

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DO AÇO FERRÍTICO/MARTENSÍTICO EUROFER REFORÇADO COM CARBETO DE TÂNTALO (TaC)¹

Leiliane Alves de Oliveira²

Uílame Umbelino Gomes³

Calson Pereira Souza⁴

Murillo Menna Barreto de Mello Junior⁵

Sérgio Renato da Silva Soares⁶

Resumo

Os materiais componentes dos reatores nucleares sofrem exposição de vários tipos de radiações, radiação gama, radiação de plasma, incidência de nêutrons entre outros. Estas ações tornam necessário o desenvolvimento de materiais especiais resistente a esses processos que provocam forte degradação desses materiais. O aço ferrítico/martensítico Eurofer é um forte promissor na utilização em reatores nuclear, pois possui menor inchamento por irradiação ionizante, ou seja, maior resistência aos danos causados pela radiação. O presente trabalho objetiva um melhoramento nas propriedades mecânicas do aço Eurofer reforçado com partículas nanométricas de carbeto de tântalo (TaC). Os pós foram moídos num moinho planetário por 5hs, compactados num prensa uniaxial a frio com carga de 600 MPa e sinterizadas em um forno à vácuo de 10^{-4} torr nas temperaturas de 1150 e 1250°C por 30 e 60 minutos. O produto final foi caracterizado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de microdureza. Os resultados das microdurezas dos compósitos de matriz metálica (CMM) foram satisfatórios em relação ao aço puro.

Palavras-chave: Nanométricas; Sinterização; Compósitos de matriz metálica.

STUDY OF STEEL SINTERING FERRITIC / MARTENSITIC EUROFER REINFORCED TANTALUM CARBIDE (TaC)

Abstract

The component materials of nuclear reactors suffer exposure to various types of radiation, gamma radiation, plasma radiation, neutron incidence among others. These actions make it necessary to develop special materials resistant to these processes that cause serious degradation of these materials. The stainless ferritic / martensitic Eurofer is a strong promise in use in nuclear reactors because it has less swelling in ionizing irradiation, or increased resistance to radiation damage. The present paper an improvement in the mechanical properties of Eurofer steel reinforced with nanosized particles of tantalum carbide (TaC). The powders were milled in a planetary mill for 5 hours, compacted in a uniaxial cold pressing load of 600 MPa and sintered in a furnace at 10^{-4} torr vacuum at temperatures of 1150 to 1250°C for 30 to 60 minutes. The final product was characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and microhardness testing. The results of microhardness of metal matrix composites (MMC) were satisfactory in relation to pure steel.

Keywords: Nanometrics; Sintering; Metal matrix composites.

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

² Engenheira de Materiais. Aluna de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, RN, Brasil.

³ Graduado em física Sócio da ABM. Dr. Professor Associado. Departamento de Física. UFRN. Natal, RN, Brasil.

⁴ Graduado em Engenharia química Dr. Professor. Departamento da Química. UFRN. Natal, RN, Brasil.

⁵ Graduado em engenharia elétrica Mestre. Técnico do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais. UFRN. Natal, RN, Brasil.

⁶ Graduado em Engenharia Mecânica. Dr. Professor. Adjunto III. Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT. Rondonópolis, MT, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Estudos mostram que os aços podem ter suas propriedades melhoradas com a adição de partículas de óxidos ou carbetos dispersos na matriz metálica.⁽¹⁻⁴⁾ Dentre estas propriedades podemos citar a resistência mecânica, onde o reforço com partículas dispersas na matriz pode aumentar a temperatura de trabalho do aço, pois este reforço atua como um mecanismo que impede o movimento das discordâncias que, por consequência, observa-se uma melhora na resistência a fluência, evita a propagação de trincas e aumenta a resistência à fadiga.^(5,6) Segundo Klueh e colaboradores, temperaturas de trabalho de aproximadamente 700°C são alcançadas quando partículas de óxido dispersas na matriz metálica do aço são produzidas por metalurgia do pó e tratamentos termomecânicos.

O Estado do Rio Grande do Norte é um grande produtor de minério de metais refratários (W, Ta, Nb), minerais cerâmicos (diatomita, caulim, feldspato, mica, barita, argilas etc) e outros minerais contendo terras raras e pedras semi-preciosas. Todavia essa riqueza natural do estado que o coloca entre os cinco maiores produtores de minerais do país não tem revertido em progresso e desenvolvimento para a região, principalmente devido à falta de agregação tecnológica a matéria-prima local.

Dados estatísticos mostram uma produção nos Estados Unidos de 473.804 toneladas de ferro e aço pela metalurgia do pó no ano de 2004. Estima-se que, devido ao custo, a produtividade e as propriedades requeridas que mais de 70% dos produtos são sinterizados por fase líquida para promover a densificação em baixas temperaturas.⁽⁷⁾ Contudo o uso da fase líquida nem sempre traz um efeito positivo. A sua presença nas interfaces e contornos de grão melhora a densificação, mas também tem uma forte influência no mecanismo de deformação. Quando a sua qualidade aumenta, verifica-se a degradação de propriedades do material, como a dureza.

Dentro desse contexto pretende-se obter, através da técnica de Metalurgia do Pó (M/P) um novo material sinterizado a partir da moagem de alta energia do material particulado de aço inoxidável ferrítico/martensítico (Eurofer97) com carbetos de tântalo (TaCs).

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de um novo material Compósito de Matriz Metálica - CMM capaz de ter uma boa densificação e alta dureza para aplicações especiais como reatores nuclear, materiais de corte, etc. Para isso tem-se estudado qual a melhor rota de sinterização com o uso dos diferentes pós de TaC, apresentando assim, um estudo sobre o desenvolvimento e a caracterização desse CMM, tendo como matriz um aço inox ferrítico/martensítico (Eurofer97) e contendo reforços de pós de carbetos de tântalo, com dimensões nanométricas, consolidado pela via da sinterização em fase sólida. Os carbetos foram escolhidos por serem estáveis, não reagindo com a matriz metálica, além de apresentarem alto ponto de fusão e alta dureza.⁽⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

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 Carbetos de Tântalo e um pó comercial de Carbetos 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 para observar a microestrutura. Para revelar a microestrutura foi usado o reagente Vilela a 2%. Para avaliar as propriedades mecânicas, o ensaio de microdureza Vickers foi realizado utilizando um microdurômetro com carga de 100kgf durante 15 segundos.

A moagem do cavaco foi realizada num moinho de alta energia (MAE), com rotação de 400rpm por 5 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. Primeiramente foi utilizado apenas o pó do aço Eurofer e depois foi adicionado 3% em peso de carbeto de tântalo (TaC UFRN/TaC comercial) ao aço ferrítico/martensítico

Antes do processo de conformação dos pós, eles foram recozido no forno resistivo a vácuo numa temperatura de 950°C por 30 minutos com uma taxa de 10°C/min. No caso dos compósitos particulados com o TaC UFRN além do recozimento, foi necessário a adição de 2% de parafina para uma melhor compactação. Os materiais particulados foram compactados em matriz metálica cilíndrica de aço VC131 com diâmetro e altura de 5 mm. A compactação foi feita por prensagem uniaxial com ação única do pistão superior. As medidas de carga aplicada à massa de pó em função do deslocamento do pistão foram realizadas numa prensa hidráulica. A pressão de compactação máxima aplicada foi de 600 MPa. Foram compactadas amostras de aço inox ferrítico/martensítico puro e amostras misturadas de aço com os diferentes carbetos.

Os experimentos de sinterização foram realizados num forno resistivo a vácuo da empresa Centor Vacuum Industries. As amostras compactadas foram sinterizadas a 1150°C e 1250°C nos tempos de 30 e 60 minutos sob vácuo $\leq 10^{-4}$ Torr. As amostras sinterizadas forma embutidas e polidas com pasta diamantada até uma granulometria $\cong 1\mu\text{m}$ para a realização das medidas de microdureza assim como para as análises de microscopia óptica e MEV. As descrições da nomenclatura dos sinterizados estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição da nomenclatura das amostras sinterizadas

Nomenclatura das Amostras	Descrição da Nomenclatura
EP11	Eurofer Puro sinterizado na temperatura de 1150°C por 30 minutos
EP52	Eurofer Puro sinterizado na temperatura de 1250°C por 60 minutos
ETU11	Eurofer com TaC UFRN sinterizado na temperatura de 1150°C por 30 minutos
ETU52	Eurofer com TaC UFRN sinterizado na temperatura de 1250°C por 60 minutos
ETC11	Eurofer TaC comercial sinterizado na temperatura de 1150°C por 30 minutos
ETC52	Eurofer com TaC comercial sinterizado na temperatura de 1250°C por 60 minutos

EP=Eurofer Puro; ETU=Eurofer + TaC UFRN e ETC=Eurofer+TaC Comercial, fornecido pela Aldrich. Os primeiros número 1= a 1150°C e 5= a 1250°C (Temperatura de sinterização); e os últimos números, 1= a 30 minutos e 2= a 60 minutos (tempo de sinterização)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1(MO) e 2(MEV) apresentam as micrografias dos sinterizados na temperatura de 1150°C em tempo de 30 minutos. De acordo com a Figura 1 observa-se o comportamento da microestrutura dos sinterizados de aço puro e dos sinterizados reforçados com TaC. Observa-se um grande número de poros com formas irregulares num estágio de sinterização inicial de acordo com Gomes,⁽⁹⁾ no qual diz que a taxa de formação do pescoço e a contração são pequenas e o tamanho do grão é menor que o da partícula. A imagem da Microscopia Óptica (MO) Figura 1 confirma o resultado de um sinterizado ainda em estágio inicial de sinterização como é observado na forma das partículas e dos poros que ainda estão se conformando nos três sinterizados diferentes, sendo a amostra de aço com TaC UFRN (Figura 1b) com um maior quantidade de poros em relação ao sinterizado de aço puro (Figura 1a). e o de aço com TaC comercial (Figura 1c).



Figura 1. Micrografias (MO - 500x) dos sinterizado a 1150°C por 30 minutos; (a) Eurofer Puro, (b) Eurofer com TaC UFRN e (c) Eurofer com TaC comercial.

Na Figura 2 estão presentes as imagens do MEV das amostras sinterizadas a 1150°C/30min, nas quais também se observa a presença de poros mas pode-se ver a distribuição das partículas de TaC na matriz metálica no caso das amostras da Figura 2b e 2c. Tem-se uma dispersão dos carbeto (parte branca) na matriz metálica do aço (parte cinza). No caso do sinterizado do aço com TaC UFRN, os carbeto estão dispersos na região em volta dos poros, o que pode ter dificultado o

fechamento dos mesmo, já o sinterizado do aço com TaC comercial este estão dispersos de forma aleatória na matriz metálica como pode-se observa na Figura 2c.

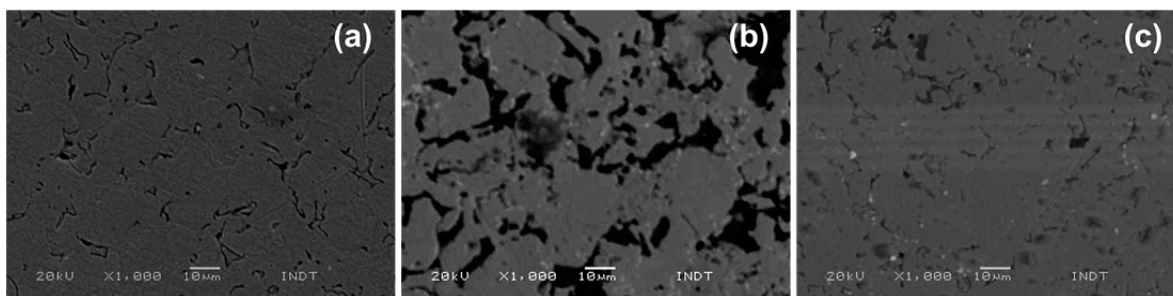


Figura 2. Micrografias (MEV - 1000x) dos sinterizado a 1150°C por 30 minutos; (a) EUROFER Puro, (b) EUROFER com TaC UFRN e (c) EUROFER com TaC comercial.

As Figuras 3 e 4 apresentam a micrografias (MO e MEV) dos sinterizados na temperatura de 1250°C em tempo de 60 minutos. Observando as micrografias (MO) dos sinterizados de aço puro (Figura 3a), sinterizado de aço com TaC UFRN (Figura 3b) e sinterizado de aço com TaC comercial (Figura 3c). É observada a porosidade que trata-se de poros pequenos e bem arredondados que indica o estágio final de sinterização. Os modelos idealizados de sinterização feitos por vários autores são específicos para cada estágio. Como o modelo de crescimento de grão para o 1º estágio, o modelo da contração dos pós para os estágios intermediário e final e o modelo da contração dos poros para o estágio final.⁽¹⁰⁾ Na Figura 3a observa-se na micrografia da amostra sinterizada de aço Eurofer puro os tamanho dos contornos de grão e a presença de duas fases, ferrita (parte mais clara) e a martensítica (parte mais escura), na Figura 3b tem-se o sinterizado ETU52, ainda com a presença de muitos poros, em relação, aos outros dois sinterizados nas mesmas condições, porém poros em formas segmentadas nas partículas e também em forma arredondadas o que indica uma sinterização em estágio saindo di intermediário e seguindo para o estágio final. Observa-se uma microestrutura com fases difusas, partes claras e escuras. Na Figura 3c tem-se uma amostras densificada, com contornos de grão com formas e tamanhos regulares e pequeno, porém, .com a presença de uma fase única, bem característica de uma fase ferrítica, o que pode influenciar nas propriedades mecânicas do material.

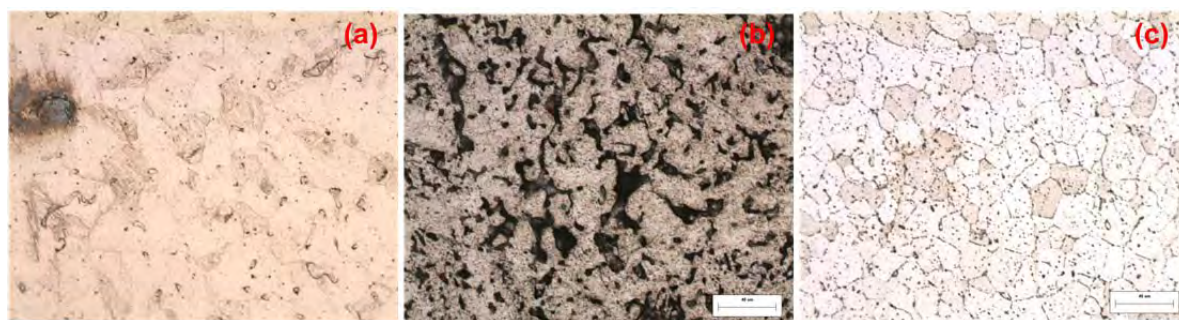


Figura 3. Micrografias (MO - 500x) dos sinterizado a 1250°C por 60 minutos; (a) Eurofer Puro(EP52), (b) Eurofer com TaC UFRN(ETU52) e (c) Eurofer com TaC comercial(ETC52).

Nas imagens do MEV (Figura 4), observa-se a dispersão das partículas de TaCs nos compósitos ETU52 e ETC52 neste a dispersão do TaC(parte branca) se encontra disperso nos contorno de grão da matriz metálica(parte cinza), já no caso da amostra ETU52 ainda com a presença de muitos poros, tem-se um grande

aglomerado de partículas e partículas de TaC dispersas aleatoriamente na matriz metálica, entre os contornos e dentro dos poros da amostra sinterizada, dificultando assim, o fechamento dos poros e não densificação do material. Na Figura 4a tem-se o sinterizado de aço Eurofer puro com uma microestrutura que indica está no estágio final, pois os poros são pequenos e arredondados, típicos desse estágio.

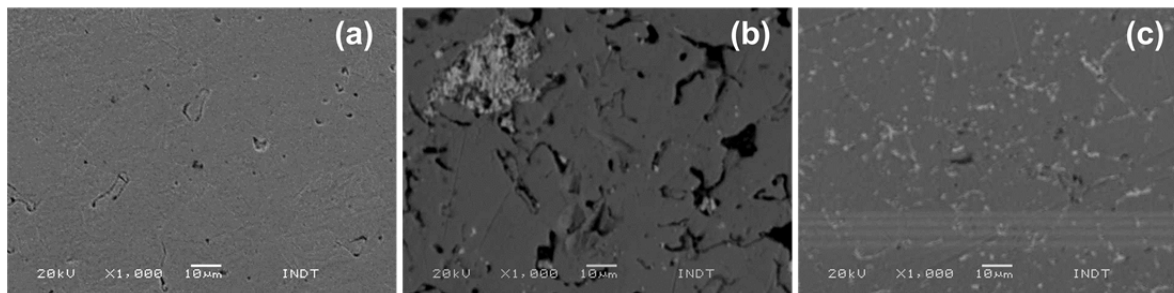


Figura 4. Micrografias (MEV - 1000x) dos sinterizado a 1250°C por 60 minutos; (a) Eurofer Puro(EP52), (b) Eurofer com TaC UFRN(ETU52) e (c) Eurofer com TaC comercial(ETC52)I.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de micro-dureza obtidos para amostras de Eurofer 97 puro sinterizadas na temperatura de 1150 e 1250°C e tempo de 30 e 60min. Como pode ser visto independente do tempo de sinterização usado, os valores das micro-durezas variam de 302HV à 700,6HV este resultado está coerente com a maior temperatura de sinterização que é de 1250°C, no caso da amostra ETU52(Eurofer com TaC UFRN sinterizado a 1250°C por 60 min). Isso pode esta relacionado também a mudança de fase que pode está ocorrendo devido a variação do tempo e da temperatura de sinterização das amostra de uma forma geral.

Observa-se que a amostra ETU52 obteve o valor de dureza mais elevada em relação a todas outras amostras, isso está relacionado com o tamanho da partícula bastante fino, descrito no procedimento experimental, e também com os parâmetros de sinterização dessa amostra, que foi sinterizada a 1250°C por 60 minutos. Mesmo não se tratando de uma amostra bem densificada.

Pode-se observar ainda na Tabela 2 a imensa diferença dos valores de micro-dureza entre a amostras de aço puro, aço com o TaC UFRN e aço com o TaC comercial, ambos sinterizados numa mesmas temperaturas e mesmo tempos de sinterização. Todas estas diferenças no valor da micro-dureza das amostras moídas por 5 horas e reforçada com TaCs podem também estarem, provavelmente, associadas à dispersão de partículas grossas e/ou finas na matriz metálica, e isso se deve ao processo de síntese dos carbetos, o da UFRN mesmo com baixo aporte de energia, produziu partículas com tamanhos cristalito pequenos e mais homogêneo, em relação ao fornecido pela Aldrich, ou ainda pode está relacionado aos parâmetros de sinterização, ou pode está relacionado a transformação de fase, tipo, no sinterizado com o TaC comecercil a fase que prevalece é a ferríta, que possui baixa dureza, enquanto que nos sinterizados com o TaC UFRN tem a presença de outras fases, ou seja, o compósito continua ferrítico/martensítico como o aço inicial, além da presença das partículas, finas, dispersas ou embutidas na matriz metálica do aço Eurofer.

Tabela 2. Resultados da microdureza dos compósitos moídos por 5 horas, sinterizados nas temperaturas de 1150 e 1250°C por 30 e 60 minutos.

Amostras	Microdurezas (HV)
EP11	302 ± 10,2
EP52	636,8 ± 35,6
ETU11	322,6 ± 13,5
ETU52	700,6 ± 17,0
ETC11	117,44 ± 8,6
ETC52	191,2 ± 8,0

EP=Eurofer Puro; ETU=Eurofer + TaC UFRN e ETC=Eurofer+TaC Comercial, fornecido pela Aldrich.

4 CONCLUSÃO

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, e obteve uma boa dispersão dos cabertos na matriz metálica.

Para as amostras sinterizadas de aço puro, com o aumento de temperatura houve um aumento nos tamanho de grão, já no caso das amostras com a adição do TaC os grão reduziram de tamanho ou se mantiveram estáveis.

Amostras sinterizadas na temperatura de 1250°C e tempo de 60 minutos pode ser considerado os melhores resultados de microdurezas, que são: 636,8; 700,6 e 191,2HV para as amostras, respectivamente, EP52, ETU52 e ETC52.

Houve uma diferença considerável nos resultados da microdureza dos compósitos reforçados com TaC UFRN e com o TaC fornecido pela Aldrich, sendo este com o menor valor de microdureza em todas as temperaturas e tempos de sinterização, menor até mesmo do que o sinterizado de aço puro, isso pode está relacionado com a variação na mudança de fases dos sinterizados, além dos diferentes TaCs utilizado.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 LUCON, E.; LEENAERS, A.; VANDERMEULEN, W. Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after neutron irradiation at 300°C. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, p. 2438-2443, 2007.
- 2 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.
- 3 FURUKAVA, M., Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio – NbC. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, (2007).
- 4 OLIVEIRA, L. A.; Estudo da Sinterização do Aço Inox 316L reforçado com 3% de Carbeto de Tântalo - TaC Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais UFRN Natal, 2008.
- 5 CASTRO, V. et al. Mechanical dispersion of Y2O3 nanoparticles in steel EUROFER97: process and optimization. **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, p. 228-234, 2003.

- 6 CASTRO, V. et al. Mechanical and microstructural behaviour of Y₂O₃ ODS EUROFER97. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 196-201, 2007.
- 7 ASM Handbook Volume 7, **Powder Metal Technologies and Applications** Editor(s): W.B. Eisen, B.L. Ferguson, R.M., German, R. Iacocca, P.W. Lee, D. Madan, K. Moyer, H. Sanderow, and Y. Trudel; (1998).
- 8 SOUZA, C. P.; MEDEIROS, F. F. P.; GOMES, U. U., Obtenção De Carbetos De Tântalo Nanoestruturado A Baixa Temperatura A Partir De Precursor Oxalato (Nh₄)₃[TaO(C₂O₄)₃].1,5h₂O Através De Reação Gás-Sólido. (2005)
- 9 GOMES, U. U.; Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações. Natal. UFRN Editora Universitária. (1995).
- 10 THÜMMLER, F., OBERACKER, R.; An Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials, (1993).