

EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE) EM COMPÓSITOS PARTICULADOS DE AÇO EUFORER COM CARBETO DE TÂNTALO (TaC)¹

*Leiliane Alves de Oliveira*²

*Uílame Umbelino Gomes*³

*Calson Pereira Souza*⁴

*Sérgio Renato da Silva Soares*⁵

Resumo

A redução do cavaco do aço ferrítico/martensítico Eurofer foi promovida durante a moagem de alta energia de misturas de pós de aço EUROFER e TaC nos moinhos planetário e de bolas. A composição empregada possui 3% de TaC em relação a quantidade de pó de aço. Os pós foram processados pela metalurgia do pó através da moagem de alta energia (MAE) por 5 e 8 horas (Planetário) e 24 horas (moinho de bolas). Os produtos das moagens foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X, granulometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de raios X dos produtos das moagens indicam a presença do TaC e as fases do aço ferrítico/martensítico EUROFER. A granulometria dos compósitos particulados obteve uma grande variação do tamanho das partículas em um gráfico modal com tamanhos médio de partículas de 28,21; 35,06; 20,45 e 24,21 μm do pó de aço puro com 5hs de moagem, aço com TaC 5h, aço com TaC 8hs e aço com TaC 24hs, respectivamente. As micrografias do MEV apresentam a forma, morfologia e dispersão das partículas dos compósitos particulados.

Palavras-chave: Metalurgia do pó; Aço Eurofer; Carbeto de tântalo; Moagem de alta energia.

EFFECT OF HIGH ENERGY MILLING (MAE) IN PARTICULATE COMPOSITE STEEL WITH EUFORER TANTALUM CARBIDE (TaC)

Abstract

The reduction of the chip of ferritic steel / martensitic Eurofer was promoted during the high energy milling of powder mixtures of steel EUROFER in TaC and planetary mills and balls. The composition employed has 3% TaC in relation the amount of steel powder. The powders were processed by powder metallurgy by high energy milling (MAE) for 5 to 8 hours (Planetary) and 24 hours (ball mill). The products of the mills were characterized by the techniques of X-ray diffraction, granulometry and scanning electron microscopy (SEM). The X-ray diffractograms of the products of the grinding indicate the presence of TaC and the layers of stainless ferritic / martensitic EUROFER. The particle size of the particulate composites obtained a large variation of particle size on a graph with modal average particle size of 28.21, 35.06, 20.45 and 24.21 μm of steel powder with pure 5 h milling , TaC 5h steel, stainless steel and with 8hs TaC TaC with 24 hours, respectively. The SEM micrographs present the shape, morphology and particle dispersion of composite particles.

Keywords: Powder metallurgy; Eurofer steel; Tantalum carbide; High-energy milling.

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

² *Graduação em Engenharia de Materiais, aluna de doutorado Programa de pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais-PPgCEM na Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-RN, Brasil;*

³ *Graduação em Física, Sócio da ABM, Doutor Professor Associado Departamento de Física e Programa de pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais-PPgCEM na Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-RN, Brasil.*

⁴ *Graduação em Engenharia Química, Doutor Professor Departamento de Eng. Química e Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais-PPgCEM na Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-RN, Brasil;*

⁵ *Graduação em Engenharia Mecânica, Doutor Professor Adjunto III, Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Rondonópolis-MT, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A busca por novas propriedades nos materiais tem sido alcançada utilizando-se dos mesmos elementos, mas com novas composições, e novos processamentos, envolvendo principalmente as variáveis: tempo e energia. O desafio é o de atender as demandas tecnológicas, desenvolvendo novos materiais que apresentem outras propriedades específicas, com os elementos químicos conhecidos e disponíveis em combinações e proporções e formas diferenciadas. Assim, verificou-se um grande crescimento na produção dos aços inoxidáveis processadas pela metalurgia do pó na indústria automobilística e em aplicações estruturais, nos últimos anos, representando um mercado estimado.⁽¹⁾

A metalurgia do pó (*P/M – Powder Metallurgy*) é uma rota que pode ser utilizada para produção de componentes metálicos de ligas de aços reforçados com óxidos e carbetos para obtenção de peças com melhores propriedades e controle dimensional.⁽²⁾ A metalurgia do pó é uma rota economicamente viável para o processamento de peças metálicas complexas com alta qualidade de acabamento e tolerância, quando comparadas com as técnicas convencionais.⁽³⁾ Nos Compósitos de Matriz Metálica (CMM), um dos componentes geralmente age como matriz na qual o reforço se encontra disperso. Os reforços podem estar na forma de partículas, fios, fibras curtas ou fibras contínuas.

A moagem de alta energia (MAE) teve início em 1966 por uma necessidade industrial para produção de super ligas a base de níquel e ferro (ODS – óxidos dispersos) para aplicações na indústria aeroespacial.⁽⁴⁾ Portanto, este tipo de moagem entra como uma alternativa para a produção de pós a serem empregados nas etapas de compactação e sinterização.⁽⁵⁾

O aço inoxidável ferrítico/martensítico Eurofer 97 possui estrutura CCC é uma liga promissora para ser utilizada em reatores nucleares pela sua maior resistência aos danos causados pela radiação ionizante. as propriedades mecânicas dos aços ferrítico-martensíticos restringiam seu uso em temperaturas acima de 550°C. Posteriormente, a adição de uma fina dispersão de partículas possibilitou sua utilização em temperaturas mais elevadas (650°C), dando origem às ligas ferrítico-martensíticas endurecidas por dispersão de óxidos (ODS) (6). Até o momento, a mais promissora dessa série é a liga ODS-Eurofer. Essa liga de atividade reduzida foi desenvolvida pelo Centro de Pesquisas de Karlsruhe (Forschungszentrum Karlsruhe; FZK), em cooperação com a França e a Rússia, visando a aplicações nucleares. Amostras de aços adicionadas com 3% em peso de TaC seguiram uma rota de moagem de alta energia em moinho planetário por 5, 8 e 24 horas. Objetivando aumentar as propriedades mecânicas da matriz metálica foi adicionado, através da metalurgia do pó, partículas nanométricas desses dois tipos de TaC

De forma geral, este trabalho apresenta o estudo inicial para o desenvolvimento de um novo material compósito particulado através da metalurgia do pó. Carbetos de tântalo foram adicionados através da moagem de alta energia aos pós do aço Eurofer97. O objetivo principal desse trabalho é observar o efeito da moagem de alta energia na forma, tamanho e composição das partículas bem como na estrutura cristalina na moagem do aço Eurofer puro e do aço com adição de TaC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais de Partida

2.1.1 Aço Eurofer

Como materiais de partida foram utilizados um bloco do aço Eurofer97(Fe, 0,11-C, 9-Cr, 1,1-W), fornecido pelo Instituto de Pesquisa em Energia Atômica (AEKI-KFKI – Atomic Energy Research Institute) de Budapeste, Hungria, um pó sintetizado na UFRN de Carbeto de Tântalo e um pó comercial de Carbeto de Tântalo fornecido por Sigma Aldrich. Para a caracterização inicial do aço, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV da Philips modelo XL30-ESEM) para observar a microestrutura.

2.1.2 TaCs

Os carbetos de TaC, um deles foi sintetizados na UFRN, onde o desenvolvimento do processo de fabricação iniciou com a caracterização do minério tântalita, no qual foram realizados processos químicos para saber o teor de porcentagem do tântalo e do nióbio. A partir disso obteve-se os precursores, que são a matéria prima usada nas reações realizadas num reator de leito fixo, feito de cerâmica refratária, que possui um formato tubular, por onde ocorre a passagem e misturas dos gases (hidrogênio e metano), usados na produção dos carbetos. No processo de síntese, os principais parâmetros observados foram: a porcentagem do metano (2% à 4%) adotada para que as reações produzidas fossem completas; o tempo (90 min e 150min) e temperatura, (950° C à 1050° C) empregados para investigar se o tamanho de partícula variava. Foram produzidas cinco bateladas de carbeto de tântalo (TaC), e o TaC comercial foi fornecido pela Sigma Aldrich.

Como o aço foi recebido em forma de barra, primeiramente foi feita uma usinagem para retirada do cavaco, na qual foi utilizada uma fresa de topo, em seguida a moagem do cavaco foi realizada num moinho de alta energia (MAE) modelo Frisch Pulverisette 7, com razão massa de bolas/pó de 10:1, rotação de 400rpm por 5, 8 e 24 horas. O fluido Ciclohexano foi usado como ambiente de moagem para evitar a oxidação dos pós, impedir a aderência do material às paredes do recipiente durante a moagem e melhorar a dispersão do pó na moagem.

A moagem foi realizada em quatro condições diferentes. Na primeira (condição 1) foi utilizado apenas o pó do aço Eurofer e na segunda (condição 2) foi adicionado 3% em peso de carbeto de tântalo (TaC UFRN/TaC comercial) ao aço ferrítico/martensítico (14,55 g de cavaco e 0,45 g de carbeto de tântalo). Nas moagens de 8 e 24 horas foi utilizado apenas o TaC comercial, sendo usada, na moagem de 8 horas, a mesma condição 2 mudando apenas o tempo de moagem e na moagem de 24 horas, foi utilizado o aço moído por 5 horas (condição1) e em seguida o carbeto foi misturado num moinho de bolas por 24 horas.

Depois de moído todos os pós foram peneirado numa peneira de 400# e caracterizado por DRX, MEV/(EDS, e granulometria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Padrões de difração de raios x do aço Eurofer97 puro moído por 5 horas e dos pós do aço com adição de TaC comercial moídos durante 5, 8 e 24 horas além do particulados compósitos do aço com o TaC UFRN moídos por 5 horas são apresentados na Figura 1. Observa-se que a altura dos picos diminuem e os

alargamentos aumentam com o tempo de moagem, tanto para o aço, bem como para o carbeto de tântalo, mas ambos permanecem cristalinos. Este comportamento sugere que está havendo uma diminuição do tamanho de cristalito, bem como a deformação da estrutura cristalina. Na mesma Figura observa-se o alargamento dos picos dos difratogramas de raios-x para os picos principais do carbeto de tântalo nos diferentes tempos de moagem assim como tem-se uma diminuição na altura dos picos de TaC. Isto indica que tal constituinte está entrando em solução sólida no aço.^(7,8)

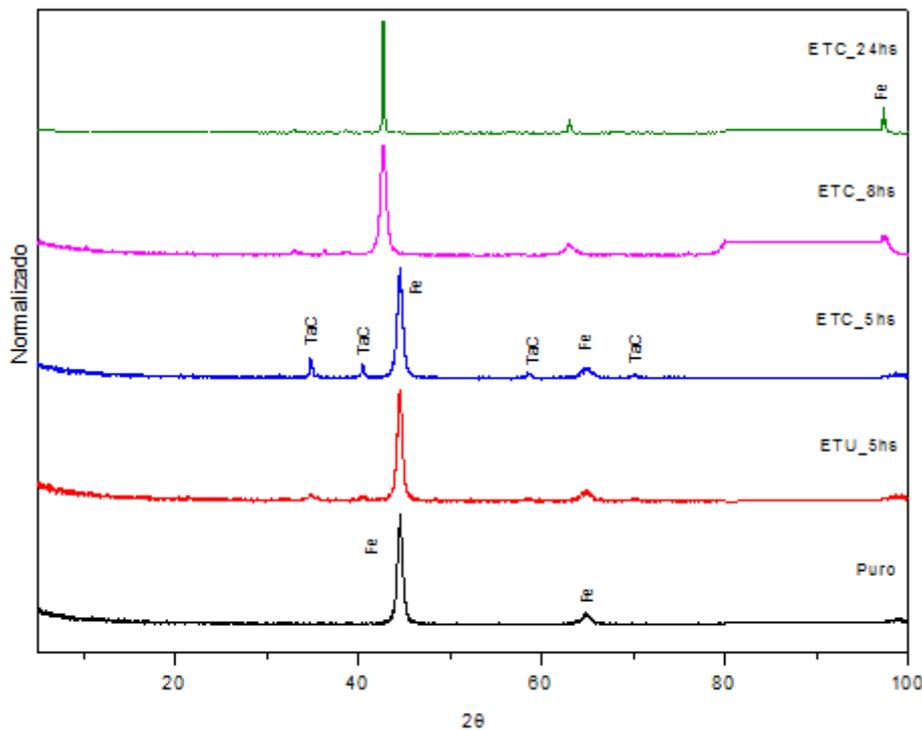
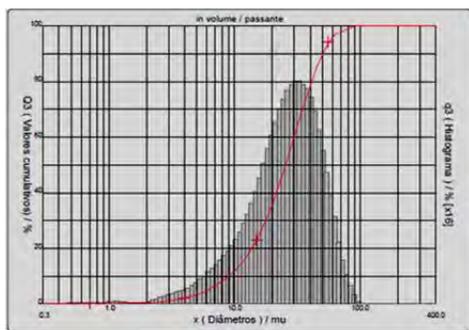


Figura 1: Difratoograma de Raios x dos particulados de pós moídos por 5, 8 e 24 horas.

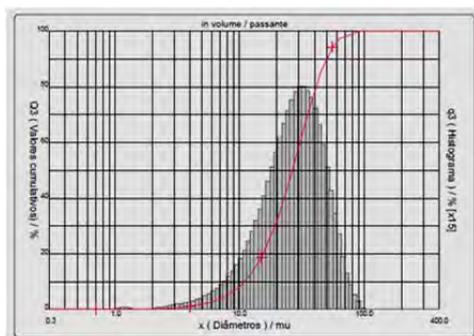
Um perfil granulométrico do pó de aço puro, moído por 5 horas está apresentado na Figura 2. Nesta figura, observa-se uma grande variação do tamanho das partículas e um gráfico modal. Este comportamento pode estar relacionado ao estado de aglomeração das partículas, visto que não foi possível dispersar completamente as partículas através do ultrassom e utilizando sabão neutro. O tamanho médio encontrado por esta técnica para este pó é de 28,21 μm com tamanhos de partículas variando entre 8 μm e 50 μm . Os resultados seguintes de granulometria segue com o mesmo problema de aglomeração e dispersão, independente do pó.



Aço EUROFER97 (5hs)	
Diâmetro a 10%	8.95 µm
Diâmetro a 50%	25.51 µm
Diâmetro a 90%	50.70 µm
Diâmetro Médio	28.21 µm

Figura 2: Resultado de granulometria da moagem do aço Eurofer97 por 5 horas.

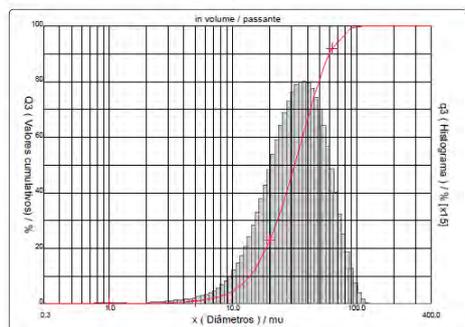
Na Figura 3 observa que o tamanho médio encontrado pela técnica de granulometria para o pó de aço com TaC UFRN é de 29,09 µm com tamanhos de partículas variando entre 10 µm e 50 µm.



Aço + TaC UFRN (5hs)	
Diâmetro a 10%	10.92 µm
Diâmetro a 50%	26.59 µm
Diâmetro a 90%	50.34 µm
Diâmetro Médio	29.09 µm

Figura 3: Resultado de granulometria da moagem do aço Eurofer97 com TaC UFRN por 5 horas.

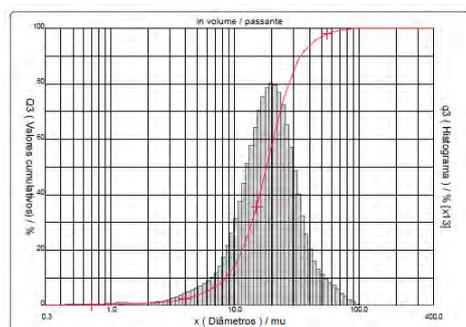
O tamanho médio encontrado pela técnica de granulometria para o pó de aço com TaC comercial, moído por 5 horas foi de 35,06 µm com tamanhos de partículas variando entre 13 µm e 60 µm e gráfico modal, como mostra a Figura 4.



Aço + TaC comercial (5hs)	
Diâmetro a 10%	13.65 μm
Diâmetro a 50%	31.57 μm
Diâmetro a 90%	60.19 μm
Diâmetro Médio	35.06 μm

Figura 4: Resultado de granulometria da moagem do aço Eurofer97 com TaC comercial por 5 horas.

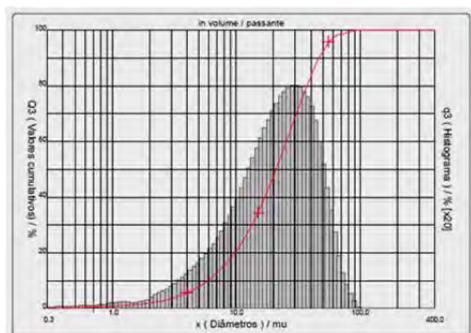
Com a moagem de 8 horas, o tamanho médio encontrado do pó de aço com TaC comercial foi de 20,45 μm com tamanhos de partículas variando entre 8 μm e 30 μm (Figura 5).



Aço + TaC comercial(8hs)	
Diâmetro a 10%	8,41 μm
Diâmetro a 50%	18.02 μm
Diâmetro a 90%	34.07 μm
Diâmetro Médio	20.45 μm

Figura 5: Resultado de granulometria da moagem do aço Eurofer97 com TaC UFRN por 8 horas.

Já com a moagem e mistura de 24 horas (Figura 5) o tamanho médio encontrado do pó de aço com TaC comercial foi de 24,21 μm com tamanhos de partículas variando entre 5 μm e 50 μm , com a mesma forma de gráfico, modal, para todos os pós particulados.



Aço + TaC comercial(24hs)	
Diâmetro a 10%	5,90 µm
Diâmetro a 50%	20,97µm
Diâmetro a 90%	46,48 µm
Diâmetro Médio	24,21 µm

Figura 6: Resultado de granulometria da moagem do aço Eurofer97 com TaC UFRN por 24 horas.

A Figura 7 mostra as micrografias das partículas do pó de aço Eurofer97 puro, Eurofer com TaC UFRN e Eurofer com TaC comercial moídos por 5 horas, Figura 7^a, 7b e 7c respectivamente e também as micrografias Eurofer com TaC comercial moídos por 8 e 24 horas, Figura 7d e 7e na sequência.

Os resultados obtidos após 5 horas de moagem do cavaco deste material foram bastante animadores. Observa-se que o tamanho de partícula foi diminuído drasticamente, mas ainda há uma diferença substancial no tamanho de partícula. A análise morfológica do Eurofer 97 apresenta formas e distribuição de partículas com tamanhos irregulares e com superfície rugosa, conforme pode ser observado na Figura 7a.

A Figura 7b mostra a micrografia das partículas do pó de aço Eurofer97 com adição de TaC UFRN após a moagem desse aço por 5 horas. Observa-se que há uma similaridade no tamanho das partículas entre o pó de aço puro (Fig.7(a)), com a do aço com TaC UFRN (Figura7b) e também o composto particulado de aço com o TaC comercial (Figura 7c).

O tamanho e a forma de partida do aço inox puro apresentado na Figura 7(a) foi bastante heterogêneo e comportam-se diferentemente quando submetido ao processo de moagem de 8 e 24 horas (Figuras 7d e 7e). Nestas imagens observa-se que há um arredondamento e uniformidade nos tamanhos e formas das partículas, o mesmo é observado com a moagem de 24 horas.

Nas imagens da Figura 7, não consegue-se diferenciar as partículas de TaC dispersas na matriz, que está presente a partir da micrografia da Figura (b - e). Isso pode estar relacionado ao aumento da solubilidade sólida proporcionada pela MAE.^(9,10)

O metal e o carbetos durante a moagem apresentam um mesmo comportamento, ou seja, o primeiro deforma facilmente e pode assumir várias formas durante o processo de moagem, enquanto que o segundo, bem mais fino, penetra facilmente no metálico, podendo saturar esse material até o ponto de se obter uma dispersão dos carbetos. Ocorre nesse caso algo semelhante ao observado na literatura⁽⁴⁾ para um sistema de mistura de materiais dúctil – frágil processado em moinho de alta energia, ou seja, as partículas frágeis são distribuídas ao longo do material dúctil e apresentam uma composição bastante homogênea na mistura dos pós de partida.

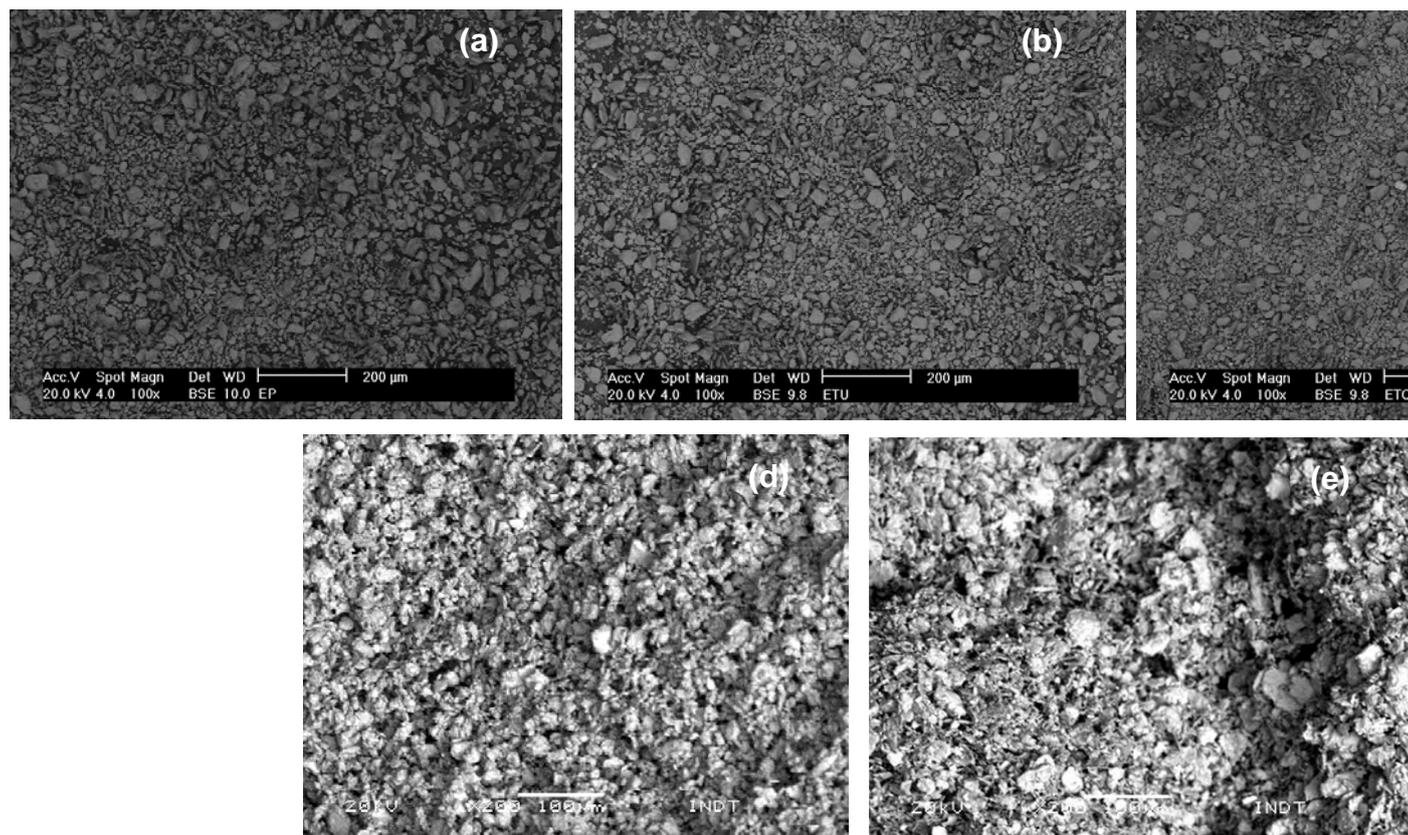


Figura 7: Micrografias (MEV 100x), pó (5 horas de moagem) do aço puro Eurofer97 (a); particulados (5 horas de moagem) Eurofer com TaC UFRN (b); particulados (5 horas de moagem) EUROFER com TaC comercial (c); particulados (8 horas de moagem) Eurofer com TaC comercial (d); e particulados (24 horas de moagem) Eurofer com TaC comercial (e)

4 CONCLUSÃO

Os carbeto de tântalo - TaCs com cristalitos de tamanho nanométrico, fortemente aglomerados, constituindo partículas menores que as partículas de aço EUROFER 97, foram dispersas pela moagem, permanecendo na compactação, entre as partículas que constituem a matriz metálica.

A adição de TaC a matriz de aço ferrítico/martensítico foi bem dispersa, e obteve uma microestrutura mais refinada com tamanhos de grão bem menores em relação ao aço sem o reforço.

Os diferentes tempos de moagem não mostraram resultados significativos em relação a dispersão do carbeto na matriz metálica e nem melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados.

Para os compósitos particulados de aço Eurofer 97 puro e com adição de 3% de TaCs, 5 horas de moagem foi suficiente para uma boa homogeneidade dos compósitos particulados, produziu pós com tamanhos de partículas abaixo de 60 µm e obteve uma boa dispersão dos carbeto na matriz metálica.

A microestrutura e os elementos característicos do aço ferrítico/martensítico (Eurofer97) não foi alterada após a usinagem.

Agradecimentos

Ao CNPQ, a Capes, ao PPgCEM e a UFRN.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHAEFER, D. L., TROMBINO, C. J.; State of the north American P/M Industry, PM²TEC - 2005.
- 2 GOMES, U. U.; Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações. Natal. UFRN Editora Universitária. (1995).
- 3 GOTOH, K.; MASUDA, H.; HIGASHITANI, K. **Powder Technology Handbook**. Second Edition. ed. Nova York: Editora Marcel Dekker Inc., 1997.
- 4 SURYANARAYANA, C.; IVANIV, E.; BOLDYREV, V. V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 151-158, 2001.S
- 5 CAYRON, C. et al. Microstructural evolution of Y₂O₃ and MgAl₂O₄ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 335, p. 83-102, 2004.
- 6 LINDAU, R. MÖSLANG, A., SCHIRRA, M., SCHLOSSMACHER, P., KLIMENKOV, M. Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**. v. 307-311, parte 1, p. 769-772, 2005.
- 7 WANG, C. G. et al. Dispersion strengthened alloy due to the precipitation of carbide during mechanical alloying. **Materials Science & Engineering A**, v. 308, p. 292-294, 2001.
- 8 ZUHAILAWATI, H.; YONG, T. L. Consolidation of dispersion strengthened copperniobium carbide composite prepared by in situ and ex situ methods. **Materials Science & Engineering A**, v. 505, p. 27-30, 2009.
- 9 SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying**. Materials Park, OH: Powder metal Technologies and applications, v. 7, 1998. 80-179 p.
- 10 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**,v. 46, p. 1-184, 2001.