

# SÍNTESE E ESTRUTURA DO COMPOSITO METAL-CERÂMICO 316L/SYCRO\*

José Firmino Salvador<sup>1</sup>  
HaimonDiniz Lopes Alves<sup>2</sup>  
Arthur Sant'AnaCavichini<sup>3</sup>  
Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando<sup>4</sup>

## Resumo

O compósito formado de aço 316L com 10% de perovskita dupla  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  (SYCRO) foi sinterizado com sucesso utilizando a nanotecnologia Top Down associada a metalurgia do pó. Imagens de MEV mostraram que as nanopartículas de SYCRO se depositaram na superfície do aço de forma homogênea. Os espectros de dispersão das imagens confirmaram a presença dos elementos Sr e Re espalhados de forma homogênea na superfície do compósito, o que corrobora com as imagens observadas por MEV. Medidas de difração de raios-X mostrou revelou que as partículas de SYCRO encontram-se embebidas na matriz do aço 316L. Susceptibilidade magnética a.c. mostrou que o compósito possui ferromagnetismo e Tc próximo ao encontrado na literatura para o composto cerâmico  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ , o que certifica que a sinterização do compósito foi obtida com sucesso.

**Palavras-chave:** Composito; 316L;  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ ; Nanotecnologia; Microtomografia; DRX; MEV

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE METAL-CERAMIC COMPOSITE 316L / SYCRO

### Abstract

The composite formed by 316L steel with 10% of  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  (SYCRO) double perovskite was successfully sintered using Top Down nanotechnology associated with powder metallurgy. MEV images showed that the SYCRO nanoparticles were deposited on the steel surface homogeneously. The scattering spectra of the images confirmed the presence of the Sr and Re elements scattered homogeneously on the surface of the composite, which corroborates the images observed by SEM. X-ray diffraction measurements showed that SYCRO particles were embedded in the 316L steel matrix. Magnetic susceptibility a.c. showed that the composite has ferromagnetism and Tc close to that found in the literature for the ceramic composite  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ , which certifies that the sintering of the composite was obtained successfully.

**Keywords:** Composite; 316L;  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ ; Nanotechnology; Microtomography; DRX; SEM.

<sup>1</sup> Engenheiro Mecânico Aeronáutico, Mestre em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

<sup>2</sup> Físico, Doutor em Engenharia Nuclear, Professor, Departamento de Física Aplicada e Termodinâmica, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>3</sup> Físico, Mestre em Engenharia Mecânica, Estudante de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, Espírito Santo, Brasil.

<sup>4</sup> Físico, Doutor em Física, Professor, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, Espírito Santo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O aço austenítico 316L (S31603) contém um baixo teor de carbono (0,03%) e possui alta resistência à corrosão geral, corrosão por PIT, corrosão intragranular e fragilização por corrosão sob alta tensão mecânica (1,2). Por ser um aço muito utilizado em aplicações corriqueiras de resistência a corrosão e de fácil aquisição, ele se torna um bom candidato para aplicações científicas. Além disso, o aço em questão não apresenta resposta magnética na condição recozida segundo dados fornecidos pelo fabricante.

Perovskitas duplas, por sua vez, têm sido de grande interesse recentemente devido a sua grande gama de propriedades (3). Dentre elas, o composto  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  é um dos que vem se destacando devido às suas propriedades: condutora e ferromagnética em temperatura ambiente (4). Estudos recentes (4) mostraram que uma pequena quantidade (10%) do elemento Y substituindo o Sr em seu sítio, leva a um aumento da magnetização, além de tornar o material  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) mais susceptível à mudança do campo magnético. Entretanto, as perovskitas duplas em geral apresentam algum tipo de degradação. A SYCRO, em particular, apresenta problemas com umidade e presença de carbono em alta temperatura.

Para a produção de um compósito que seja resistente à corrosão e que tenha resposta magnética poderá ser de interesse para a produção de dispositivos estruturais, atuadores e sensores magnéticos que precisem estar imersos em ambientes extremos, como: indústria petroquímica, de alimentos, usinas térmicas, indústria farmacêutica e usina nuclear. Ou seja, pretende-se combinar propriedades mecânicas e químicas do aço 316L com as propriedades magnéticas da perovskita SYCRO para obter propriedades magnéticas de forma controlável, quanto à composição e faixa de temperatura de trabalho, para aplicações em ambientes quimicamente e termicamente agressivos. O compósito então obtido poderá apresentar características de resistência química e mecânica controladas pela composição percentual de cada um.

## 2 DETALHES EXPERIMENTAIS

A sinterização do compósito AISI 316L/ SYCRO foi realizada através de difusão de estado sólido. O composto cerâmico SYCRO foi obtido através de método descrito por Orlando et al. (5), seu pó foi então macerado e peneirado em moinho de bola até se obter grãos com tamanhos menor ou igual a  $1\mu\text{m}$ . Pó do aço AISI 316L marca Master-Melt PLUS foi então misturado via moinho de bolas de alta energia (nanotecnologia Top Down) com o pó de SYCRO, de modo que a cerâmica representa-se 10% da massa total. A mistura homogênea nanoestruturada obtida foi então compactada em forma cilíndrica num pastilhador sob uma pressão de 2GPa. O cilindro obtido de 5mm de diâmetro e 12mm de altura foi envolto em uma folha de tântalo e selado a vácuo em um tubo de quartzo com pré-pressurizado com gás Argônio, como mostrado na Figura 1, com o intuito de preservar a estequiometria inicial da cerâmica. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular programável (6), sendo que a amostra foi aquecida por 24 horas em uma temperatura de  $1020^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . A taxa de resfriamento foi de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 1.** Mistura homogênea precursora do compósito compactada envolta em uma folha de tântalo e selada à vácuo em tubo de quartzo.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram feitas com o intuito de observar a microestrutura e composição química do compósito. As medidas de MEV foram realizadas em uma máquina Zeiss, modelo EVO MA10, equipado com um detector X-MaxN da Oxford Instruments.

Para se observar a cristalinidade da cerâmica em meio ao compósito, medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas em uma máquina de raios-X convencional Bruker D8 Advance. O comprimento utilizado foi de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  com passo de  $0,02^\circ$  em um intervalo de  $15^\circ$ - $100^\circ$ . Refinamento Rietveld foi realizado utilizando o software FullProf Suite (7).

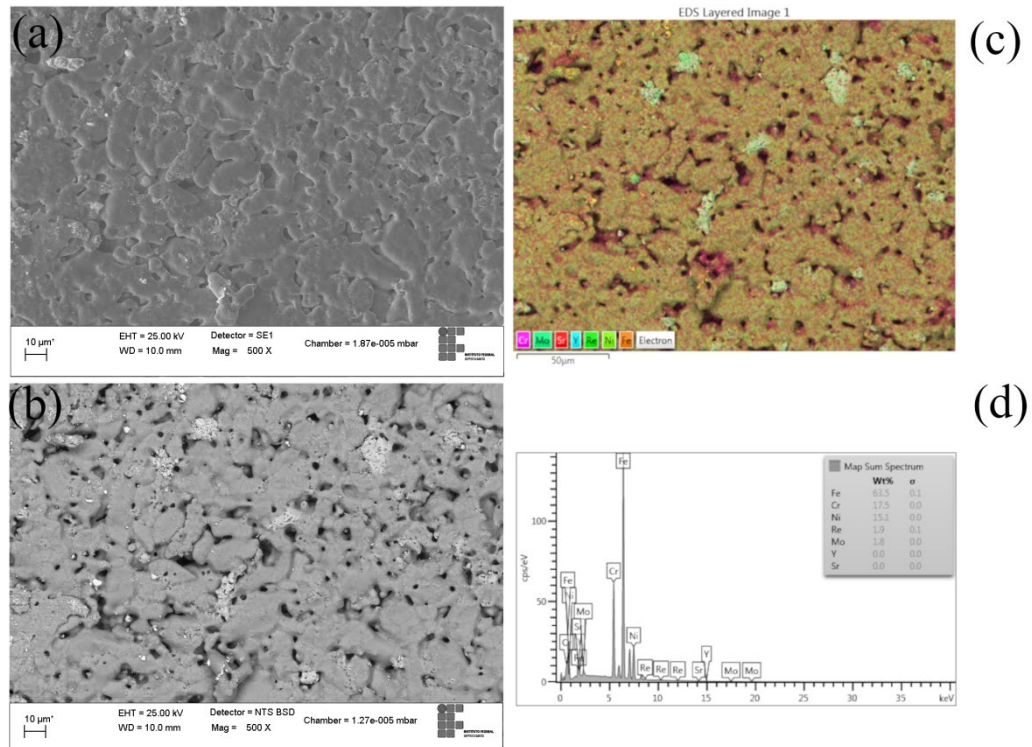
Susceptibilidade magnética a.c. em temperatura ambiente foi realizada no compósito AISI316L/SYCRO, a fim de determinar se houve mudança na resposta magnética da cerâmica SYCRO no compósito. Essas medidas foram realizadas em um susceptômetro programável (6).

Microtomografia computadorizada por raios-X ( $\mu$ CT) foi realizada para analisar a distribuição 3D das partículas e defeitos na amostra. A medida foi feita em um microtomógrafo Bruker, modelo 1173, de alta energia. Os parâmetros de medida utilizados foram: energia de 130 kV e corrente de 61  $\mu$ A; matriz do detector de 2240 x 2240 pixels; tamanho de pixel magnificado de 6  $\mu$ m; passo angular de  $0,5^\circ$ ; número de 5 frames para cada projeção e filtro de Cobre de 0,50 mm.

### 3 Resultados e Discussão

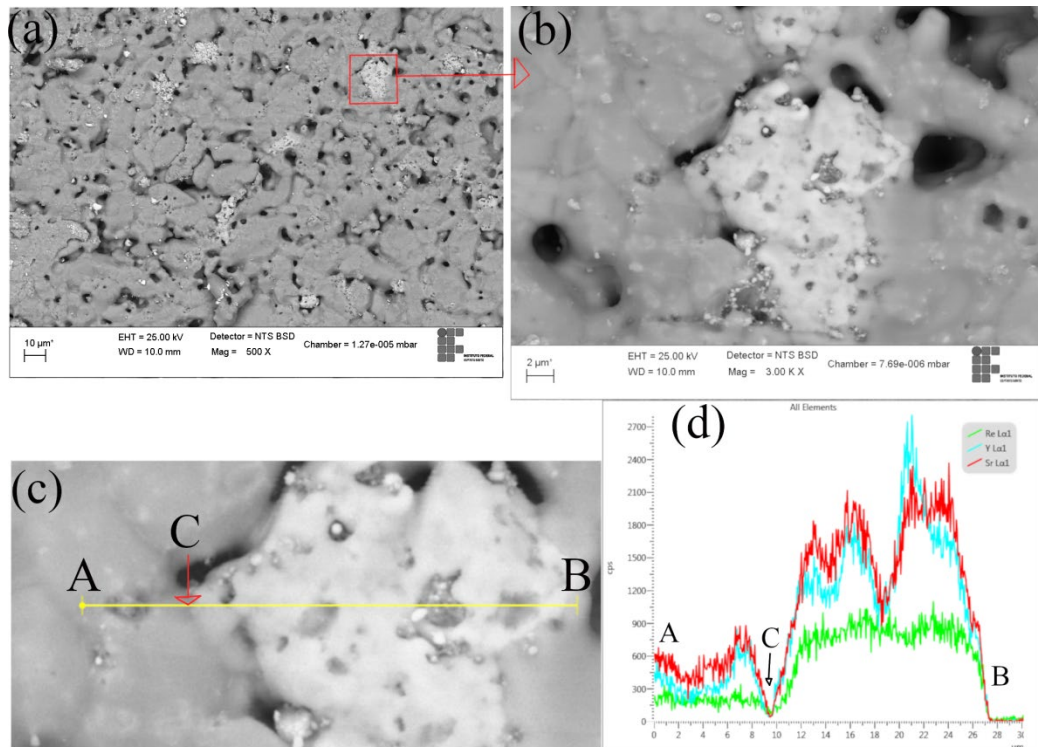
O compósito sintetizado AISI316L/SYCRO mostrou-se bem formado, com aspecto metálico e denso.

Imagens de MEV (Figura 2) mostraram uma boa formação do compósito com uma presença considerável de poros. As regiões brancas observadas na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 2b) indicam a presença de partículas de SYCRO (regiões claras) depositadas no aço (regiões escuras). Medidas de EDS (Figura 2c e Figura 2d) comprovam uma concentração do elemento Renas partes mais claras. A grande concentração do elemento Crem relação ao Re no espectro de dispersão, observado nas figuras Figura 2c e Figura 2d, é devido ao mesmo também estar presente na composição do aço (entre 16%-18%), o que impossibilita a distinção de sua concentração no aço e no composto cerâmico.

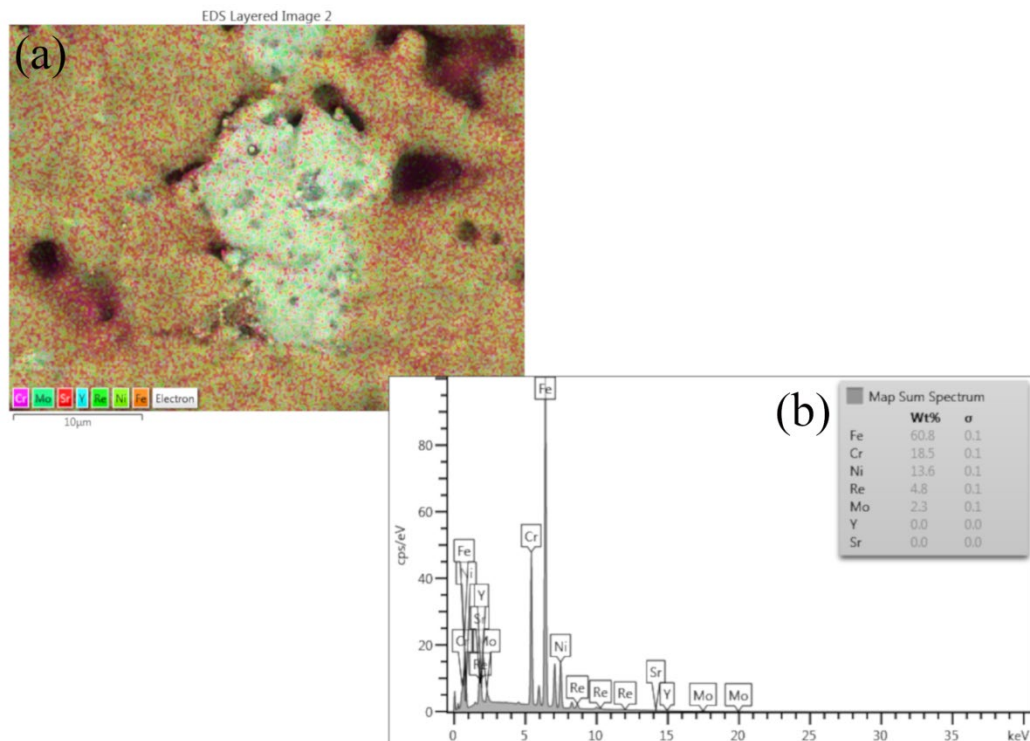


**Figura 2.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do composto 316L/SYCRO. (a) Imagem de elétrons secundários em 500 X. (b) Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X. (c) Mapa de espectroscopia de energia dispersiva em 500 X e espectro de dispersão (d).

A fim de investigar melhor o que as regiões claras, uma aproximação maior foi realizada em um dessas regiões (Figura 3a e Figura 3b). Uma medida de espectroscopia de elétrons dispersivos em forma de linha contínua foi realizada (figura 3c) a partir de um ponto A, fora da região clara, até um ponto B. O resultado da medida é mostrado na Figura 3d. Podemos observar que a concentração de Sr, Y e Re aumentam à medida que a linha se aproxima da região clara, o que comprova que a região é composta pela perovskita SYCRO. Um mapeamento por EDS da mesma região (Figura 4a) mostrou que a região escura observada na Figura 3b é composta em maioria pelo aço e que a região mais clara é composta pela cerâmica.



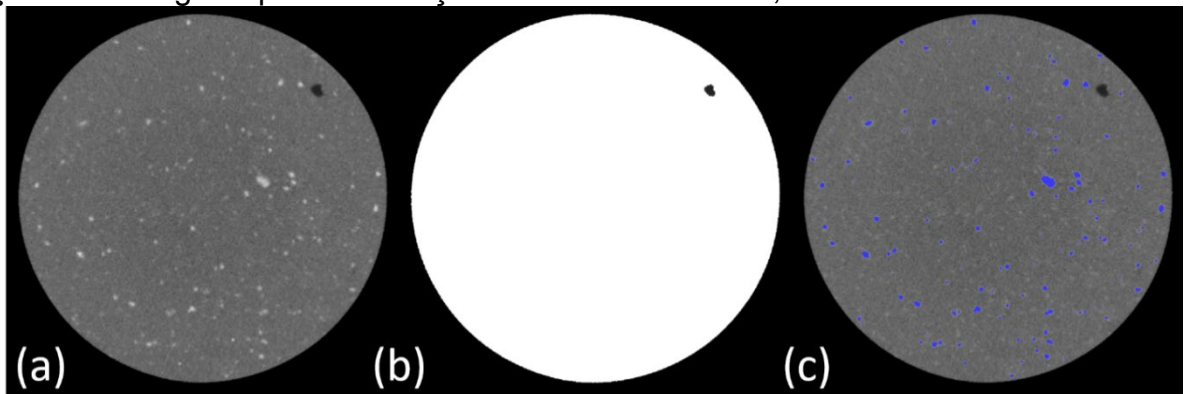
**Figura 3.** Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X (a) com aproximação em 3000 X da região indicada com seta (vermelha) (b). EDS em linha da região aproximada (c) do ponto A ao ponto B. O ponto C em destaque representa a fronteira entre o grão de aço 316L e o grão da perovskita SYCRO. (d) Gráfico de dispersão em função da distância percorrida pela linha. Os pontos A, B e C são os pontos destacados na figura c.



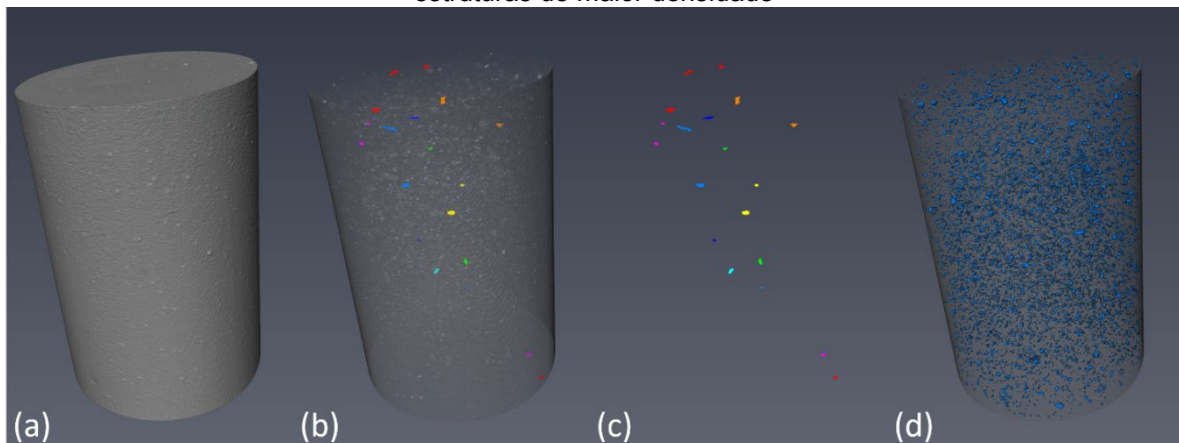
**Figura 4.** Mapa de EDS da região em aproximação de 3000 X (a) destacando a presença de um grão de perovskita ao centro (região clara), onde se destacam o elemento Re, e aço na região externa ao grão da perovskita (região escura). (b) Gráfico de dispersão do mapa de EDS.

Imagens de  $\mu$ CT (figura 5 e 6) mostraram a presença de poucos defeitos (poros ou trincas) na estrutura 3D da amostra (figuras 5b, 6b e 6c). Nestas imagens, por padrão, pixels pretos representam estruturas vazias ou de densidade muito baixa, sendo tratadas como background. Pixels com variada tonalidade de cinza representam estruturas de densidade significativa, onde o aumento da tonalidade para o branco representa uma maior densidade da estrutura. É possível distinguir, na figura 5a, duas fases distintas dos materiais que compõem a amostra. Na figura 5c e 6d (em azul) é possível visualizar a distribuição 2D e 3D, respectivamente, dos pixels mais brancos identificados na amostra.

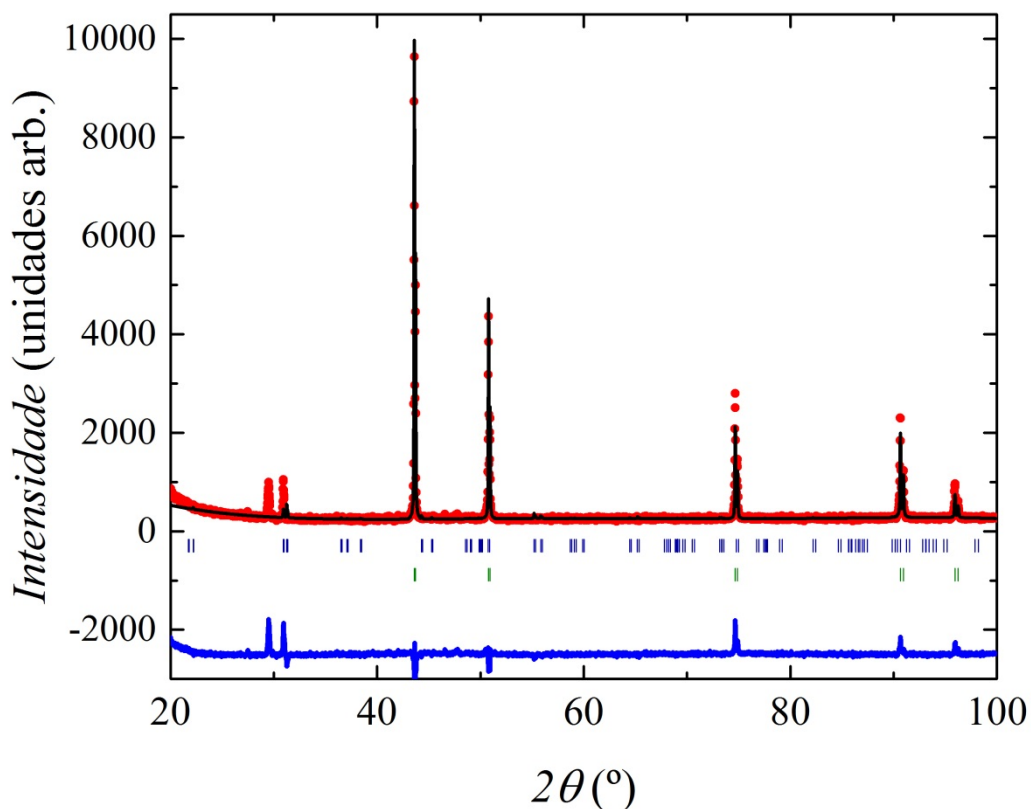
O processamento das imagens obtidas por  $\mu$ CT seguiram, basicamente, os seguintes passos: suavização (smoothing) através de um filtro Non-Local Means (window: 21 pixels; neighborhood: 5 pixels; similarity: 0.6), para melhor homogeneizar os tons da imagem, de forma a permitir uma melhor separação das fases; segmentação interativa (interactivethresholding), separando as estruturas de acordo com as intensidades do histograma, em tons de cinza, da imagem; e operações morfológicas para eliminação de estruturas falsas, devido a ruído.



**Figura 5.** Imagens 2D de  $\mu$ CT (a) original; (b) segmentação dos poros e trincas; (c) segmentação das estruturas de maior densidade



**Figura 6:** Imagens 3D de  $\mu$ CT (a) original; (b) segmentação dos poros e trincas, com borda do volume da amostra; (c) vazios e trincas apenas; (d) segmentação das estruturas de maior densidade



**Figura 7.** Refinamento Rietveld do compósito. Os pontos em vermelho representam o espectro observado experimentalmente, a curva preta indica o espectro calculado pelo refinamento Rietveld, a curva em azul indica a diferença do espectro observado e o calculado, os traços abaixo do espectro (vermelho) indicam os possíveis planos de reflexão da perovskita SYCRO (em azul) e do aço (em verde). Os parâmetros de confiabilidade gerados pelo refinamento foram  $R_p=7,96$ ,  $R_{wp}=11,4$  e  $\chi^2=4,4$ .

Refinamento Rietveld do espectro obtido por difração de raios-X indicou a presença da perovskita dupla no compósito, como observado na Figura 7. Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento para a perovskita dupla em simetria ortorrômbica  $I4/m$  (5) foram  $a=b=5,7796\pm 0,0009$  Å e  $c=8,006\pm 0,002$  Å e para o aço austenítico 316L com simetria cúbica  $Fm-3m$  foram  $a=b=c=3,59236\pm 0,00008$  Å. O percentual de fase encontrado foi de 98,7% para o aço e 1,3% para o SYCRO. A quantidade menor do que a esperada (10%) é devido ao tamanho do grão de SYCRO ser menor do que a precisão instrumental utilizada. Pode-se observar que os parâmetros encontrados para a SYCRO são maiores que os observados por Orlando et al. (5), onde  $a=b=5,5340\pm 0,0002$  e  $c=7,8169\pm (0,0005)$ . Entretanto, medidas mais precisas devem ser realizadas para uma melhor confiabilidade para compreender a deformação ocorrida pela perovskitadupla no compósito.

A figura 8 mostra que o ordenamento ferromagnético cessa em torno de 650 K, e a 1ª derivada indica uma temperatura de transição  $T_c\approx 625$  K. O resultado encontrado corrobora com os resultados encontrados na literatura para o composto SYCRO (4,5), o que certifica que o compósito possui a presença da perovskita dupla.

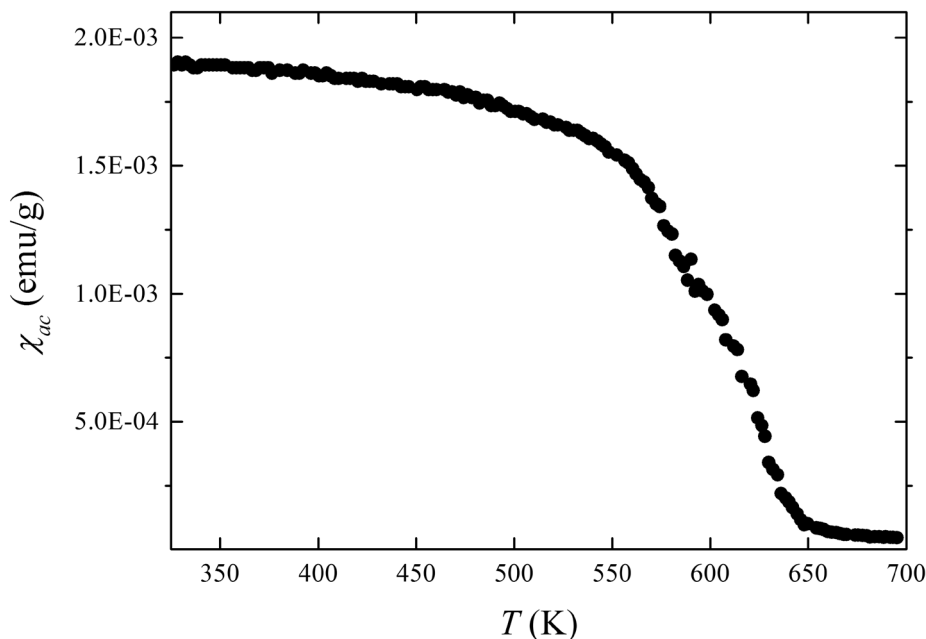


Figura 8. Susceptibilidade a.c. em função da temperatura do compósito.

### 3 CONCLUSÃO

O compósito formado de aço 316L com 10% de perovskita dupla  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) foi sinterizado com sucesso utilizando a técnica Top Down associada a metalurgia do pó. Imagens de MEV mostraram boa formação do compósito com uma presença considerável de poros e que as nanopartículas de SYCRO se depositaram no compósito. Os espectros de dispersão das imagens confirmaram a presença dos elementos da perovskita em meio ao aço no compósito. Medidas de difração de raios-X confirmaram a presença de SYCRO no compósito, porém com um baixo percentual de fase devido a o seu pequeno tamanho do grão. Os parâmetros de rede calculados para a perovskita foram menores do que os observados na literatura, entretanto, são necessárias medidas mais precisas para comprovar tal deformação. Susceptibilidade magnética a.c. mostrou que o compósito possui ferromagnetismo e  $T_c$  próximo ao encontrado na literatura para o composto cerâmico  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$ , o que certifica que a sinterização do compósito foi obtida com sucesso.

Este trabalho indica oportunidades de produção de novos compósitos que podem ser elaborados a partir dessa ideia para diversas outras aplicações: biomateriais, microaquecedores, sensores e atuadores magnéticos para serem utilizados inclusive em ambientes quimicamente agressivos.

### Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer as agências de fomento CAPES, FAPES e CNPQ pelas bolsas de estudo e apoio científico através dos projetos de pesquisa:



CAPES2224/2012, CNPQ CT-Energ 504578/2004-9, CNPQ 471536/2004-0 e FAPES 67666027.

Gostaríamos também de agradecer ao IFES – Campus Vitória, pela colaboração nas medidas de MEV, EDS e DRX. A UFRJ - Campus Fundão, pela colaboração nas medidas de  $\mu$ CT.

## REFERÊNCIAS

- 1 Plaut RL, Herrera C, Escriba DM, Rios PR, Padilha AF. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. *Materials Research*. 2007; 10(4):453-460.
- 2 Ruiz A, Timke T, van de Sande A, Heftrich T, Novotny R, Austin T. Corrosion and microstructural analysis data for AISI 316L and AISI 347H stainless steels after exposure to a supercritical water environment. *Data in Brief*. 2016; 7:1341-1348.
- 3 Vasala S, Karppinen M.  $A_2B'B''O_6$  perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 2015; 43:1-36.
- 4 Kato H, Okuda T, Okimoto Y, Tomioka Y, Oikawa K, Kamiyama T, Tokura Y. Structural and electronic properties of the ordered double perovskite  $A_2MReO_6$  (A=Sr, Ca; M=Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Physical Review B*. 2004; 69:184412.
- 5 Orlando MTD, Cavichini AS, Depianti JB, Passamai JL, Rocha JR, Salvador JF, Orlando CGP. Effects of yttrium doping in ordered double perovskite  $Sr_2CrReO_6$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 687:463-469.
- 6 Passos CAC. Investigação do Diagrama de Fases do Supercondutor (Hg,Re)-1223 Através de Medidas de Transporte. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória – ES, Brasil: 2007.
- 7 Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction Rietveld. *Physica B: Condensed Matter*. 1993;192(1):55-69.