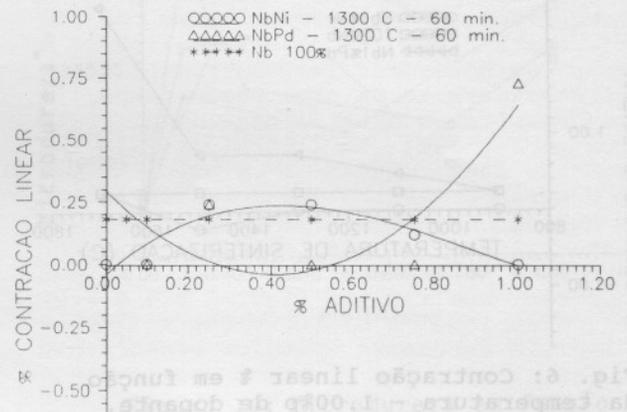


Fig. 3: Contração Linear% em função do teor de aditivo % - 1300°C/ 60 min.

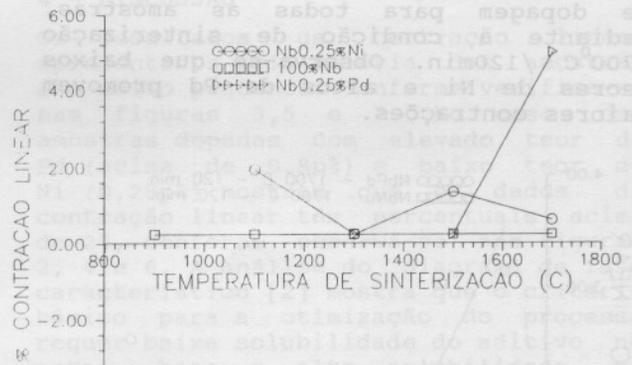


Fig. 4: Contração linear % em função da temperatura - 0,25p% de dopante.

As figuras 5 e 6 apresentam os resultados da contração linear em função das temperaturas de sinterização para as amostras dopadas com 0,75 e 1,0p%(Ni,Pd), respectivamente, durante 60 min. As amostras padrão apresentam maior densificação, entretanto, para temperaturas acima de 1500°C o Pd apresentou melhores resultados.

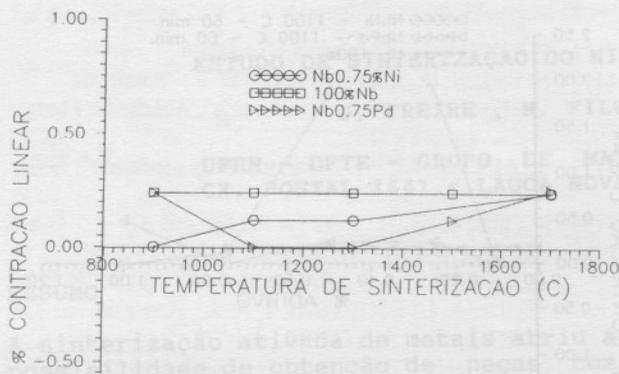


Fig. 5: Contração Linear % em função da temperatura - 0.75%p de dopante.

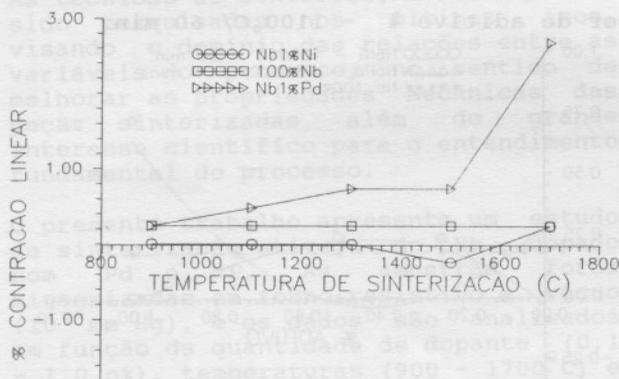


Fig. 6: Contração linear % em função da temperatura - 1.00%p de dopante.

A figura 7 mostra os resultados da contração linear em função do percentual de dopagem para todas as amostras, mediante a condição de sinterização 1700°C /120min. Observa-se que baixos teores de Ni e altos de Pd promovem maiores contrações.

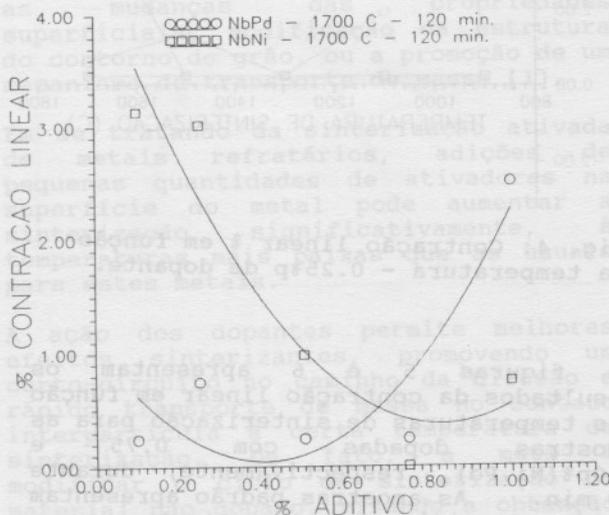


Fig. 7: Contração Linear % em função do teor de aditivo % - 1700°C/120 min.

As figuras 8.a, 8.b e 8.c mostram as micrografias das amostras Nb1,0p%Pd, Nb1,0p%Ni e Nb, sinterizadas a 1700°C/60 min. Observa-se o surgimento de alguns precipitados de dopante na superfície e nos contornos de grão. As figuras 9.a, 9.b e 9.c apresentam as micrografias das amostras Nb0,75p%Pd, Nb0,10p%Ni e Nb, sinterizadas a 1700°C/120 min. As amostras das figuras 9.a e 9.b apresentam um significativo progresso na sinterização mediante formação e crescimento de pescoço, bem como à estrutura porosa de forma arredondada, comparada ao nióbio puro da figura 9.c.

Figuras 8.a,b,c Aspecto microestrutural das amostras sinterizadas a 1700°C/ 60 min (400X).



Fig.8.a - Nb+1,0p%Pd

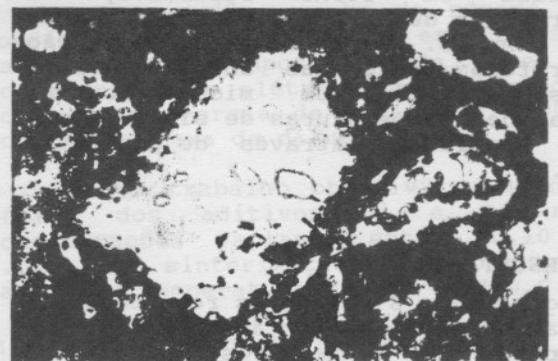


Fig.8.b - Nb+1,0p%Ni

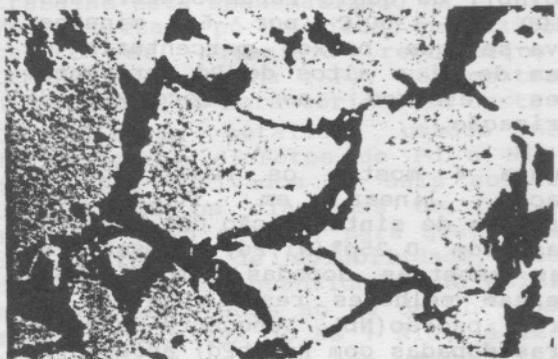


Fig.8.c - Nb puro

Figuras 9.a,b,c Aspecto microestrutural das amostras sinterizadas a 1700°C/120 min (400X).

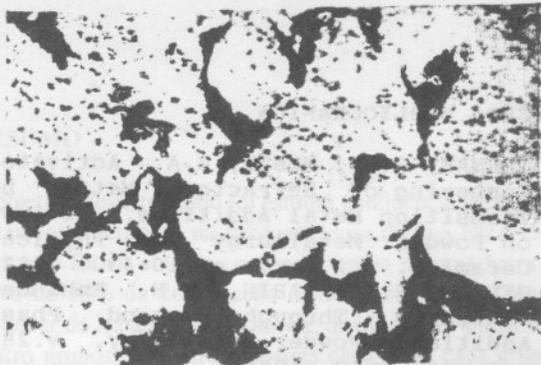


Fig.9.a - Nb+0,75p%Pd



Fig.9.b - Nb+0,10p%Ni

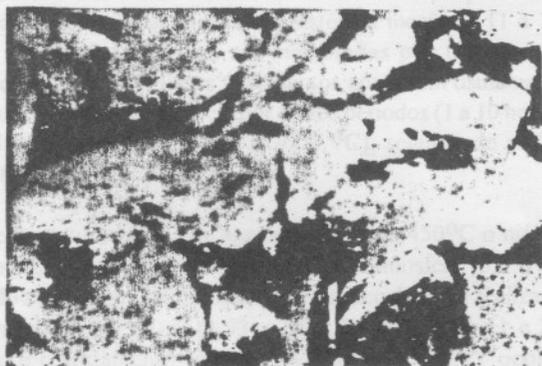


Fig.9.c - Nb puro

A figura 10 mostra o comportamento da dureza das amostras em função do percentual de Aditivo.

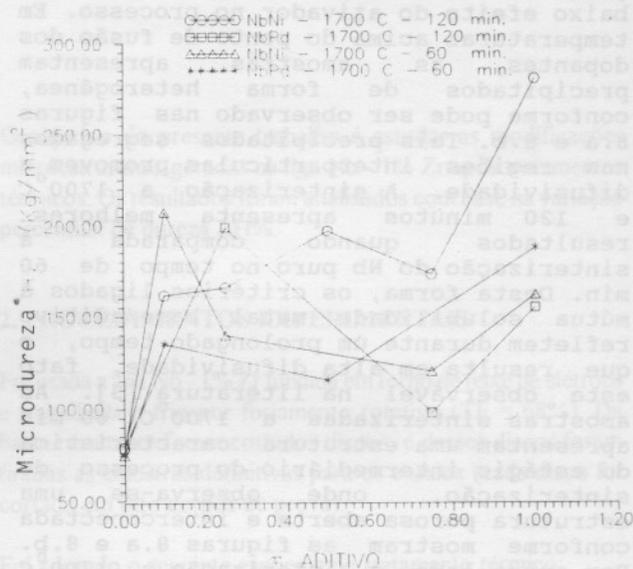


Figura 10: Microdureza em função do teor de Aditivo %

4 - DISCUSSÃO

Os resultados de contração linear apresentados pela maioria das amostras são muito pequenos, conforme verifica-se nas figuras 3,5 e 7. No caso das amostras dopadas com elevado teor de Pd (acima de 0,8p%) e baixo teor de Ni (0,25p%) mostram que os dados de contração linear têm percentuais acima de 2%, conforme observa-se nas figuras 2, 4 e 6. A análise do diagrama de fase característico [2] mostra que o critério básico para a otimização do processo requer baixa solubilidade do aditivo no metal base e alta solubilidade no aditivo. Este diagrama de fase apresenta uma inclinação negativa das linhas solidus e liquidus, e uma diferença entre os pontos de fusão dos elementos do sistema. No caso do sistema NbNi, as características do diagrama [5] confirmam os critérios propostos acima. Entretanto, no aspecto da solubilidade, apenas a 1282°C ocorre uma máxima solubilidade do Nb no Ni, e uma baixa solubilidade do Ni no Nb. Acima de 1455°C surge uma fase líquida, a qual provoca um inchaço, e com isso diminui o efeito do ativador para o caso de altos teores de dopante.

Para o sistema NbPd [5], nem todos os critérios propostos pelo diagrama característico satisfazem, embora ocorra uma alta solubilidade do Nb (33%) no aditivo. Existe uma alta taxa de solubilidade do aditivo no Nb (28%), onde a camada segregada proporciona um fluxo do dopante para o metal base, gerando alta porosidade, implicando em baixo efeito do ativador no processo. Em temperaturas acima do ponto de fusão dos dopantes, as amostras apresentam precipitados de forma heterogênea, conforme pode ser observado nas figuras 8.a e 8.b. Tais precipitados segregados nas regiões interpartículas promovem a difusividade. A sinterização a 1700°C e 120 minutos apresenta melhores resultados quando comparada à sinterização do Nb puro no tempo de 60 min. Desta forma, os critérios ligados à mútua solubilidade metal base/aditivo refletem durante um prolongado tempo, o que resulta em alta difusividade, fato este observável na literatura [3]. As amostras sinterizadas a 1700°C/60 min apresentam uma estrutura característica do estágio intermediário do processo de sinterização, onde observa-se uma estrutura porosa aberta e interconectada conforme mostram as figuras 8.a e 8.b. Por outro lado, a sinterização a 1700°C e 120 min apresenta um maior crescimento de grãos com forma de poros arredondados e alguns deles isolados no interior dos grãos, como mostram as figuras 9.a e 9.c

5 - CONCLUSÕES

Os resultados da sinterização a 1700°C/60 min apresentam baixo efeito dos ativadores. No caso da sinterização a 1700°C/120 min, valores discretos relacionados a altos teores de Pd e baixos de Ni são observados nas medições de contração linear e análise microestrutural, comparados aos obtidos com as amostras padrão (Nb). A estrutura das amostras a 1700°C/60 min apresenta características de um estágio intermediário de sinterização, que só evoluíram para altas isotermais (1700°C/120min) com alto teor de Pd e baixo de Ni, onde as amostras apresentam uma estrutura de poros isolados, característica dos estágios intermediário/final de sinterização, conforme mostram as figuras 9.a e 9.b.

A influência relativamente baixa dos aditivos na sinterização do Nb pode ser explicada pelas características dos sistemas binários metal base/aditivo, com relação aos seus diagramas de fase, onde observa-se solubilidades aproximadamente iguais do Nb no aditivo e do aditivo no Nb. Esses resultados são consistentes com os encontrados na literatura [6,7], onde se constata baixa ativação no Nb, nas condições de sinterização estabelecidas.

AGRADECIMENTOS

Ao estudante de Doutorado José Nilson França de Holanda pela sua contribuição na realização deste trabalho.
Ao CEMAR-Lorena-SP pelo apoio técnico.

REVISAO BIBLIOGRAFICA

- [1] GERMAN, R.M.; MUNIR, Z.A. Activated Sintering of Refractory Metals by Transition Metal Additions. Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics. v.2. n.1. pp.10-43. 1982.
- [2] GERMAN, R.M.; RABIN, B.H. Enhanced Sintering Through Second Phase Additions. Powder Metallurgy. v.28. n.1. pp. 7-12. 1985
- [3] SRIKRISHANAN, V.; FICALORA, P.J. Diffusion in Transition Metals and Alloys. Metallurgical Transactions. v.6A. pp. 2095-2102. 1975.
- [4] AMATO, I. On the Mechanism of Activated Sintering of Tungsten Powders. Materials Science and Engineering. n.10. pp.15-23. 1972.
- [5] P. NASH and A.NASH, Bull. Alloy Phase Diagrams, 7(2), pp. 1682 and 1686, 1986.
- [6] SAMSONOV, G.V.; YAKOVLEV, V.I. Effects of the Iron Group Metals upon the Sintering of Niobium. Poroshkovaya Metallurgiya. v.150. n.6. pp.54-58. 1975.
- [7] SAMSONOV, G.V.; YAKOVLEV, V.I. The Influence of Iron Group Additives on the Niobium Sintering. Science of Sintering. v.8. n.2. pp.117-128.