

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO DE MECANO-SÍNTESE SOBRE A SINTERIZAÇÃO DO AÇO AISI 316L CONTENDO ÓXIDO DE TERRAS RARAS

E. G. Araújo, M. F. Pillis, F. Ambrózio Filho, L. V. Ramanathan
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
TRAVESSA R, 400
C.P. 11049, Pinheiros -CEP 05422-970, São Paulo - SP

RESUMO

Neste trabalho foram processadas, via metalurgia do pó, as ligas AISI 316L sem adições e AISI 316L + 0.5;1.0 e 1.5% em peso de CeO₂, através da técnica de mecano-síntese, visando-se homogeneizar a distribuição do óxido na matriz metálica. Observou-se uma melhora na compactabilidade dos pós do AISI 316L com a adição de céria, além de uma melhor densificação destas ligas após a sinterização. Foram efetuados ensaios isotérmicos a 1100°C, sob atmosfera de oxigênio, em balança termogravimétrica para se avaliar o comportamento quanto à oxidação. Observou-se que as adições diminuíram a velocidade de oxidação e aumentaram a resistência à escamação.

Palavras-chaves: mecano-síntese, oxidação, terras raras

ABSTRACT

In this investigation AISI 316L containing 0, 0.5, 1.0 and 1.5% CeO₂ were processed by mechanical alloying to homogenize the oxide distribution within the metallic matrix. Improvements in compactability of ceria containing AISI 316L powders were observed besides an increase in densification of the alloys after sintering. To evaluate oxidation behavior of these alloys, isothermal tests were carried out in a thermogravimetric analyzer at 1100°C in oxygen. Ceria additions decreased oxidation rate and increased scaling resistance

Key words: mechanical alloying, oxidation, rare earths

INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos sobre mecano-síntese (mechanical alloying) foram realizados na segunda metade dos anos 60 por Benjamin⁽¹⁾, e visavam aumentar a resistência a altas temperaturas de superligas à base de níquel, por meio da dispersão de partículas de óxidos.

A mecano-síntese pode ser definida como um processo realizado em moinhos de bolas, de alta energia, onde pós elementares ou pré-ligados são submetidos a uma série de impactos, permitindo a produção de materiais com um alto grau de homogeneidade de composição e refino de grão, além de compósitos com um grande controle microestrutural.

A adição de óxidos de terras raras a ligas formadoras de cromia foi feita através da mistura simples dos pós⁽²⁾. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de produzir aço inox 316L, contendo uma fina dispersão de partículas de óxido de cério, homogeneamente distribuída na matriz metálica, por meio da técnica de mecano-síntese, visando-se melhorar a resistência à oxidação destas ligas em altas temperaturas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a confecção das ligas AISI 316L, AISI 316L + 0.5%;1.0% e 1.5% de CeO₂ em peso, utilizou-se um moinho de alta energia tipo atritor Molinex PE 075. A atribuição foi conduzida por 15 horas, com rotação de 800 rpm, sob atmosfera protetora de nitrogênio com uma vazão de 0.3l/min.

A carga total de 500g, constituiu-se de 83g de pó e 417g de esferas de aço 52100 com diâmetro de 6.35 mm. O pó resultante possuía granulometria inferior a 250 mesh.

Os pós foram compactados em amostras cilíndricas de diâmetro igual a 10 mm e altura de, aproximadamente, 6 mm visando-se atingir uma densidade a verde de 5,4 g/cm³.

As amostras foram então sinterizadas por 1 hora a 1250°C sob atmosfera de hidrogênio, com taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 20°C/min.

As pastilhas sinterizadas foram cortadas em pequenas amostras de aproximadamente 3x3x1 mm para os ensaios de oxidação. O acabamento superficial foi feito em papel abrasivo de carbeto de silício com granulometria de 120 mesh. A seguir as amostras foram desengraxadas em acetona.

Os ensaios de oxidação foram conduzidos a 1100°C em balança termogravimétrica Shimadzu modelo TGA-50H, sob uma vazão de oxigênio de 17ml/min.

AISI 316L. Observa-se que no material sem adições o ganho de massa aumenta continuamente, havendo uma escamação em cerca de 750 minutos. Após esta escamação observa-se uma estabilização no ganho de massa.

3. A adição de óxido de cério ao AISI 316L, via mecano-síntese, aumenta a resistência à oxidação e à escamação deste aço a 1100°C.

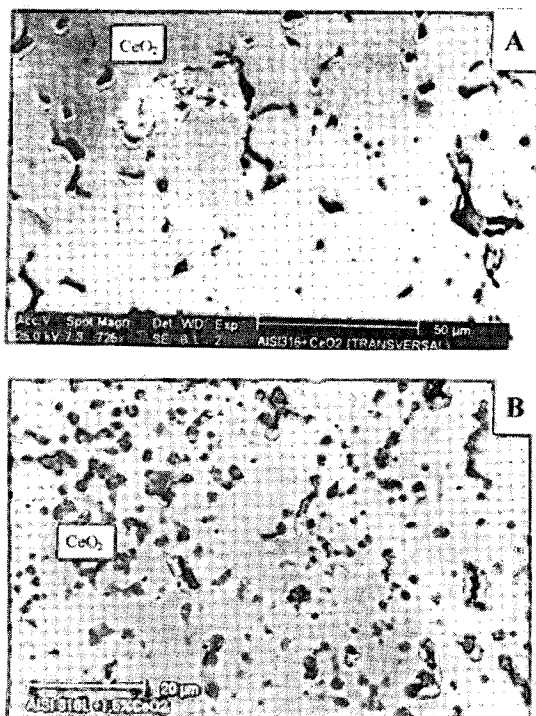


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura do AISI316L + CeO₂. (a) obtido por mistura simples dos pós⁽²⁾; (b) processado por mecano-síntese.

Nas figuras 5a e 5b estão apresentadas as micrografias da superfície do AISI 316L sem adições e 316L+0,5%CeO₂, respectivamente. Observou-se que a liga sem adições sofreu forte escamação. O óxido formado sobre a liga com adição de CeO₂ apresentou-se bastante homogêneo, mais aderente à superfície metálica, tendo apresentado algumas trincas e quase nenhuma escamação.

CONCLUSÕES

1. O processamento do aço inox com adição de céria em moinho de bolas de alta energia diminui a compactabilidade do pó resultante. Mesmo assim a densidade após sinterização se mantém em níveis comparáveis à desses materiais processados por mistura simples.

2. A técnica de mecano-síntese promove uma melhor distribuição das partículas de óxido, proporcionando a obtenção de ligas mais homogêneas, sendo que a homogeneidade da dispersão das partículas de óxido parece influenciar a velocidade de oxidação da liga.

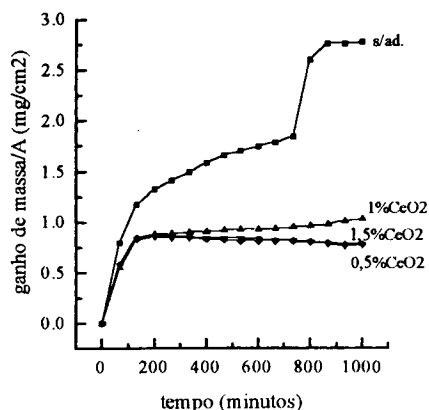


Figura 4. Ganho de massa por unidade de área em função do tempo a 1100°C.

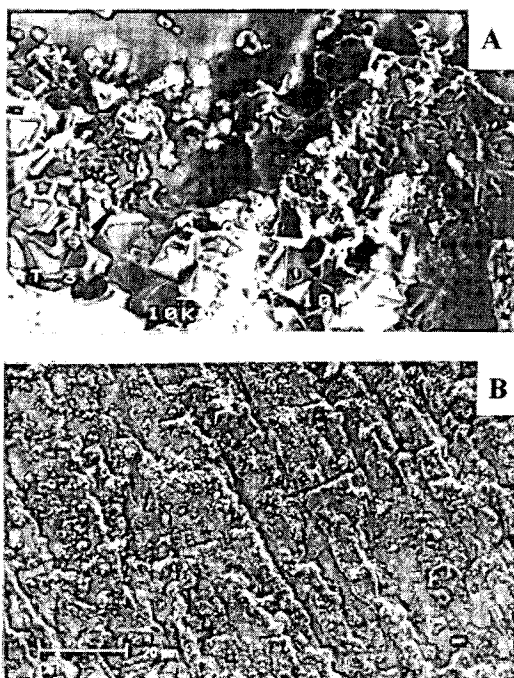


Figura 5. Micrografias eletrônicas de varredura do AISI 316L oxidado a 1100°C com e sem a adição de terras raras. (a) sem adições; (b) com adição de 0,5%CeO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Matérias-primas. A composição química do AISI 316L fornecido por AMETEK SMP Division, obtida por E.D.S foi: 0,355%Si; 16,91%Cr; 1,02%Mn; 13,55%Ni; 1,60%Mo; 0,044%C; 0,008%S e o balanço em ferro. O óxido de cério possui grau de pureza superior a 99%.

Densidade a verde. O processamento por mecano-síntese provoca uma sensível diminuição da compactabilidade do pó de aço inox. Para uma pressão de 650 MPa a densidade geométrica do aço 316L é 6,7 g/cm³ enquanto que, após processamento por mecano-síntese, a densidade reduziu-se a 5,4 g/cm³.

A adição de CeO₂ promove um aumento da densidade a verde para a pressão de 650 MPa: 5,53 g/cm³ para o 316L+0,5%CeO₂; 6,03g/cm³ para o 316L+1,0%CeO₂ e 6,09g/cm³ para o 316L+1,5%CeO₂.

A diminuição da compactabilidade deve-se à mudança na geometria das partículas do aço, que se tornam mais alongadas, e ao alto grau de encruamento que o processo impõe às partículas de inox. O aumento da densidade a verde com a adição de céria é explicado pelo fato de o óxido atuar como um lubrificante, diminuindo o atrito entre as partículas durante a compactação.

Densidade após sinterização. A densidade a verde utilizada foi de 5,4 g/cm³ para todas as composições estudadas e, após a sinterização, a densidade hidrostática variou da seguinte forma: 316L puro = 6,87 g/cm³; 316L+0,5%CeO₂ = 7,00 g/cm³; 316L+1%CeO₂ = 7,03 g/cm³ e 316L+1,5%CeO₂ = 7,01 g/cm³. Ou seja, a adição de óxido de cério promoveu um aumento na densidade do sinterizado, sendo que as amostras das ligas processadas por mecano-síntese tiveram uma elevada densificação após sinterização. Mesmo com baixa densidade a verde conseguiu-se uma densidade final comparável à dos materiais processados pela mistura simples de inox e céria (7 g/cm³)⁽²⁾.

O aumento na densificação pode estar relacionado ao grande aumento do número de discordâncias, provocado pelo processo de mecano-síntese. A alta energia contida nas partículas serviria para ativar os mecanismos de sinterização do aço inox. A diferença entre o material sem adições e aqueles com presença de óxido pode dever-se ao menor tamanho médio destes pós, pois as partículas duras de óxido serviriam como um agente controlador de processo, aumentando a taxa de fragmentação em detrimento da taxa de soldagem, além de as partículas de aço+óxido serem menos alongadas que as partículas de aço sem adição.

Ação do processo de mecano-síntese. Na mecano-síntese os pós são prensados, soldados e fraturados repetidas vezes até que a microestrutura (tamanho de partícula e tamanho de grão) entre em equilíbrio, conforme esquematizado na figura 1. Este processo faz com que as partículas de óxidos sejam cravadas nas partículas de aço e não apenas justapostas como ocorre na mistura simples. Assim,

além da desagregação dos aglomerados, há um efetivo ancoramento dos contornos de grão, pois as partículas de óxido ficam distribuídas homogeneamente em todas as partículas de aço, conforme figura 2.

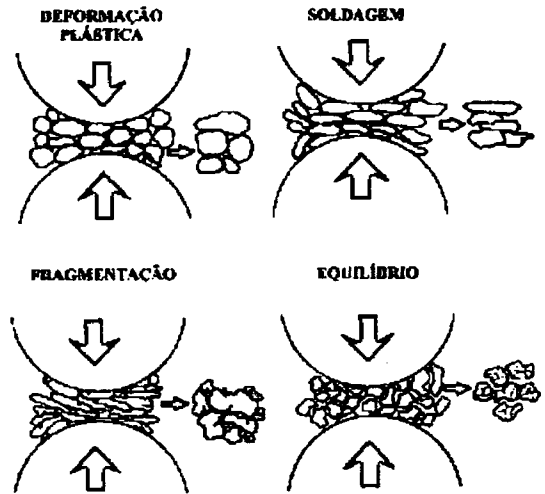


Figura 1. Esquema do processamento de materiais compostos, com presença de partículas de segunda fase, por mecano-síntese.

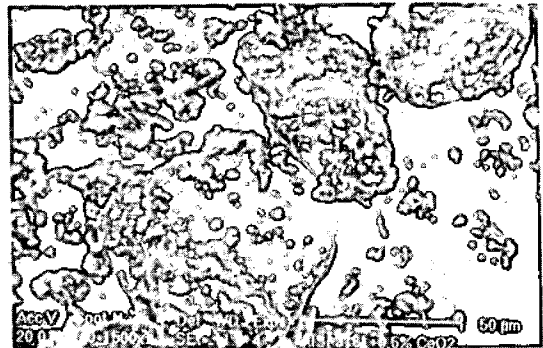


Figura 2. Micrografia eletrônica de varredura mostrando partículas de céria cravadas nas partículas de AISI 316L.

A mistura simples dos pós de aço inox e óxido de terras raras promove a formação de grandes aglomerados de óxidos nas pastilhas sinterizadas, que poderiam ser responsáveis pela pequena influência sobre a velocidade de oxidação⁽²⁾. A figura 3a mostra um aglomerado de óxido de cério no aço AISI 316L. Na figura 3b observa-se o AISI 316L com céria processado por mecano-síntese.

Ensaio de oxidação. Na figura 4 estão apresentados os resultados obtidos para os ensaios de oxidação efetuados a 1100°C.

Pode-se observar que as adições promoveram uma sensível redução na velocidade de oxidação do

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho, conforme processo n° 95/3947-9

REFERÊNCIAS

- (1) BENJAMIN, J.S; Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical Transactions. vol 1, oct. 1979, p. 2943-51.
- (2) PILLIS, M.F. Influência da adição de terras raras sobre a resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia. Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1995.