



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO NIÓBIO SINTERIZADO: EFEITO DA GRANULOMETRIA DOS PÓS¹

Guilherme Souza Leite²
Hugo Ricardo Zschommler Sandim³
Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁴

Resumo

As microestruturas de amostras de nióbio obtidas a partir da sinterização de pós com cinco granulometrias distintas foram caracterizadas. Amostras prensadas uniaxialmente a frio foram sinterizadas em alto vácuo em 1900°C durante 1 h e em 2000°C para os tempos de 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 8 h. Os efeitos causados pela granulometria dos pós foram analisados por meio da determinação da fração volumétrica de poros e do tamanho de grão sinterizado. As curvas de densificação mostram a diminuição da porosidade média das amostras até a estabilização em aproximadamente 3% para as amostras com as granulometrias -200+270# e -635# (em mesh). Os resultados apresentaram boa concordância com a literatura acerca da metalurgia do pó, em que com a sinterização em altas temperaturas e alto vácuo, a porosidade das amostras diminui e o tamanho médio de grão aumenta.

Palavras-chave: Nióbio; Metalurgia do pó; Sinterização; Caracterização microestrutural.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NIOBIUM SINTERED: EFFECT OF PARTICLE SIZE OF POWDERS

Abstract

The microstructural characterization of niobium obtained by sintering of five different powder batches was performed. The effects caused by powders with different particle sizes were analyzed by determining the volume fraction of pores and sintered grain size after sintering at 1900°C for 1h and at 2000°C for times of 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 8 h. The densification curves show the decrease in average porosity of the samples leveling off at about 3% for samples with the powder sizes # -200+270 and -635 # (mesh). The results showed good agreement with the literature on powder metallurgy, in which the sintering at high temperatures and high vacuum, the porosity of samples decreases and the average grain size increases.

Keywords: Niobium; Powder metallurgy; Sintering; Microstructural characterization.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

³ Dr. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais.

⁴ Dr. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.



1 INTRODUÇÃO

O nióbio é um metal refratário com estrutura cúbica de corpo centrado, macio e dúctil, dependendo do teor total de impurezas intersticiais (C + N + O + H). As maiores reservas deste metal encontram-se no Brasil (98%), de modo que o estudo de novas aplicações deste metal tem caráter estratégico para o país.^(1,2)

Somente em 1944, pó de nióbio foi compactado em barras e sinterizado em forno resistivo de alto vácuo pela primeira vez, mas não há muitos detalhes sobre os parâmetros deste processo. Desde então, pesquisas sobre o processo de metalurgia do pó do nióbio puro são ainda limitadas em número.⁽³⁾

A produção de nióbio sinterizado via metalurgia do pó inclui a compactação e a posterior sinterização em alto vácuo.⁽⁴⁻⁶⁾ A técnica denominada HDH (hidrogenação-desidrogenação) é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de pós. Ela consiste na formação de hidretos frágeis nos pós, que após moagem, são desgaseificados em alto vácuo ($P < 10^{-4}$ mbar). Os pós obtidos possuem baixos teores de hidrogênio, podendo ser facilmente classificados, compactados a frio e posteriormente densificados via sinterização no estado sólido.^(7,8)

Uma das mais promissoras aplicações do nióbio processado via metalurgia do pó (P/M) é o uso em implantes cirúrgicos.⁽⁴⁾ Os materiais metálicos porosos biocompatíveis possuem uma superfície específica elevada que favorece a interação do implante com o osso.⁽⁹⁾

A porosidade de um material varia, de um modo geral, com a temperatura e o tempo de sinterização. A sinterização em altas temperaturas ($\sim 2.000^{\circ}\text{C}$) sob alto vácuo promove a densificação do nióbio.^(3,4) Deste modo, a porosidade poderia ser controlada de modo a assegurar uma superfície específica elevada para facilitar a etapa de osteointegração. Numa segunda etapa, o uso de espaçadores poderia levar à formação de estruturas altamente porosas ($V_P > 0,5$) com poros cujo tamanho e espaçamento podem ser controlados. Parâmetros microestruturais relevantes podem ser quantificados por meio de técnicas estereológicas.⁽¹⁰⁾ De um modo relativamente simples, via análise metalográfica de seções planas, é possível quantificar a fração volumétrica de uma dada fase por meio da determinação da fração de pontos numa seção plana. O resultado depende do uso de microscópios, *softwares* e grades de pontos adequados para cada escala de tamanho desejada após cuidadosa preparação metalográfica.^(11,12)

A interpretação correta das características das microestruturas presentes nos materiais produzidos via P/M é um desafio. A própria determinação da porosidade do material é uma tarefa complicada. Situado no interior e na superfície do material, os poros são formados pelo rearranjo das partículas do material. Independentemente da forma, uma avaliação cuidadosa da microestrutura é impossível sem a exata representação da estrutura dos poros. Tamanho, forma, distribuição e tipo de poro (aberto ou fechado) são características importantes a serem determinadas.⁽¹³⁻¹⁵⁾ Dificuldades comuns na determinação da fração de poros incluem o preenchimento dos poros do material com impurezas ou com o próprio material e a seletividade e a reatividade ao ataque metalográfico.⁽¹²⁾

No presente trabalho, pós de nióbio com cinco granulometrias distintas foram compactados a frio e sinterizados em alto vácuo. A influência da fração granulométrica dos pós de partida na porosidade final e no tamanho de grão foi investigada com o uso de técnicas de metalografia quantitativa em amostras digitalizadas a partir de um microscópio ótico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Pós de nióbio obtidos pelo método HDH foram processados no DEMAR-EEL-USP em cinco granulometrias distintas e foram utilizados como materiais de partida. As granulometrias escolhidas foram as seguintes: -200+270#, -270+325#, -325+500#, -500+635# e -635# (em mesh). A distribuição do tamanho de partículas nos pós foi feita com o auxílio de um analisador CILAS 1064 em meio líquido e com dispersante. Os tamanhos médios das partículas (para 50% de retenção) para as frações -200+270# e -635# foram determinados e são iguais a 74 μm e 13 μm , respectivamente. Pastilhas cilíndricas deste material foram prensadas uniaxialmente a frio em pressões de 1.500 MPa. As dimensões típicas dos corpos verdes são diâmetro de 8 mm e altura de 2,5 mm.

A sinterização das amostras de pós de nióbio compactados foi realizada em um forno bipolar resistivo em alto-vácuo ($P < 10^{-5}$ mbar) utilizando-se elementos resistivos de Ta em temperaturas de 1900°C durante 1 h e em 2.000°C para os tempos de 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 8 h. Antes e após a sinterização, a altura, o diâmetro e a massa de cada amostra foram medidas com o auxílio de micrômetro digital e balança de precisão. As amostras de nióbio foram preparadas metalograficamente seguindo os padrões convencionais de metalografia: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.⁽¹¹⁾

Após a preparação metalográfica, as amostras foram observadas e as imagens foram digitalizadas com o auxílio de um microscópio ótico Leica modelo DM IRM com câmera Samsung modelo SCC 131 acoplado a um analisador de imagens Leica Qwin. Para a determinação da fração volumétrica de poros, as imagens foram digitalizadas e superpostas a uma rede quadriculada com 551 pontos (29 x 19 linhas). A fração de pontos (P_p) é igual à fração volumétrica (V_v) e é calculada como sendo o número total de interceptos (número de pontos que incide sobre os poros) dividido pelo número total de pontos da grade. O tamanho médio de grão foi determinado a partir do método do intercepto linear.

A preparação metalográfica das amostras de Nb foi feita seguindo os padrões reportados na literatura. O ataque químico utilizado foi diferente do reportado na literatura.⁽¹¹⁾ Os melhores resultados foram aqueles que utilizaram no polimento uma suspensão coloidal OP-S (Struers), 40 mL de H₂O₂ 30%, 1,5 mL de HNO₃, 1,0 mL de HF, diluída em água. O ataque químico usou uma solução com composição 50 mL de H₂O, 20 mL de HNO₃ e 15 mL de HF com tempo de imersão variando de 30 a 40 s. Sob estas condições, tanto os poros como os contornos de grão são devidamente revelados. Condições de ataque metalográfico mais severas causam o alargamento dos poros devido ao ataque seletivo destas estruturas.

3 RESULTADOS

A avaliação da densificação das amostras obtidas a partir dos pós com diferentes granulometrias, antes e depois da sinterização nas temperaturas de 1.900°C e 2.000°C por 1 h foi realizada são mostrados nas Tabelas 1 e 2. A Figura 1 mostra a cinética de densificação das amostras sinterizadas em vácuo na temperatura de 2.000°C obtidas a partir da prensagem de pós com duas faixas granulométricas distintas (-200+270# e -635#).



Tabela 1. Massa específica e porosidade inicial dos corpos verdes em função da granulometria

Amostras	-200+270#	-270+325#	-325+500#	-500+635#	-635#
Massa específica (g/cm ³)	8,14 ± 0,20	8,07 ± 0,20	8,05 ± 0,20	7,84 ± 0,20	7,7 ± 0,2
Massa específica relativa (%)	95,0 ± 1,0	94,2 ± 1,0	93,9 ± 1,0	91,5 ± 1,0	89,9 ± 1,0
Porosidade (%)	5,0 ± 1,0	5,9 ± 1,0	6,1 ± 1,0	8,5 ± 1,0	10,1 ± 1,0

Tabela 2. Valores da porosidade média das amostras sinterizadas em 1.900°C e 2.000°C

Sinterização em 1900°C					
Porosidade (%)	-200+270#	-270+325#	-325+500#	-500+635#	-635#
1 h	3,6 ± 0,7	3,7 ± 0,1	4,1 ± 0,4	5,7 ± 0,2	7,8 ± 0,3
Sinterização em 2.000°C					
Porosidade (%)	-200+270#	-270+325#	-325+500#	-500+635#	-635#
5 min	4,5 ± 0,6	-	-	-	8,3 ± 0,7
15 min	4,3 ± 0,3	-	-	-	5,8 ± 0,8
30 min	4,2 ± 0,8	-	-	-	4,4 ± 0,1
1 h	3,6 ± 0,2	3,7 ± 0,4	4,0 ± 0,6	4,1 ± 0,2	4,2 ± 0,3
2 h	3,4 ± 0,6	-	-	-	4,1 ± 0,8
4 h	3,4 ± 0,4	-	-	-	3,2 ± 0,8
8 h	3,2 ± 0,7	-	-	-	3,1 ± 0,3

Tabela 3. Tamanho médio de grão das amostras sinterizadas em 1.900°C e 2.000°C

Tamanho de Grão (µm)	-200+270#	-270+325#	-325+500#	-500+635#	-635#
1.900°C / 1 h	82 ± 15	77 ± 14	67 ± 13	55 ± 9	54 ± 11
2.000°C / 1 h	204 ± 32	187 ± 29	164 ± 30	157 ± 22	154 ± 24

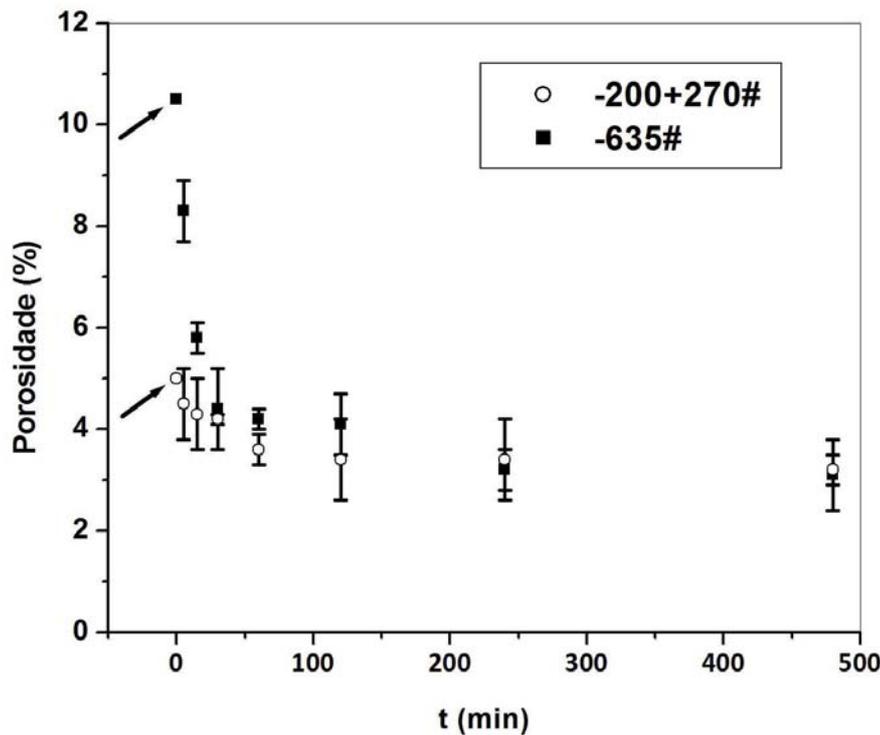


Figura 1. Curvas de densificação das amostras sinterizadas em 2000°C. As setas indicam a porosidade inicial das amostras (corpos verdes).

Deve-se ressaltar que estas amostras foram prensadas sob elevadas pressões de compactação (1.500 MPa), daí os elevados valores da massa específica a verde (material de partida), superiores a 85% da massa específica teórica do nióbio. A massa específica relativa (D_R) também foi calculada a partir da relação $D_R = D/D_T$, onde D é a massa específica da amostra sinterizada e D_T é a massa específica do nióbio ($8,57 \text{ g/cm}^3$).

Determinou-se também o tamanho médio de grão das amostras sinterizadas em 1.900°C e em 2.000°C para um tempo de sinterização (patamar) de 1 h. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Imagens representativas das amostras sinterizadas com diferentes pós foram obtidas via microscopia óptica. A Figura 2 mostra a microestrutura das amostras sinterizadas em 1.900°C e em 2.000°C por 1 h as cinco faixas granulométricas utilizadas.



	1900°C	2000°C
-200+270#		
-270+325#		
-325+500#		
-500+635#		
-635#		

Figura 2. Micrografias das amostras sinterizadas a 1.900°C e 2.000°C por 1 h para os diferentes pós utilizados.



4 DISCUSSÃO

Os resultados mostram que pós mais finos apresentam menor massa específica a verde do que aqueles compactados prensados a partir de pós mais grosseiros em função do atrito causado pela maior área de contato entre as partículas, corroborando os dados disponíveis na literatura.⁽¹³⁾ Sob pressões de compactação próximas a 200 MPa, a massa específica a verde da fração -635# é de 65% da massa específica teórica do nióbio.⁽⁴⁾ No caso das amostras investigadas neste trabalho (Tabela 1), pressões muito maiores foram aplicadas levando à obtenção de corpos verdes muito mais densos (cerca de 90% da massa específica teórica do nióbio).

Como se observa na Tabela 2, após a sinterização a 1.900°C por 1 h, as massa específicas relativas calculadas mostram uma densificação de aproximadamente 2 p.p% para as cinco granulometrias em comparação com as massa específicas dos corpos verdes. Após a sinterização em 2000°C por 1 h, as massas específicas relativas mostram uma porosidade final de 3,5% para as cinco granulometrias estudadas.

A cinética de sinterização a 2.000°C do nióbio das granulometrias -200+270# e -635# é mostrada na Figura 1. Nota-se que as amostras possuem diferentes porosidades iniciais. Além disso, a contração observada na fração -635# é muito maior que a encontrada na fração -200+270#. A partir de 1 h de sinterização nesta temperatura, a porosidade final se estabiliza em torno de 3%.

Os resultados da caracterização microestrutural das amostras sinterizadas é mostrada na Figura 2. A análise metalográfica quantitativa das amostras sinterizadas em 1.900°C e 2.000°C por 1 h indica que as amostras apresentam porosidades distintas. A porosidade final aumenta à medida que o tamanho dos pós diminui, ou seja, a porosidade é maior na amostra de -635#. Além disso, as amostras sinterizadas a 2.000°C por 1 h possuem uma porosidade de menor que as sinterizadas a 1.900°C, mas apresentam um tamanho de grão maior do que as amostras sinterizadas a 1.900°C por 1 h. A morfologia dos poros também varia com a granulometria dos pós. No caso dos pós mais finos, os poros tendem a se apresentar menores, mais esféricos e isolados. Já as amostras processadas com pós mais grosseiros, os poros são maiores (menores em número) e interconectados. Outra observação importante é que o tamanho de grão sinterizado diminui quando os pós se tornam mais finos. A sinterabilidade de um pó depende, dentre outros fatores, do tamanho médio de partícula.⁽¹³⁾ As duas frações investigadas possuem tamanhos médios de partículas distintos. No caso das amostras sinterizadas em 1.900°C por 1 h, o tamanho médio de grão da fração -200+270# é de $82 \pm 15 \mu\text{m}$. para o pó mais fino, -635#, este valor cai para $54 \pm 11 \mu\text{m}$. Se considerarmos o tamanho médio inicial das partículas nos respectivos pós (74 μm e 13 μm), nota-se que o tamanho médio do grão sinterizado permanece praticamente inalterado para a fração -200+270# e triplica para a fração -635#. Isso pode ser explicado pelo fato que o crescimento de grão tem como força-motriz a redução da área interfacial dos contornos de grão. Com a elevação da temperatura de sinterização (2.000°C), a maior ativação térmica leva à ocorrência de crescimento de grão nos dois pós, entretanto, o tamanho de grão final para o pó mais grosseiro é maior que o observado nas amostras sinterizadas a partir do pó mais fino. Uma possível explicação para tal fato é a maior interação entre os contornos de grão e os poros nas duas amostras. Apesar de as duas amostras apresentarem porosidades finais próximas, o número total de poros na amostra -635# é maior que o da fração



-200+270#. Poros mais finos e menos espaçados exercem uma força retardadora mais eficiente que no caso de poros mais grosseiros e mais espaçados na matriz.

5 CONCLUSÃO

Amostras de nióbio sinterizadas em alto vácuo em duas temperaturas (1.900°C e 2.000°C) a partir de cinco pós com distintas granulometrias foram caracterizadas quanto à microestrutura. Medidas de metalografia quantitativa das amostras de nióbio sinterizado permitiram quantificar a fração volumétrica de poros e o tamanho de grão após cada etapa de sinterização. A partir destes resultados foi possível determinar a cinética de densificação de duas frações distintas quanto à granulometria dos pós em 2.000°C.

A porosidade final das amostras sinterizadas em 2.000°C foi de aproximadamente 3%. Crescimento de grão foi observado nas amostras sinterizadas em 1.900°C e 2.000°C por 1 h. A amostra processada com o pó mais fino (-635#) apresentou maior cinética de densificação que a do pó mais grosseiro (-200+270#), entretanto, o tamanho de grão final foi maior na fração mais grosseira após sinterização em 2.000°C por 1 h. Além de terem sido processadas com pós com distintos tamanhos médios de partículas, a maior interação poro-contorno na fração mais fina explica porque os grãos cresceram menos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro de bolsa de Iniciação Científica PIBIC-CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 LAVERICK, C. Niobium demand and superconductor applications: an overview. *Journal of Less-Common metals*, v.139, p. 107-122, 1988.
- 2 REFRACTORY METALS AND ALLOYS. In: *ASM Handbook: Formerly Tenth Edition, Metals Handbook*. s.l., ASM International, 1993, p. 557-583.
- 3 AGGARWAL, G., SMID, I., PARK, S. J., GERMAN, R. M. Development of niobium powder injection molding: Part II. Debing and sintering. *The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.25, p. 226-236, 2007.
- 4 SANDIM, H.R.Z, PADILHA, A.F. Powder metallurgy processing of Nb-TiO₂ materials. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, p. 34-41, 1998.
- 5 SANDIM, H.R.Z, SANTOS, C. A. M., SUZUKI, P. A., OTERO, M. P., PADILHA, A. F. Electrical resistive of an oxide dispersion strengthened niobium alloy (Nb-0.5 wt%TiO₂-ODS). *The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.16, p.143-147, 1998.
- 6 SANDIM, H.R.Z., PADILHA, A.F. On the sinterability of commercial-purity niobium. *Key Engineering Materials*, v.189-1, 2001, p. 296-301.
- 7 CANDIOTO, K. C. G., NUNES, C. A. Nb-20%Ta alloy powder by the hydriding-dehydriding technique. *The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.24, p. 413-417, 2006.
- 8 GOMES, U. U., SILVA, A. G. P., HOLANDA, J. N. F., PINATTI, D. G. Sintering of Nb-Ta Powders from Aluminothermic Reduction Product (ATR). *The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.11, p. 43-47, 1992.



- 9 RODRIGUES M. R. B. Reconstrução microestrutural 3D das ligas Ti-6V-4V e Nb-TiO₂ por seccionamento em série. Tese de doutorado da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF, 2009.
- 10 PADILHA, A.F. Materiais de Engenharia, 1. ed., Ed. Hemus, Curitiba, 2000.
- 11 MCCALL, J.L. A review of metallographic preparation procedures for niobium and niobium alloys. In: Proceedings of the Conference Niobium 1984, New York, AIME, p. 417-441, 1984.
- 12 LAWLEY, A. MURPHY, T. F. Metallography of powder metallurgy materials. In: Materials Characterization, v. 51, p. 315-327, 2003.
- 13 GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science. Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1984.
- 14 GARTNER, T.M. Entwicklung eines Werkstoffes für hochbeanspruchte chirurgische Implantate auf der basis von Niob. Leoben, Austria, 1989. 198p. Tese (Doutorado). Institut für Metallkunde, Montanuniversität Leoben.
- 15 GENNARI, U. Et al. ODS-Niobium alloy. Its properties and applications. Modern Development in Powder Metallurgy, v.19, 1988, p. 201-220.