

SÍNTESE DE LIGAS NICRALC POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Silva, A.K.* (1); Pereira, J.I. (2); Vurobi Jr, S. (3); Cintho, O.M. (4)

*Autor para correspondência: alissonkws@gmail.com

Campus de Uvaranas - Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84.030-900 -
Ponta Grossa - Paraná - Brasil

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil

RESUMO

O presente trabalho objetiva a síntese de ligas de níquel (NiCrAlC), a qual tem sido proposta como uma alternativa econômica para as ligas de Co da família Stellites, utilizando-se moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico de sinterização do material moído. As ligas NICRALC são constituídas de uma dispersão de carbeto de cromo em uma matriz intermetálica Ni_3Al , que é facilmente sintetizado por moagem de alta energia. A utilização da moagem de alta energia possibilita maior controle do tamanho e distribuição de carbeto na matriz durante a sinterização. Foram investigadas ainda a compactação dos materiais processados por meio de curvas de compressibilidade. Os produtos de moagem foram caracterizados por difração de raios-x, e o produto final por metalografia convencional e microscopia eletrônica de varredura, que possibilitaram a identificação das fases esperadas, porém com carbeto finamente distribuídos, além do ensaio de microdureza, a qual se demonstrou comparável às ligas produzidas por fusão, após tratamento térmico.

Palavras-chave: Ligas NiCrAlC, Moagem de Alta Energia, Carbeto de Cromo.

INTRODUÇÃO

As ligas NiCrAlC são constituídas por uma matriz intermetálica ordenada, composta basicamente pelo composto Ni_3Al , mais conhecida como γ' , na qual são dispersos carbeto duros de cromo⁽¹⁾⁽²⁾. A fase γ' possui uma estrutura cristalina do tipo $L1_2$, que é derivada da estrutura CFC (cúbica de faces centradas). Essa fase possui uma excelente resistência à oxidação e resistência mecânica a altas temperaturas, sendo o Ni_3Al o principal constituinte de reforço das superligas à base de níquel⁽³⁾. Além disso, a tensão de escoamento no Ni_3Al possui uma dependência incomum em relação à temperatura, aumentando com o aumento desta⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾. A adição de cromo, além de proporcionar resistência à oxidação, corrosão, e carburação, melhora a resistência à abrasão, devido à formação de carbeto⁽¹⁾.

A maioria dos estudos referentes à síntese de ligas NiCrAlC concentra-se em sua obtenção por fundição. Isto se deve, sobretudo, à sua composição ser próxima do eutético, donde se segue que ela deve possuir boa fluidez e pequeno intervalo de solidificação ⁽⁴⁾. Moagem de alta energia, *mechanical alloying (MA)*, é uma técnica de processamento no estado sólido e, portanto, fora do equilíbrio, envolvendo a repetitiva soldagem, fratura e re-soldagem de partículas em um moinho de bolas de alta energia, propiciando, destarte, elevado controle sobre a morfologia e distribuição dos microconstituintes de materiais metálicos ⁽⁶⁾. No presente trabalho é objetivada a formação do intervalo Ni₃Al (matriz γ') durante o processo de moagem e, posteriormente, a formação de carbeto de cromo durante a sinterização do material processado. Estudos relacionados com a moagem somente de pós metálicos de Cr e C indicam a formação de carbeto para tempos de moagem superiores a 24h, e em determinadas composições ⁽⁷⁾, não havendo ainda estudos da formação de carbeto durante a moagem das ligas NiCrAlC. Durante a sinterização, átomos de carbono e cromo são associados, tendendo a ser uniformemente e finamente dispersos na matriz supersaturada γ' pelas condições de mistura e cinética proporcionadas pela moagem, propiciando assim melhoria nas propriedades de resistência mecânica e dureza da liga obtida.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas NiCrAlC cujas composições são apresentadas na Tab. I foram elaboradas pela mistura de pós elementares de níquel, cromo, alumínio e grafite, tendo sido processadas em um moinho do tipo vibratório marca SPEX, modelo 8000 Mixer/Mill durante 8 horas, utilizando-se um poder de moagem de 7:1. Os produtos de moagem foram caracterizados por difração de raios-X e MEV.

Tabela I – Composição química das ligas NiCrAlC estudadas (% em peso).

| Liga | Níquel | Cromo | Alumínio | Carbono |
|------------|--------|-------|----------|---------|
| NiCrAlC C1 | 91,33 | 3,95 | 4,50 | 0,23 |
| NiCrAlC C2 | 91,04 | 4,07 | 4,25 | 0,64 |
| NiCrAlC A1 | 81,00 | 11,00 | 7,50 | 0,50 |

Os corpos de prova (pastilhas) para a sinterização foram compactados por prensagem uniaxial em uma máquina universal de ensaios, a qual possibilitou, utilizando-se a nova metodologia semi-automática proposta por Zilnyk, *et al*⁽⁸⁾, a construção de curvas de compressibilidade material moído. A Fig. 1 apresenta uma curva de compressibilidade típica para o material em estudo, relacionando a tensão de compressão aplicada (abscissas) e a densidade média do compacto.

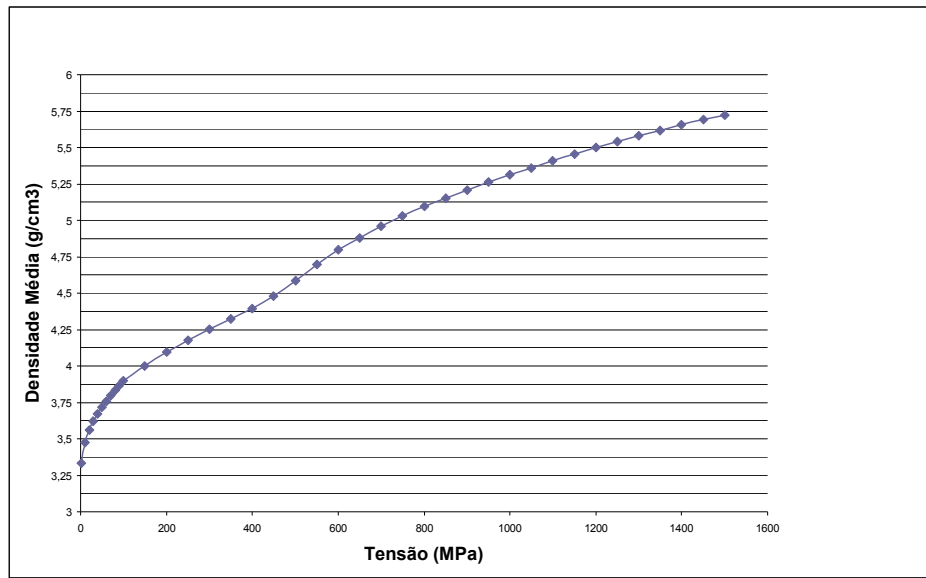


Figura 1: Curva de compressibilidade para a liga NiCrAlC A1.

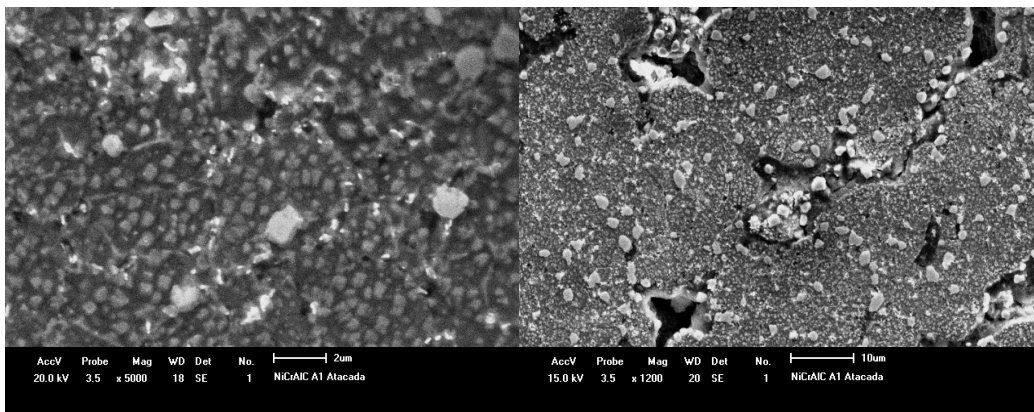
As pastilhas das ligas C1 e C2 foram sinterizadas a 1200°C durante 1 hora em atmosfera de argônio com resfriamento ao forno. O corpo de prova da liga A1 foi sinterizado por 2 horas em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio. O sinterizado foi caracterizado por metalografia convencional, MEV, EDS e microdureza Vickers.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de difratometria de raios x dos pós após a moagem apresentaram picos característicos do composto Ni₃Al em torno dos valores de 43,6°, 50,8° e 74° para 2θ conforme a ficha JCPDS 09-0097, evidenciando a formação deste composto durante a moagem, apresentando-se ainda estes um tanto largos, devido ao processo de amorfização, isto é, elevada introdução de defeitos, que ocorre durante

a moagem. Análises de MEV do material moído apresentaram a morfologia característica de pós de aluminetos de níquel processados por MA.

As imagens de MEV das **figuras 2-a e 2-b** referentes à liga A1, após a sinterização, apresentam a distribuição e morfologia típicas de carbeto na matriz intermetálica, para os materiais estudados. Nota-se que os carbeto estão finamente dispersos, sendo a maioria da ordem de nanômetros, havendo alguns poucos maiores, os quais possuem coloração mais clara, podendo ser tipos de carbeto diferentes.



(a)

(b)

Figura 2: Micrografias em MEV da liga NiCrAlC A1 atacada quimicamente.

A análise de EDS, mostrada na **figura 3**, com base na imagem da **figura 2-b** evidenciou a formação de carbeto de cromo (em verde) pela identificação destas regiões ricas em cromo com os microconstituintes revelados pelo reagente. Como se pode perceber, a matriz é composta de níquel e alumínio, não podendo ser distinguidas por EDS as frações correspondentes as fases γ e γ' . Observou-se ainda a contaminação da amostra com ferro, devido ao impacto das bolas nas paredes do jarro de moagem.

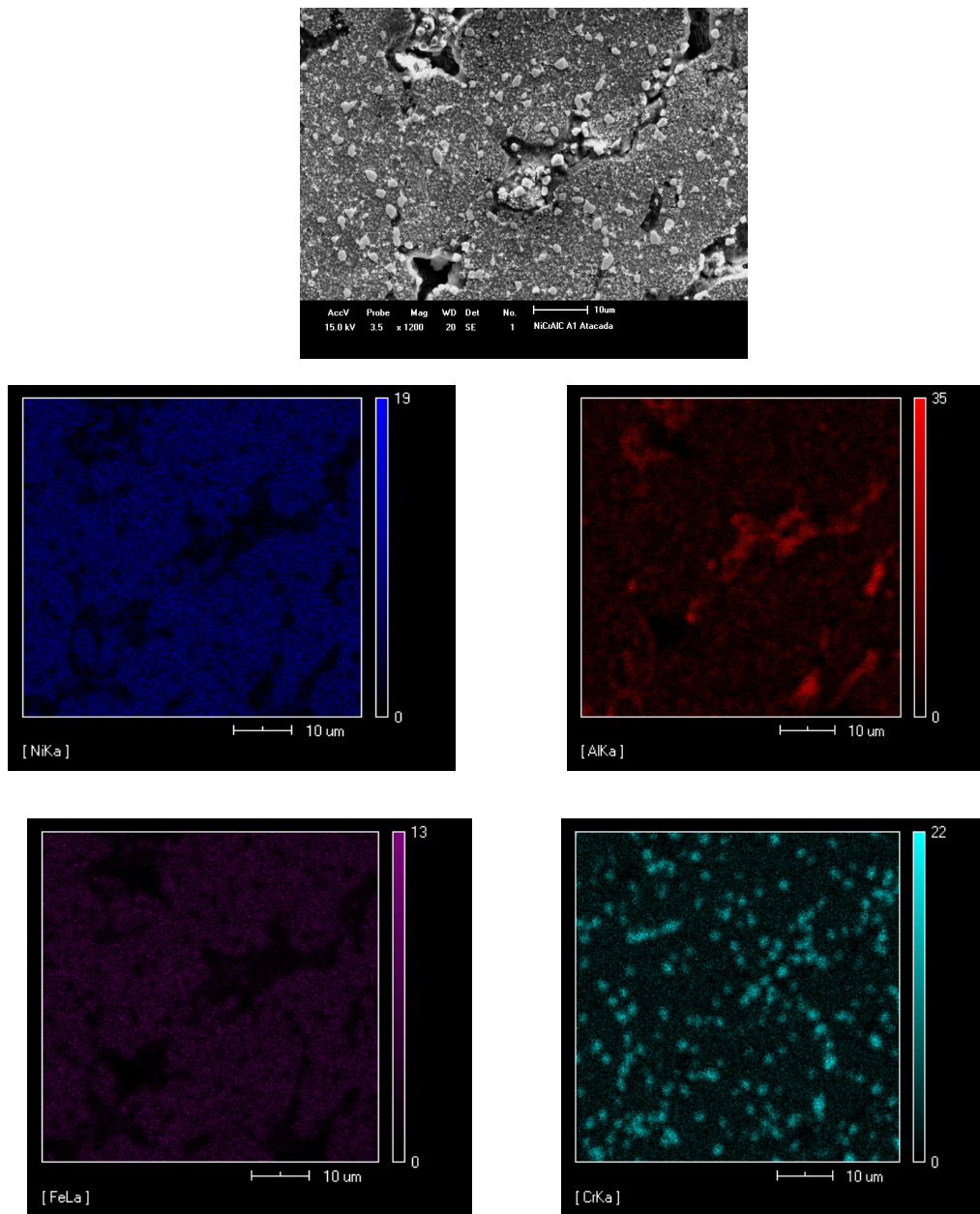


Figura 3: Mapeamento de elementos por EDS da liga NiCrAlC A1 (a) Níquel; (b) Alumínio, (c) Ferro; (d) Cromo (referente à figura 2-b) atacada quimicamente.

Na **figura 3** são apresentadas fotomicrografias das ligas C1 e C2, não atacadas quimicamente, utilizando-se o filtro Nomarski. Estas ligas apresentaram porosidade aparente relativamente elevada, contudo, regiões em que a sinterização se deu de maneira satisfatória como evidenciado pelas imagens. A utilização do filtro

Nomarski, permitindo uma apreciação do relevo da superfície microscópica do material, propiciou aventar a hipótese da presença de carbeto submicrométricos finamente dispersos nestas ligas, a qual foi confirmada pelas análises de MEV.

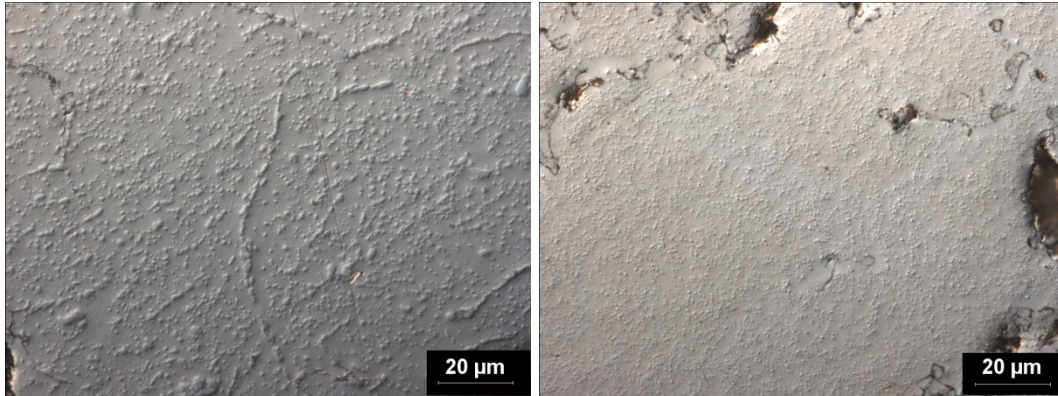


Figura 4: Micrografias ópticas das ligas: (a) NiCrAlC C1; e (b) NiCrAlC C2. Não atacadas quimicamente.

A tabela II apresenta os valores de microdureza, utilizando-se microidentação Vickers, para as ligas C1, C2 e A1. As ligas estudadas apresentaram durezas superiores àquelas produzidas por fusão presentes na literatura⁽⁹⁾.

Tabela II – Microdurezas Vickers para as ligas estudadas.

| | NiCrAlC C1 | NiCrAlC C2 | NiCrAlC A1 |
|------------------|------------|------------|------------|
| Microdureza (HV) | 613 ± 34 | 590 ± 72 | 417 ± 30 |

CONCLUSÕES

No presente estudo, as ligas sinterizadas apresentaram as fases características para o sistema NiCrAlC, porém com uma distribuição uniforme e fina de carbeto, como esperado para ligas processadas por moagem de alta energia. As durezas apresentadas, devido a esta melhor morfologia e distribuição, foram superiores às ligas processadas por fusão.

REFERÊNCIAS

1. FARINA, A.B.; SILVA, W.S.; CAMPOS, F.C.; GOLDENSTEIN, H. “NICRALC – Uma família de ligas fundidas resistentes ao desgaste baseadas no composto Ni₃Al – caracterização por MEV e difração de raios-x”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, 2006. Anais (CD-ROM)
2. GOLDENSTEIN, H., SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N., “Designing a New Family of High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni₃Al IC – Experimental Results and Thermodynamic Modelling”. *Intermetallics*. São Paulo, SP, p. 963-968, 2004.
3. LIU CT, STIEGLER JO. Ordered Intermetallics, 10th ed. Metals handbook, properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials, vol 2. Ohio: ASM International; 1990. P. 913-942.
4. FARINA, A., NUNES, Y., SILVA, W., GOLDENSTEIN, H. “Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C”. 59º Congresso Anual da ABM, Julho de 2004, São Paulo – Brasil. Anais (CD-ROM).
5. MOURISCO, A.; CUNHA, D.B.; GOLDENSTEIN, H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C., “Microstructural characterization of Spray Formed Ni-Al-Cr-C Alloys”, In: PTECH’2001 – Third International Latin American Conference on Powder Technology, 2001, Florianópolis. PTECH’2001 – Third International Latin American Conference on Powder technology. S. Paulo: ABC – Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
6. SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
7. HUANG, H., MCCORMICK, P.G.. “Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying”. *Journal of Alloys Compounds*. Nedlands, Australia, p. 258-262, 1997.
8. ZILNYK, K. D. ; CINTHO, O. M. ; CAPOCCHI, J. D. T. . A New Methodology For Compressibility Curves Construction. In: VII International Latin-American Conference on Powder Technology, 2009, Atibaia. Anais do VII PTECH, 2009.

9. SILVA, W.S.; FERRANDINI, P.; CARAM, R.; GOLDENSTEIN H. Influência dos Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento sobre o Comportamento Mecânico de Ligas Nicralc. In.: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, Brasil, Anais (CD ROM).

SYNTHESIS OF NICRALC ALLOYS BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

The purpose of the present paper is the synthesis of nickel alloys (NiCrAlC), which has been proposed like a economic alternative to the Stellite family Co alloys using mechanical alloying, followed by sintering heat treatment of milled material. The NiCrAlC alloys consist of a chromium carbides dispersion in a Ni₃Al intermetallic matrix, that is easily synthesized by mechanical alloying. The use of mechanical alloying enables higher carbides sizes and distribution control in the matrix during sintering. We are also investigated the compaction of the processed materials by compressibility curves. The milling products were characterized by X-ray diffraction, and the end product was featured by conventional metalography and scanning electronic microscopy (SEM), that enabled the identification of desired phases, beyond microhardness test, which has been shown comparable to alloys manufactured by fusion after heat treating.

Key-words: NiCrAlC alloys; Mechanical Alloying; chromium carbides