

ESTUDO DO EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DE NBC NA SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO SISTEMA NBC-NI VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL*

Luara da Costa Morais¹
Flavio Beneduce²
Rodrigo Magnaboscor³
Tiago Ramos Ribeiro⁴

Resumo

O objetivo do presente trabalho é analisar o efeito do tamanho de partícula de NbC na sinterização em fase líquida do sistema NbC-12%Ni via simulação computacional no software DICTRA[®]. Para isto foi realizada análise da morfologia do pó de NbC utilizado neste estudo por microscopia eletrônica de varredura e foi levantada a distribuição do tamanho de partícula por granulometria a laser. Os resultados obtidos a partir da caracterização mostraram que a amostra de NbC apresenta aglomerados em diferentes faixas de tamanho. Foram determinados 3 diferentes tamanhos de partícula e as proporções que essas partículas se encontram na amostra, a partir da análise da curva granulométrica. A simulação da sinterização em fase líquida a 1420°C, no software DICTRA[®], foi realizada para as 3 dimensões determinadas. A simulação com as partículas de 0,35 µm de raio mostraram a total dissolução do carboneto indicando que o Nb e C presente na fase líquida pode ser oriundo desta dissolução e estes elementos podem reprecipitar em carbonetos maiores que não dissolveram no aquecimento, podendo levar ao crescimento de grão.

Palavras-chave: Metal Duro; Crescimento de Grão; NbC-Ni; DICTRA.

STUDY ON THE EFFECT OF NBC GRAIN SIZE IN THE LIQUID-PHASE SINTERING OF NBC-NI CEMENTED CARBIDE BY COMPUTATIONAL SIMULATION

Abstract

The main purpose for this work is to analyse the effect of NbC grain size in the liquid-phase sintering process by computational simulation in DICTRA[®]. Morphological analysis by SEM and particle size distribution by laser granulometry were performed, and the results showed that there are NbC agglomerates of different sizes. Three different sizes of NbC according to particle size curve analysis. Liquid-phase sintering was simulated at 1420 °C considering a model with NbC and 12v%Ni, and the model with particles with radius of 0,35 µm showed total dissolution of NbC indicating that Nb and C in liquid phase came from carbide dissolution, and they are available to grain growth of the larger carbide particles.

Keywords: Hardmetal; Grain growth; NbC-Ni; Dictra Simulation.

¹ Mestre em Engenharia Mecânica pelo Centro Universitário da FEI, Doutoranda em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Prof. Dr., Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Prof. Titular, Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil.

⁴ Mestre em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador, Lab. Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo – SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O carboneto de tungstênio ligado ao cobalto (WC-Co), denominado metal duro, é amplamente utilizado na produção de ferramentas de corte [1]. A combinação de alta dureza, fornecida pelo carboneto, com a boa tenacidade, fornecida pelo ligante, tornam esses materiais adequados para tal aplicação. A adição de inibidores de crescimento de grãos tais como, TiC, TaC, VC e Mo₂C são frequentemente utilizados a fim de aumentar as propriedades destes materiais pelo refino da microestrutura [2].

Dados na literatura indicam a necessidade de desenvolvimento de sistemas substitutos ao WC-Co, destacando como justificativa a escassez do Co, que o torna um produto de alto custo, e a classificação genotóxica e cancerígena apresentada por este elemento [3]. Estudos destacam o uso do NbC ligado ao níquel (NbC-Ni) como um ótimo substituto ao WC-Co [4-6].

O Metal duro convencional 90WC-10Co apresenta dureza em torno de 1620 HV30 e tenacidade a fratura de 10,2 MPa.m^{1/2} [7]. Huang et al. [8] alcançaram durezas em torno de 1417 HV30 e tenacidade a fratura de 8 MPa.m^{1/2} com diferentes composições NbC-Ni, a partir da sinterização convencional (sem pressão) em fase líquida. Contudo, um forte crescimento de grão foi detectado pelos autores quando somente as fases NbC e Ni são utilizados, e de acordo com dados de Warren [9] o crescimento de grão em metais duros ocorre pela dissolução e reprecipitação. Durante a sinterização em fase líquida, carbonetos menores se dissolvem no líquido rico em Ni e reprecipitam em carbonetos maiores que não dissolveram, levando ao crescimento de grão [8-9].

Com base no exposto, simulações computacionais no software DICTRA® (Diffusion Controlled Transformation) foram realizadas buscando avaliar a influência de carbonetos de diferentes tamanhos na sinterização em fase líquida do NbC-Ni.

2 DESENVOLVIMENTO

A morfologia do pó de NbC utilizado foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando sinais de elétrons secundários (SEI). A distribuição do tamanho de partícula foi determinada por granulometria a laser. A simulação do sistema NbC -12%Ni (% em massa) foi realizada no software DICTRA® utilizando a base de dados termodinâmica TCFE9 e de mobilidade MOBNI4. A dissolução do carboneto e a composição do líquido formado foram estudadas.

Para a simulação computacional um modelo esférico foi implementado, e o NbC foi posicionado no centro da esfera com uma camada de Ni em sua volta. 3 diferentes tamanhos de carbonetos foram simulados, obtidos pela análise da curva granulométrica. A largura de Ni foi calculada a fim de obter um volume com 12% em massa deste elemento. As dimensões das regiões nos três diferentes modelos simulados foram: (1) NbC com raio de 5 µm e Ni com largura de 0,4 µm. (2) NbC com raio de 1 µm e Ni com largura de 1,3 µm. (3) NbC com raio de 0,35 µm e Ni com largura de 1,6 µm. A fase líquida foi colocada como inativa entre o NbC e o Ni. O software calcula o equilíbrio local e determina o momento onde há potencial termodinâmico para formação e posterior crescimento da fase líquida equivalente a 10⁻⁵RT, onde R é a constante dos gases e T a temperatura do

sistema. A sinterização em fase líquida foi simulada a 1420 °C por 40 min com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min a partir da temperatura ambiente.

A temperatura e tempo de formação da fase líquida, dissolução do NbC e os perfis de composição de Nb e C na fase líquida foram determinados pela simulação no DICTRA® analisados e discutidos.

2.1 Resultados e Discussão.

A Figura 1 (a) mostra a microestrutura do pó de carboneto de nióbio utilizado no presente trabalho. Nota-se a presença de aglomerados de diferentes tamanhos, o que pode ser confirmado na distribuição granulométrica apresentada na Figura 1 (b). A amostra foi classificada em 3 regiões e de acordo com análise de cada barra da curva granulométrica foi determinado que cerca de 64% da amostra contém carbonetos com partículas em torno de 10 μm , 24% com aproximadamente 2 μm e 15% com 0,7 μm , de diâmetro.

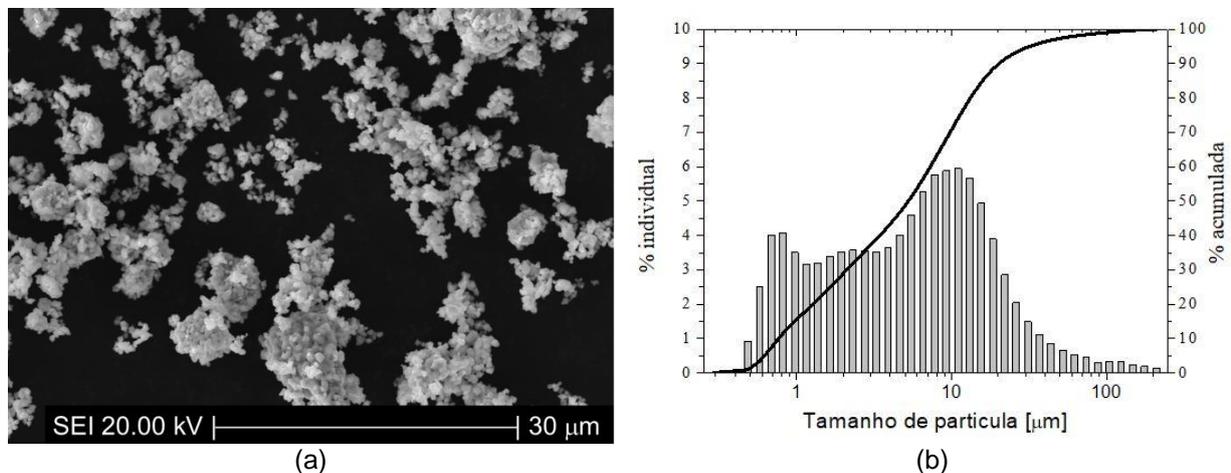


Figura 1 – Morfologia e dimensão das partículas de NbC. (a) imagens de eletrons secundários. (b) curva granulométrica.

A Figura 2 mostra o volume de líquido formado durante as simulações no software DICTRA®. O níquel sólido foi totalmente transformado em fase líquida em todos os modelos simulados. Os modelos com raio de 5 e 1 μm apresentaram a formação da fase líquida em tempos em torno de 4940 segundos (~1260°C), já o modelo com raio de 0,35 μm apresentou um retardo na cinética de formação desta fase, onde somente foi observada em tempos superiores a 5190 segundos (~1322°C).

A Tabela 1 apresenta a composição química do líquido em 8400 segundos de simulação e o volume de NbC dissolvido. Nota-se que a composição do líquido apresenta mais C e Nb para a simulação do modelo com raio inicial de 5 μm , se comparado com a composição do líquido dos outros modelos simulados. Isso ocorre, apesar de haver total dissolução do NbC nos modelos com carbonetos de raios de 1 e 0,35 μm . Dessa forma, o volume de NbC dissolvido é maior no modelo com partículas de 5 μm de raio.

Huang et al. [10] reportou um expressivo crescimento de grão durante a sinterização do NbC-12%Ni, sem a presença de inibidores. Os autores sinterizaram amostras com tamanho de partícula do carbono inicial em torno de 1 a 5 μm e o

produto sinterizado apresentou carbonetos na ordem de 5 a 20 μm , durante a sinterização por 1 hora a 1420 $^{\circ}\text{C}$. Segundo Warren [9] o crescimento de grão em metais duro ocorre pela dissolução de carbonetos menores e reprecipitação em carbonetos maiores. Assim, durante o resfriamento o Nb e C presente na fase líquida oriundo da dissolução dos carbonetos menores podem estar disponíveis para o crescimento dos carbonetos parcialmente dissolvidos no aquecimento, explicando o crescimento de grão reportado na literatura.

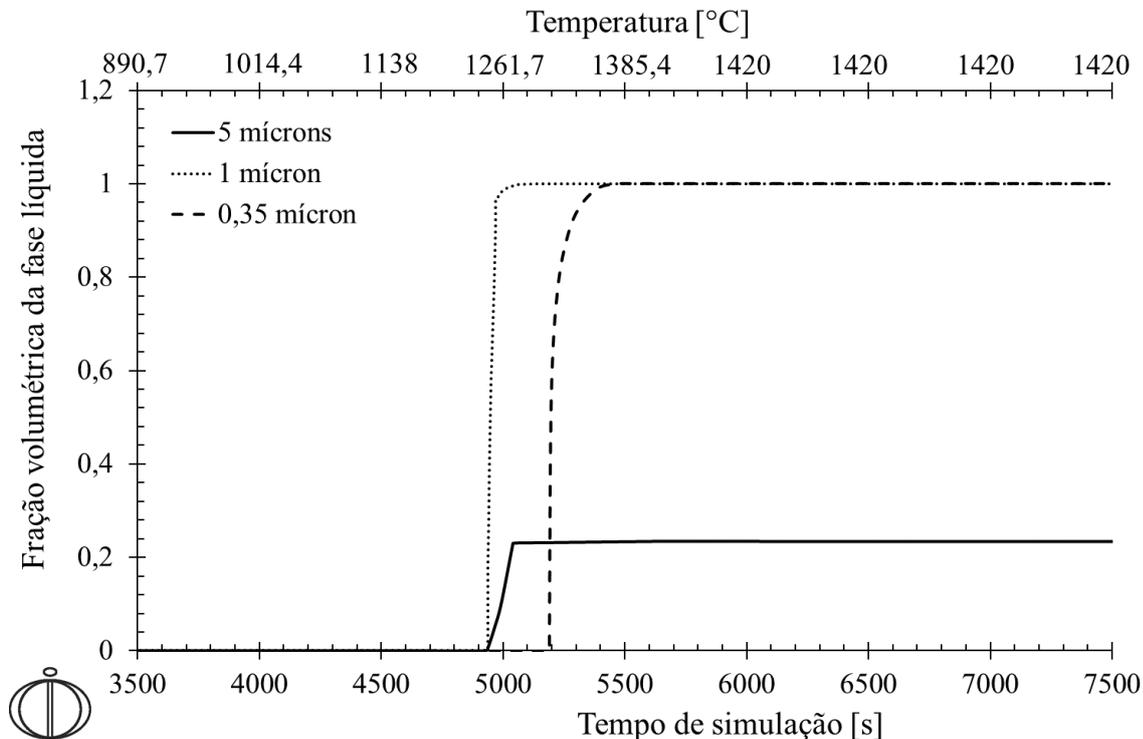


Figura 2– Volume de líquido em função do tempo de simulação no software DICTRA[®] utilizando a base de dados termodinâmica TCFE9 e de mobilidade MOBNI4.

Tabela 1 - Composição da fase líquida em 8400 segundos de simulação no software DICTRA[®].

Modelo	Composição da fase líquida (% em massa)			Vol. NbC dissolvido [μm^3]
	C	Nb	Ni	
1 - 5 μm NbC	2,1	15,3	82,6	18,6
2 - 1 μm NbC	1,6	11,3	87,1	4,2
3 - 0,35 μm NbC	0,6	4,2	95,2	0,18

A largura do NbC em função do tempo de simulação para todos os carbonetos simulados segue apresentada na Figura 3. Nota-se que as partículas com 0,35 e 1 μm de raio foram totalmente consumidas durante o aquecimento, já a partícula maior de 5 μm apresentou raio final de 4,94 μm . Os carbonetos de menor tamanho foram dissolvidos em torno de 3825 segundos (~ 980 $^{\circ}\text{C}$), tempo e temperatura menor ao de formação da fase líquida (Figura 2), desta maneira o carboneto foi dissolvido no ligante, rico em Ni e presente no início da simulação. Já o carboneto de dimensão intermediária (1 μm) foi totalmente dissolvido em torno de 4970 segundos (1267 $^{\circ}\text{C}$), neste tempo a fase líquida já havia sido formada.

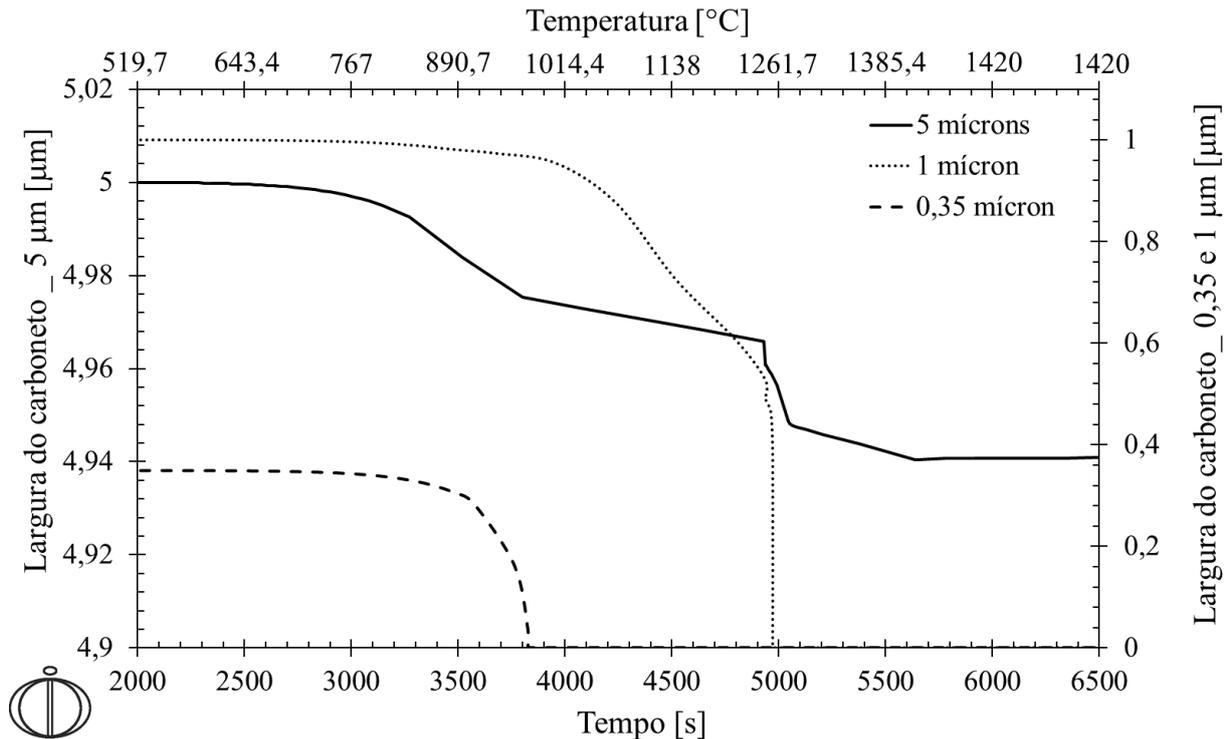
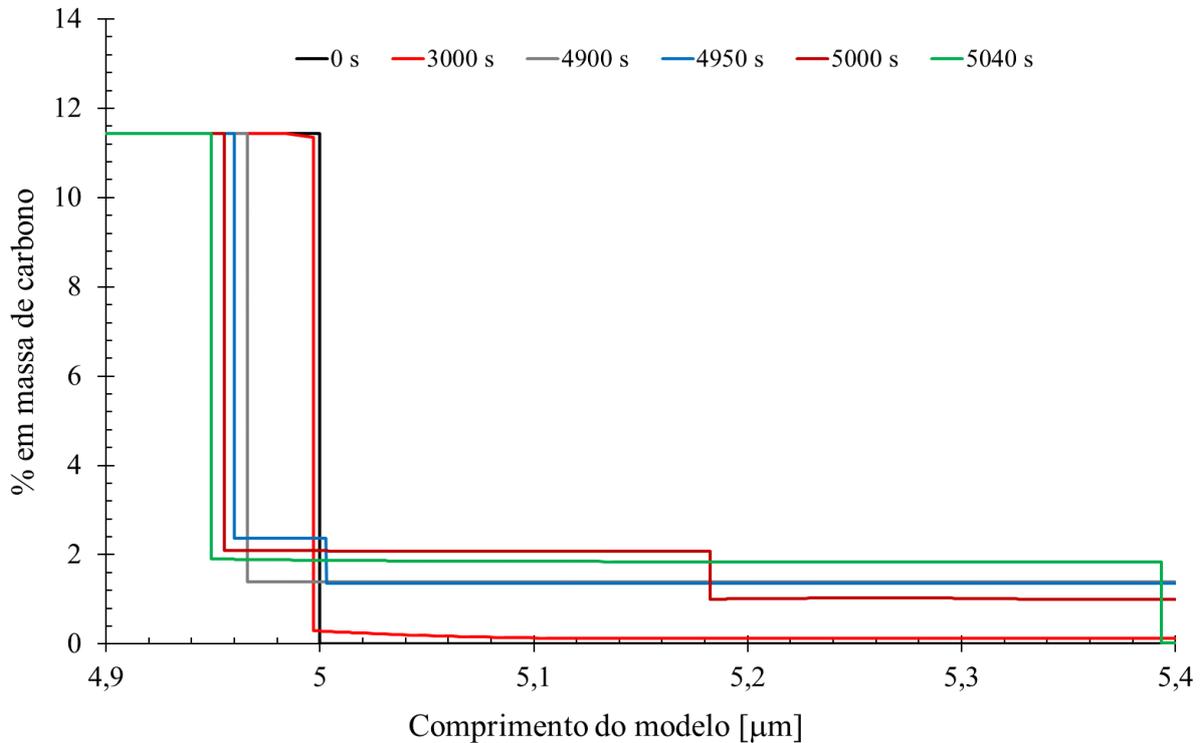


Figura 3 – Largura de NbC em função do tempo de simulação obtido via simulação computacional no software DICTRA® utilizando a base de dados termodinâmica TCFE9 e de mobilidade MOBNI4.

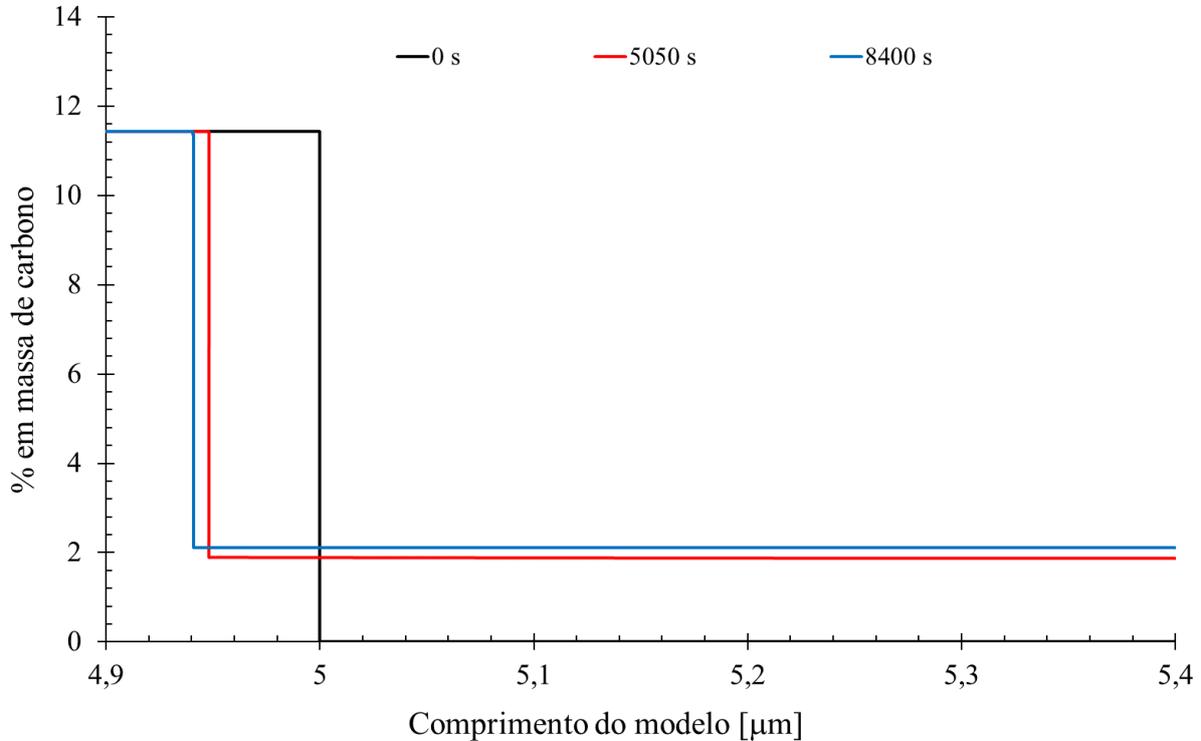
A Figura 4 apresenta o perfil do carbono em função do comprimento do modelo em diferentes tempos para o sistema com tamanho de partícula de 5 μm . Na Figura 4 (a) estão mostrados os dados até 5040 segundos de simulação, a linha preta representa a condição inicial (0 segundos), o patamar a esquerda representa a região carboneto com 11,44 %C, em 5 μm observa-se uma linha vertical que representa a interface NbC/Ni, e acima de 5 μm uma nova linha horizontal está presente em 0% de carbono que representa a região Ni. Em 3000 segundos ($\sim 775^\circ\text{C}$), linha vermelha, nota-se que houve um pequeno deslocamento da interface NbC/Ni para esquerda, indicando uma pequena dissolução do carboneto, além disso nota-se um leve gradiente próximo a interface, de maneira que há queda no teor de carbono no NbC e aumento deste elemento na região Ni. Em 4900 segundos (1250 $^\circ\text{C}$) nota-se que o consumo de carboneto aumentou, já que a posição NbC/Ni se deslocou para esquerda indicando o crescimento da fase níquel. Os gradientes de composição observados em 3000 segundos já não são mais observados neste tempo. Em 4950 segundos ($\sim 1262^\circ\text{C}$), a fase líquida já está presente na simulação, de maneira que da esquerda para direita, a primeira linha vertical representa a interface NbC/líquido e a segunda, a interface líquido/ligante. A medida que o tempo de simulação aumenta, nota-se que a interface NbC/líquido avança mais à esquerda, indicando a dissolução do carboneto, e a interface líquido/Ni avança mais a direita, indicando o consumo do ligante e conseqüente crescimento da fase líquida. Em 5040 segundos ($\sim 1285^\circ\text{C}$), último tempo apresentado na Figura 4 (a), nota-se que a interface carboneto/líquido está na posição 4,945 μm e a interface líquido/níquel em 5,39 μm .

Na Figura 4 (b) apresenta-se os tempos maiores de simulação, o perfil para a condição inicial foi mantido a título de referência. Em 5050 segundos ($\sim 1287^\circ\text{C}$), 10 segundos após o último tempo apresentado na Figura 4(a), nota-se que a fase níquel já foi totalmente consumida, estando presente somente as fases NbC e

líquido. De 5050 para 8400 segundos (tempo final de simulação) nota-se que houve um pequeno consumo de NbC, caracterizado pelo deslocamento da interface NbC/líquido para esquerda, além disso nota-se um pequeno enriquecimento de carbono na fase líquido.



(a)



(b)

Figura 4 – Perfil de carbono em função do comprimento do modelo obtido via simulação computacional no software DICTRA[®] do modelo com raio inicial de 5 μm .

Na Figura 4 também é possível observar que não houve alteração na composição química do NbC, de maneira que o carboneto presente em 8400 segundos ainda apresenta 11,44% C e 88,56% Nb, composição inicial do mesmo. Isto indica que não houve difusão de Ni para o carboneto, comportamento esperado uma vez que o NbC considerado na presente simulação é estequiométrico. Além disso, as ligações químicas presentes são predominantemente de caráter covalente, sendo improvável a difusão substitucional do Ni, cujo raio atômico é 0,125 nm, em comparação ao Nb e C, com raios atômicos de 0,143 e 0,091 nm, respectivamente. A ausência de Ni no carboneto pode ser comprovada na Figura 5.

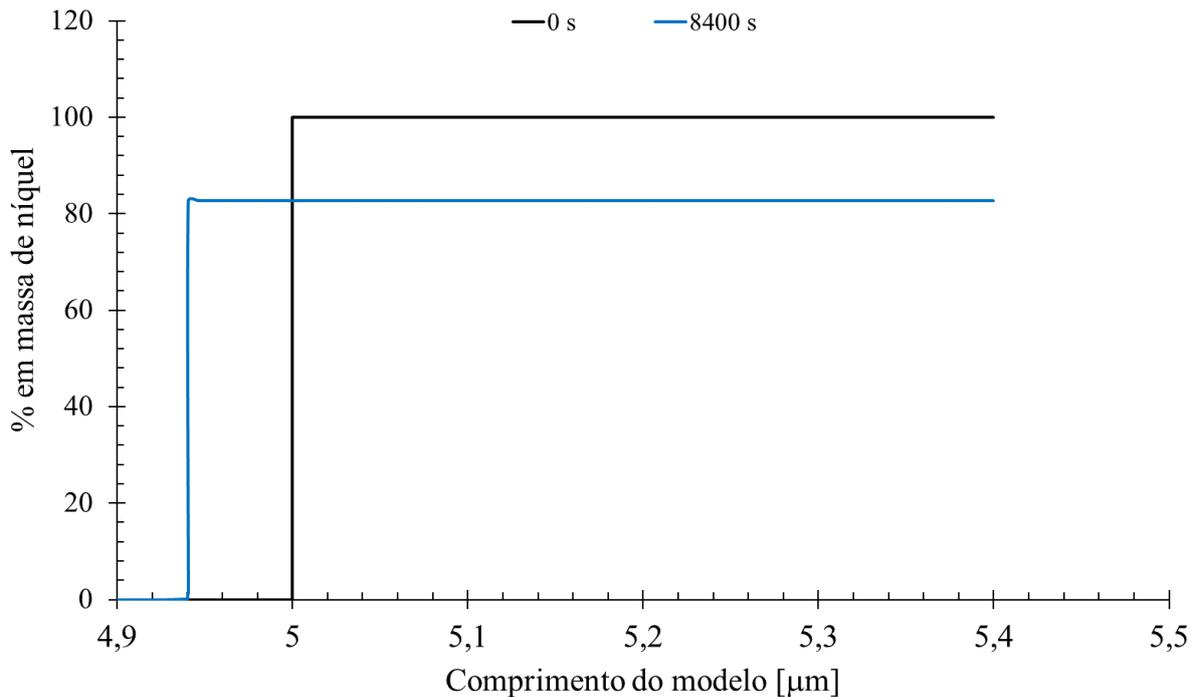


Figura 5 – Perfil de Ni em função do comprimento do modelo obtido via simulação computacional no software DICTRA® do modelo com raio inicial de 5 μm .

A partir dos resultados obtidos pela simulação no software DICTRA® observa-se que o mecanismo de dissolução e reprecipitação colocado por Warren [9] pode ocorrer no sistema NbC-Ni, já que as simulações mostram a dissolução de carbonetos menores. Contudo, resultados experimentais ainda são necessários para validar os dados apresentados no presente trabalho.

3 CONCLUSÃO

As simulações no DICTRA® indicam que o software é capaz de descrever a formação da fase líquida no processo de sinterização.

Os carbonetos com dimensões próximas a 0,35 e 1 μm dissolveram totalmente durante a simulação, indicando a possibilidade de crescimento de grão a partir da dissolução de carbonetos menores e reprecipitação em carbonetos maiores.

Os perfis de Ni e C mostram que não houve difusão de Ni para o carboneto.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e à sua fundação (FIPT) pelo apoio financeiro e institucional, por meio do Programa Novos Talentos. Agradecemos ao Centro Universitário da FEI e a empresa Brats Ltda pelo apoio institucional.

REFERÊNCIAS

- 1 K. Brookes, "Hardmetals and other hard materials", Int. Carbide Data, 1992.
- 2 D. Mari, "Cermets and Hardmetals", in Encyclopedia of Materials, pp. 1118 – 1123, 2001.
- 3 M. Boeck et al., "Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity", Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2003, pp. 135 – 152.
- 4 T. Penrice, "Alternative binder for hard metals", J. Mat. Shapin Technology, 1987, pp. 35 – 39.
- 5 V. Tracey, "Nickel in hardmetals", Refr. Metals & Hard Materials, 1992, p. 137.
- 6 M. Woydt and H. Mohrbacher, " The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystem", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Metals, 2015, pp. 212 – 218.
- 7 M. Lagos et al., "Development of electric resistance sintering process for the fabrication of hard metals", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, pp. 88 – 94.
- 8 S. Huang et al. "Microstructure and tribological performance of NbC-Ni cermets modified by VC and Mo₂C", Int. Journal of Refractory Metals and Hardmetals, 2017, pp. 188 – 197.
- 9 R. Warren, "Carbide grain growth during the liquid-phase sintering of the alloys NbC-Fe, NbC-Ni and NbC-Co", Journal of the less-common metals, 1969, pp. 65 – 72
- 10 S. Huang et al. Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder. In: Metal Powder Report, v. 71, n. 5. Sep/Oct – 2016.
- 11 M. Cuppari and S. Santos. Physical properties of the NbC carbides. Metals, v. 6, cap. 10, 2016..