

SÍNTESE E CONSOLIDAÇÃO DOS INTERMETÁLICOS Fe₃AI E Ni₃AI: PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS¹

Cleber Pereira Fenili² Flávia Costa da Silva³ César Edil da Costa⁴ Marilena Valadares Folgueras⁵

Resumo

Os aluminetos de Fe e Ni são amplamente utilizados na indústria aeronáutica, aeroespacial e automobilística, em aplicações que requeiram alto desempenho, com propriedades mecânicas e estruturais especiais. Neste estudo os intermetálicos são fabricados por moagem de alta energia e estabilizados por tratamento térmico. A consolidação destes materiais foi realizada em processos distintos. A caracterização estrutural e microestrutural dos aluminetos são realizadas por DRX, microscopia óptica e eletrônica. As propriedades mecânicas são avaliadas por meio de microdureza vickers. Os resultados demonstraram que através de processos de consolidação distintos há uma diferença considerável na densidade dos aluminetos e conseqüentemente na microdureza.

Palavras-chave: Intermetálicos; Aluminetos; Moagem alta energia; Consolidação.

SYNTHESIS AND CONSOLIDATION OF Fe₃AI AND Ni₃AI INTERMETALLIC: MECHANICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES

Abstract

The Fe and Ni aluminides are widely used in the aerospace and automotive industry, applications that require high performance with special structural and mechanical properties. In this study the intermetallic are manufactured by high energy milling and stabilized by heat treatment. The consolidation of these materials was carried in separated processes. The structural and microstructural characterization of aluminides was made by XRD, optical and electron microscopy. The mechanical properties are evaluated by Vickers microhardness. The results demonstrated that through different consolidation processes there is a considerable difference in the density of aluminides and consequently in microhardness.

Key words: Intermetallics; Aluminides; High-energy milling; Consolidation.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Eng. de Materiais, Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais, Udesc, Joinville, PR, Brasil.

³ Eng. de Materiais, Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais, Udesc, Joinville, PR, Brasil.

⁴ Engenheiro Industrial Mecânico, Prof. Dr., Udesc, Joinville, PR, Brasil.

⁵ Eng. de Materiais, Profa. Dra., Udesc, Joinville, PR, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos a base de Fe, Ni e Al nas últimas décadas tem recebido grande atenção dos especialistas de materiais devido seu poder de aplicação estrutural em temperaturas elevadas.⁽¹⁾Também associados às superligas vários trabalhos estão sendo desenvolvidos, estes estão direcionados a aplicações que abrangem desde a indústria aeronáutica até a de transformação energética.⁽²⁾

Pesquisas anteriores frisam que os principais atrativos desses intermetálicos são elevada temperatura de fusão e baixa densidade comparado com as superligas. Porém esses compostos podem apresentar baixa tenacidade e ductilidade que podem prejudicar o desempenho mecânico destes materiais. Esta deficiência tem sido a força motriz para o desenvolvimento de pesquisa na área.

Para conseguir melhoria nessas propriedades desenvolveram-se técnicas de processamento desses intermetálicos. A moagem de alta energia mostrou-se uma técnica capaz de induzir a desordem das redes, juntamente com a redução no tamanho do grão dos intermetálicos, ou seja, contribuindo para obtenção de grãos em escala manométrica.⁽¹⁾

Os aluminetos de ferro e níquel começaram a destacar-se devido ao descobrimento das técnicas de solidificação mais eficazes. Seu uso resultou em melhorias na ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente. Para justificar esta melhoria devese lembrar que a fragilidade dos intermetálicos em temperatura ambiente é proveniente da baixa movimentação das discordâncias em um retículo ordenado.⁽³⁾

Avaliando tecnologias de fabricação de intermetálicos em estado sólido, associados a síntese e consolidação, a que apresenta um melhor resultado é a moagem de alta energia (MA). Neste a mistura inicial dos constituintes é mais eficaz, e a formação dos compostos mais homogênea, devido ao aquecimento do pó durante a moagem, tal como uma granulometria mais refinada, corroborando com técnicas de solidificação rápida, ou seja, através de processo de difusão acentuada em estado sólido.⁽⁴⁾

O objetivo deste artigo é investigar a síntese dos aluminetos de ferro e níquel fabricados por moagem de alta energia e consolidado por diferentes rotas, analisaras propriedades mecânicas e microestruturais após a consolidação, através da microdureza, densidade, análise por difração de raios-X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A fabricação dos pós foi realizada pela pesagem dos pós constituintes, 86,4%p de ferro, 13,6%p de alumínio para a primeira composição e 88%p de níquel, 12%p de alumínio para outra, com 1,5%p de estearato de zinco adicionado a ambas,seguindo de mistura manual assistida, durante 15 min. A moagem dos pós elementares para as composições foi realizada no moinho atritor durante 20 horas e velocidade de 500 rpm. O uso destes parâmetros foi baseado em trabalhos anteriores, e possibilitaram a homogeneização e moagem adequada dos elementos. A ocupação do volume da cuba é de 45 %, sendo utilizada uma massa de 2 Kg de esferas de aço SAE52100 para cada 100 gramas de pó, portanto uma razão bolas/carga de 20:1. A cuba foi refrigerada com fluxo de água, cerca de 1 litro/min., e após o carregamento do pó foi feita a substituição da atmosfera por meio de injeção de fluxo de argônio com pressão de 3 bar durante aproximadamente 15 min. com o moinho ligado na velocidade mínima, próximo a 120 rpm. Após as 20 horas de moagem o moinho foi



desligado e o material ficou em descanso por aproximadamente 4 horas, para evitar oxidação do material e uma possível combustão pela ação do oxigênio.

A obtenção de corpos de prova foi realizada com o uso de uma matriz cilíndrica de 25 mm e 15 mm de diâmetro. A compactação dos pós foi feita pela aplicação de pressão uniaxial a frio. A pressão máxima aplicada depende da finalidade das préformas. Os processos de consolidação foram identificados conforme a aplicação do processo e seus parâmetros:

- sinterização 1.250°C, aquecimento a 1.000°C em forno mufla e após conformação a quente a 490°C (S-F-HP/A1000°C);
- aquecimento em forno mufla a 1.100°C e após conformação a quente a 490°C (F-HP/A1100°C); e
- sinterização em atmosfera de vácuo com temperatura de 1.300°C (S.V/1300°C-Fe₃AI e S.V/1300°C-Ni₃AI).

A pressão para aconsolidação das pré-formas foi de 200 MPa e 600 MPa. Para esta operação foi utilizada a máquina universal de ensaio EMIC – modelo DL30 KN, sendo a velocidade de compactação 5 mm/min para sinterização e HP.

O tratamento térmico de recozimento foi realizado nos pós a 1.000°C durante os tempos de 30 min e 120 min. com o objetivo de obter a estabilização dos intermetálicos.

2.1 Consolidação

A sinterizaçãodo processo S-F-HP/A1.000°C foi conduzida com atmosfera de proteção, com gás N₂ padrão ultra puro. Utilizou-se um ciclo, no qual a temperatura usada foi 1.250°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e um patamar de 60 min. Antes do processo de sinterização foi feito uma purga de 15 min com nitrogênio, e após iniciou-se a sinterização. Para os processos S.V/1.300°C – Fe₃Al S.V/1.300°C – Ni₃Al foram sinterizados em vácuo utilizando temperatura de 1.300°C com taxa de aquecimento 5°C/min, porém usou-se um ciclo de 450°C/15min, 850°C/10min e 1.300°C/30min e resfriamento até 30°C.

Os processos S-F-HP/A1.000°C e F-HP/A1.100°C utilizou-se conformação a quente, no qual as pré-formas foram aquecidas em forno mufla com 1.000°C e 1.100°C por 15 min e após conformadas em temperatura de 490°C com pressão de 550 MPa e velocidade de 50 mm/min. Após atingir a pressão máxima, manteve-se nesta pressão por 15 min.

2.2 Difração de Raios-X

Para avaliar a formação de fases de alumineto de ferro e níquel na moagem e após tratamento térmico de recozimento em temperatura de 1.000°C com tempo de 30 min e 1.000°C com tempo de 120 min foi usada a técnica de Difração de Raios-X. Para a verificação foi utilizado o equipamento XRD – 600 do fabricante Shimadzu, que utiliza o tubo de Cu K α . Os difratogramas foram obtidos com ângulo de varredura (20) compreendido na faixa de 10 – 80°.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Jeol - JSM – 67017F. Por meio desta técnica foi possível obter o tamanho das partículas



através da analise das imagens, e a morfologia dos pós e características do material consolidado, quanto à disposição das partículas, densidade e porosidade.

2.4 Microscopia Óptica

As amostras foram embutidas, lixadas na seqüência até a lixa grana 1.200 e polidas em pasta de alumina 1µm para posterior avaliação da micrografia. As micrografias foram obtidas no microscópio óptico modelo Olympus CX31. Por meio das imagens foi possível revelar a distribuição do material consolidado quanto à densidade e porosidade.

2.5 Microdureza

As formas cilíndricas provenientes dos processos de consolidação foram lixadas, usando a seqüência usual de lixas até grana 1.200. Esta medida foi necessária para proporcionar rugosidade superficial havendo assim um ajuste para execução dos ensaios de microdureza, feitos no equipamento Shimadzu modelo HMV – 2T. O penetrador usado foi diamante com formato piramidal da escala Vickers e a carga utilizada foi 25 g (HV 0,025), tempo de identação de 10 segundos . Para cada processo de consolidação foram realizadas 8 identações obtendo-se o valor de microdureza médio, para avaliar as diferenças entre os processos.

2.6 Densidade

As densidades dos materiais consolidados foram obtidas pela relação da pesagem (massa) e do cálculo geométrico (volume) das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os pós elementaresde alumínio e níquel utilizados para a fabricação dos aluminetos de ferro e níquel estão distintos conforme Tabela 1 e 2 dos fabricantes Alcoa e Grupo Citra,⁽⁴⁾ respectivamente.

Análise granulométrica		
Granulometria (mesh)	Quantidade de Pó (%)	
-325	75-90	
Análise química		
Elemento químico	Quantidade (%)	
Alumínio (Al)	99,70 min.	
Ferro (Fe)	0,25 máx.	
Silício (Si)	0,15 máx.	
Outros	0,15 máx.	

|--|

Tabela 2. Especificações do pó de níquel 123

Análise granulométrica	
Granulometria (mesh)	Quantidade de Pó (%)
- 420	100
Análise química	
Elemento químico	Quantidade (%)
Níquel (Ni)	99,98 min.
Carbono (C)	0,008 máx.
Oxigênio (O)	0,011 máx.



O pó de ferro HD177 foi fabricado por atomização e fornecido pela Höganäs Brasil, e o diâmetro da partícula fornecido foi de 97µm.

A distribuição granulométrica após a moagem de 20 horas dos pós de aluminetos de ferro e níquel foram medidos em seu diâmetro através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após os tratamentos térmicos de 30 min e 120 min. Como mostra as Figuras 1 e 2, para alumineto de ferro e alumineto de níquel, respectivamente.



Figura 1. Tamanho médio de partículas obtido no MEV para os aluminetos de ferro após moagem de 20 h e tratamento térmico de 1000°C/30 min e 2 h.⁽⁵⁾



Figura 2. Tamanho médio de partículas obtido no MEV para os aluminetos de níquel após moagem de 20 h e tratamento térmico de 1000°C/30 min e 2 h.⁽⁵⁾

As partículas do alumineto de ferro após a moagem ficaram em torno de 1,424 \pm 0,364 µm, mas com o tratamento térmico de recozimento houve um aumento no tamanho das partículas, chegando em torno de 2,556 \pm 0,249 µm para o tratamento térmico de recozimento de 2 h. A justificativa para esta mudança de tamanho pode ser explicado pela reatividade dos pós durante o tratamento, a altas temperaturas e tempos longos as partículas do pó reagem entre si, possibilitando a difusão entre as partículas levando a soldagem entre elas.



68th abm international annual congress

O mesmo não aconteceu para a média das partículas do alumineto de níquel apresentado na Figura 2, percebeu-se uma diferença no tamanho da partícula quando comparado ao alumineto níquel após moagem de 20 h e o tratamento térmico de recozimento de 2 h. Porém verificou-se que o desvio padrão foi 4 vezes maior para a moagem de 20 h, que obteve uma média de $3,72 \pm 1,4 \mu m$, enquanto o material após tratamento térmico de 2 h obteve uma média de $3,54 \pm 0,4 \mu m$. A diferença no tamanho de partícula justifica-se pela morfologia e comportamento frágil do material quando comparado ao alumineto de ferro.

Essa diferença de morfologia é evidenciada nas micrografias dos pós, obtidas por microscópio eletrônico de varredura.

A morfologia dos pós após a moagem de alta energia e tratamentos térmicos aos quais foram submetidos são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Na Figura 3a está representada a micrografia do alumineto de ferro após a moagem de 20 h, nas Figuras 3b e 3c o alumineto de ferro após os tratamentos térmicos de 30 min e 120 min respectivamente. Verificou-se que as partículas apresentamforma equiaxial após a moagem e os respectivos tratamentos térmicos aplicados não alteram sua morfologia.

A Figura 4a mostra a micrografia do alumineto de níquel após a moagem de 20 h, nas Figuras 4b e 4c verifica-se o alumineto de níquel após os tratamentos térmicos conforme citados acima. As partículas do pó apresentaram forma equiaxial e planificada, esta disposição deve-se ao fato de que o alumineto de níquel tem uma maior fragilidade, e com a adição de estearato de zinco durante a moagem as partículas possuem menor facilidade de aglomerar-se, dificultando a transformação do pó em partículas equiaxiais pelo método utilizado.



Figura 3. a) micrografia do alumineto de ferro após a moagem de 20 h, b) micrografia do alumineto de ferro após tratamento térmico de recozimento a 1.000°C/ 30 min e c) micrografia do alumineto de ferro após tratamento térmico de recozimento a 1.000°C/ 2 h.⁽⁵⁾





Figura 4. a) micrografia do alumineto de níquel após a moagem de 20 h, b) micrografia do alumineto de níquel após tratamento térmico de recozimento a 1000°C/ 30 min e c) micrografia do alumineto de níquel após tratamento térmico de recozimento a 1000°C/ 2 h.⁽⁵⁾

Na Figura 5a os difratogramas de raios-X mostram o intermetálico Fe₃Al moído durante 20 horas e tratado termicamente a 1.000°C durante 30 min e por 2 horas. No difratograma apresentado para moagem de 20 horas houve a formação do intermetálico, mas nesse estado o intermetálico ainda esta amorfo. Com o tratamento térmico durante 30 min os picos demonstram estar cristalinos e dentro dos padrões do intermetálico Fe₃Al. A necessidade de uma maior energia para obter o intermetálico totalmente cristalino tem demonstrado uma maior estabilidade térmica deste intermetálico.⁽⁶⁾

Os difratogramas de raios-X do intermetálico Ni₃Al obtidos pelo mesmo procedimento do intermetálico Fe₃Al, apresentados na Figura 5b, demonstraram que houve a formação dos picos do intermetálico Ni₃Al cristalino e formação de picos de Al₂O₃. A formação dos picos Al₂O₃ acontece pela oxidação, que pode ser proveniente durante o processo de aquecimento, devido a possibilidade da presença de umidade no gás de purga.⁽¹⁾





Figura 5. a) difratogramas de raios-X do alumineto de ferro após a moagem de 20 h e após os tratamentos térmicos de recozimento e b) difratogramas de raios-X do alumineto de níquel após a moagem de 20 h e os tratamentos térmicos de recozimento.⁽⁵⁾

Os processos de consolidação influenciam na distribuição de partículas após a consolidação e, automaticamente agregam uma melhor densidade e dureza do material. Na figura 6 observa-se a distribuição de partículas após a consolidação dos aluminetos de ferro e níquel em processos distintos.

A Figura 6a apresenta a microestrutura do alumineto de ferro pelo processo S-F-HP/A1.000°C, onde as partículas claras são o alumineto de ferro e os pontos mais escuros são a porosidade do material demonstrando que não houve uma boa densificação. Na Figura 6b a microestrutura obtida após a consolidação do alumineto de ferro pelo processo F-HP/A1.100°C percebeu-se que as partículas obtiveram uma melhor distribuição, a porosidade ficou menos aparente demonstrando uma melhor densificação.

As Figuras 6c e 6d apresentam a microestrutura obtida após a consolidação do alumineto de ferro e níquel respectivamente, obtida pelo processo S.V/1.300°C. Neste processo os aluminetos obtiveram a união das partículas fazendo que essas partículas crescessem devido a coesão das mesmas. Alguns pontos mais escuros demonstram que houve o aparecimento de porosidade, mas a distribuição das partículas foi mais homogênea.



Figura 6. a) Micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo S-F-HP/A1.000°C, b) micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo F-HP/A1100°C, c) micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo S.V/1.300°C – Fe₃AI e d) micrografia do alumineto de níquel após consolidação pelo processo S.V/1.300°C – Ni₃AI.⁽⁵⁾

A Figura 7 apresenta as micrografias obtidas em FEG para os aluminetos de ferro e níquel após a consolidação com os processos distintos. É possível verificar a diferença da disposição das partículas para cada processo, onde nota-se que no processo S.V/1.330°C – Ni₃Al (Figura 7d) obteve-se uma melhor densificação do material, isto esta agregado a temperatura elevada utilizada na sinterização e ao fato da compactação uniaxialda pré-forma ter sido com uma pressão de 600 MPa, duas vezes maior que nos outros processos. Vale salientar que nas Figuras 7a, 7b e 7c o alumineto utilizado é o Fe₃Al, porém as temperaturas utilizadas na consolidação não chegaram tão próxima da fusão que é de 1.540°C, quanto a que foi utilizada no processo S.V/1.300°C – Ni₃Al, onde a temperatura de fusão é 1.390°C.



68th abm international annual congress



Figura 7. a) Micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo S-F-HP/A1000°C, b) micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo F-HP/A1100°C, c) micrografia do alumineto de ferro após consolidação pelo processo S.V/1300°C – Fe₃AI e d) micrografia do alumineto de níquel após consolidação pelo processo S.V/1300°C – Ni₃AI.⁽⁵⁾

A avaliação da microdureza foi feita evitando sempre a porosidade ocasionada nos processos utilizados. A Figura 8 apresenta o gráfico com a média das durezas obtidas nos processos de consolidação para os aluminetos de ferro e níquel. Os resultados mostraram uma maior dureza para o processo F-HP/A1.100°C, que atingiu uma média da ordem de 654 HV_{0,025}. Porém os processos S-HP/A1.000°C, S.V/1.300°C-Fe₃AI e S.V/1.300°C-Ni₃AI obtiveram valores significativos quando comparados com as referências, que dizem que quanto maior a temperatura e tempo de conformação a quente, maior será a dureza.⁽⁷⁾

O aumento do tempo e temperatura de sinterização está relacionado com o aumento de densidade e sucessivamente com o aumento de dureza.⁽⁸⁾ A dureza média de 337 HV_{0,025} obtida pelo processo S-HP/1.000°C foi baixa quando comparada com os outros processos. A possível explicação para o material não ter elevado sua dureza como nos outros processos, foi a sinterização feita antes da conformação a quente, na qual aplicou-se uma temperatura maior que na conformação a quente.





Figura 8. Microdureza dos processos de consolidação dos aluminetos de ferro e níquel.⁽⁵⁾

A acomodação e coesão das partículas são influenciadas pela temperatura controlada, velocidade e pressão de conformação e taxa de aquecimento, então se não houver uma boa acomodação das partículas conseqüentemente haverá maior porosidade, prejudicando a sinterização e causando uma diminuição de densidade.

A Figura 9 apresenta a densidade obtida nos processos de consolidação dos aluminetos de ferro e níquel. Verificou-se que o processo S.V/1.300°C-Ni₃Al obteve uma densidade de 4,8 g/cm³ demonstrando que a temperatura e pressão de compactação influenciam diretamente na densidade do material. Os outros processos de consolidação utilizando o alumineto de ferro obtiveram densidade em torno de 50% a 65% da teórica, onde o processo F-HP/A1.100°C obteve uma densidade de 4,12 g/cm³, mas poderia ter sido maior se as pré-formas tivessem sido compactadas com 600 MPa conforme o processo S.V/1.300°C-Ni₃Al e S.V/1.300°C-Fe₃Al, pois no processo F-HP/A1.100°C utilizou-se a conformação a quente.







4 CONCLUSÃO

Analisando-se os resultados obtidos pode-se concluir que:

- a moagem de alta energia por 20 h mostrou-se bem eficaz, pois foi possível obter os intermetálicos Fe₃Al e Ni₃Al;
- os pós tratados a 1.000°C/ 2 h, apresentaram reordenação dos intermetálicos e a etapa de compactação foi facilitada;
- todos os processos resultaram em um aumento de dureza média quando comparados com a literatura, no entanto o processo F-HP/A1.100°C obteve uma dureza de 654 HV_{0,025}, maior que nos outros processos.
- as densidades obtidas nos processos de consolidação ficaram em torno de 50% a 65% da teórica para os aluminetos de ferro e níquel.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- 1 KUBASKI, E. T. Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAI. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - p. 212, 2010.
- 2 COUTO, A. A. Influencia do Teor de Cromo e de Tratamentos Térmicos na Microestrutura e no Comportamento Mecânico de Ligas Intermetálicas Ordenadas. 1998. 116 f. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.
- 3 BOSE, Animesh. Intermetallic Compounds. Advances in Particulate Materials.Newton: Butterworth-Heinemanned. 1, p 214-271, 1995.
- 4 FIAMONCINI, F. Síntese de Intermetálicos de Ni₃AI e Fe₃AI por Moagem de Alta Energia. 2008. 75 f. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2008.
- 5 FENILI, C. P. Consolidação de Aluminetos de Ferro e Níquel Obtidos por Moagem de Alta Energia. 2013. 101 f. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.
- 6 COSTA, C. E. Obtencion de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados com Intermetalicos via Pulvimetalurgica. Estudo e Optimizacion de Aleacion Base y los Intermatalicos Obtenidos por Alecion Mecanica. 1998. 194 f. Tesis Doctoral. Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad Politecnica de Madrid, 1998.
- 7 LI, YU-FENG. Effect of Hot Pressing on Microstruture and Mechanical Properties of Bulk Nanocrystalline Fe3Al Materials Containing Manganese Element. Journal of iron and steel research, international, v. 18, n. 4, p. 65-71, 2011.
- 8 NAZARIAN-SAMANI, M.; KAMALI, A. R. Investigation of the characteristics of the nanocrystalline Ni3AI-based alloy fabricated by hot pressing and sintering. Journal of Alloys and Compounds, v. 492, n. 1-2, p. 196-200, 2010.