

SINTERIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM FASE LÍQUIDA (1)

FRANCISCO AMBROZIO FILHO (2)
JOSE MANUEL TORRALBA (3)
LUIS E. GARCIA CAMBRONERO (3)
LUIS FILIPE C. P. DE LIMA (2)
MAURICIO DAVID M. DAS NEVES (2)

RESUMO

Este trabalho estuda a influência que o cobre exerce sobre a sinterabilidade e a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos. Para tanto foram sinterizadas amostras com várias porcentagens de cobre, em uma atmosfera comercial, do tipo N₂-10H₂, a 1150°C, durante 900 e 3600s.

A adição de cobre provocou uma diminuição da porcentagem de nitrogênio absorvido. Os corpos de prova foram analisados por microscopia ótica e eletrônica de varredura, e observou-se a presença de fases líquidas para altas porcentagens de cobre. A técnica de difração de Raios-X não identificou a presença de fases precipitadas.

-
- (1) Trabalho apresentado no II Seminario de Metalurgia do Pó (ABM) - São Paulo - 1991
 - (2) Pesquisadores do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP - BRASIL
 - (3) Pesquisadores do Universidad Politécnica de Madrid - ESPANHA

INTRODUÇÃO

A utilização de componentes fabricados por técnicas de metalurgia do pó tem-se ampliado nos últimos anos (1). As crescentes necessidades de desempenho e qualidade de dispositivos para a filtração, e de componentes de média densidade estimularam o desenvolvimento de rotas alternativas de processamento. Uma destas técnicas consiste em adicionar ao pó do metal de base, pós com menor ponto de fusão, cujos objetivos são: aumentar a eficiência da sinterização, melhorar propriedades e diminuir os custos.

O emprego do aditivo, dependendo da temperatura de sinterização pode formar fases sólidas ou líquidas. Se a temperatura de sinterização for superior a temperatura de fusão do aditivo forma-se-a uma fase líquida, e daí o nome de sinterização com fase líquida. Dependendo do limite de solubilidade no metal base e da quantidade da fase líquida, esta pode ser transitente ou permanente (2).

A sinterização de pós metálicos com aditivos permite utilizar temperaturas e tempos inferiores, aos comumente empregados. A adição cria condições para um rápido e efetivo transporte de massa, e portanto, maior velocidade de sinterização.

O aço inoxidável é um material que associa boas propriedades mecânicas e de corrosão, entretanto, as peças fabricadas via metalurgia do pó (M/P) têm estas propriedades diminuídas. A diminuição na resistência à corrosão é consequência da precipitação de carbonetos de cromo (Cr_23C_6), que é facilitada pela baixa velocidade de resfriamento. Algumas

sinterizações realizadas em atmosferas, que contenham nitrogênio também facilitam a formação de nitretos de cromo (Cr_2N). A queda de resistência mecânica é consequência do crescimento excessivo do grão. Ambas propriedades são influenciadas pela porosidade.

Com objetivo de facilitar a sinterização, e minimizar os efeitos do ciclo térmico podem ser adicionados aos aços inoxidáveis alguns elementos de menor ponto de fusão, como por exemplo, o cobre. Segundo alguns estudos, a sua adição aos inoxidáveis austeníticos melhora a resistência à corrosão, pois diminui a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo (3,4).

Alguns trabalhos sobre sinterização de aços inoxidáveis apresentam temperaturas de sinterização entre 1240 a 1370, utilizando atmosferas com alta porcentagem de hidrogênio ou vácuo (5,6,7). A adição de cobre aos inoxidáveis provoca uma diminuição na temperatura de sinterização. A vantagem econômica é de relevante importância neste caso, pois concomitantemente deixa-se de utilizar atmosferas mais nobres e caras, e aumenta-se consideravelmente a produtividade, através da utilização de fornos contínuos.

O objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito da adição de cobre aos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados, em uma atmosfera industrial, do tipo N_2-10H_2 . Avalia-se ainda, a evolução dimensional e microestrutural das amostras, em função das adições de cobre visando um estudo posterior sobre as características mecânicas e de corrosão.

MATERIAIS E METODOS

Os pós de aço inoxidável AISI 304L e 316L foram fornecidos pela Höganas, com tamanho menor do que 150 μm . O pó de cobre de procedência da Norddeutsche Affinerie, no intervalo granulométrico de 2 a 3 μm foi misturado mecanicamente aos inoxidáveis. Compactou-se amostras dos aços inoxidáveis e das misturas de 8,15 e 20%, em peso, utilizando-se uma matriz uniaxial (700 MPa).

A sinterização foi realizada a 1150C , em atmosfera redutora $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$, durante 900s e 3600s. As densidades do compactado (a verde) e do sinterizado foram obtidas pelo método geométrico. Além disto foram determinadas a dureza superficial (HRa) e a porcentagem de nitrogênio absorvido pelos corpos de prova.

A seguir as amostras foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foi utilizada também a técnica de difração de Raios-X, para avaliação das fases presentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas I e II apresentam as porcentagens alcançadas da densidade teórica, nas condições a verde e sinterizada, para os parâmetros utilizados na sinterização. O aumento da porcentagem de cobre provocou uma melhor compressibilidade do pó. Em situações onde a produção de peças é elevada ocorrerá uma economia substancial, pois a vida útil das matrizes será aumentada.

Apesar dos valores obtidos para as diversas densidades

serem próximas. verifica-se uma tendência de densificação das amostras sem adição de cobre e de expansão para corpos de prova do aço 316L com cobre. No caso do aço 304L com cobre esta tendência não está tão bem definida. O comportamento das amostras sem cobre é conhecido. Com relação às amostras de aço 316L com cobre, a expansão pode ser explicada pela maior interação do líquido com o sólido, devido à redução do óxido de molibdênio permitindo a difusão do cobre no aço, que é responsável pela formação de porosidade secundária (8.9). Este fato não acontece com a mesma intensidade nas amostras de aço inoxidável 304L.

A maioria das amostras sinterizadas durante 3600s apresentou uma concentração de nitrogênio maior. O nitrogênio absorvido pelos corpos de prova, durante a sinterização foi menor para as amostras com maiores porcentagens de cobre. Devido a menor quantidade de nitrogênio a possibilidade de formação de nitretos de cromo, do tipo Cr₂N é menor, e portanto deve melhorar a resistência à corrosão.

Os valores da dureza superficial apresentados nas referidas tabelas correspondem ao tempo de 3600s. Os valores correspondentes a 900s foram em média 3% inferiores. A diminuição destes valores em função do teor de cobre, também pode ser uma indicação da menor quantidade de nitretos de cromo, presente nas amostras.

A caracterização microestrutural dos corpos de prova, sem adição de cobre mostrou que para tempos iguais não foram observada diferenças, em relação à quantidade e forma da porosidade, tanto para o AISI 304L, como para o AISI 316L. Como era de se esperar para o tempo de 3600s a sinterização foi mais eficiente. Este fato pode ser avaliado através da maior

densificação, vide tabelas I e II e também, pela porosidade mais arredondada, como apresentado nas figuras 1 e 2.

Em relação as amostras com aditivo observou-se que houve alta quantidade de fases líquidas, para maiores teores de cobre, conforme apresentado nas figuras 3, 4, e 5. Estes resultados estão consistentes com os dados de literatura (4), que mostram uma solubilidade de 8% do cobre no ferro, na temperatura de sinterização. Verificou-se que a quantidade de cobre livre diminuiu com aumento do tempo de sinterização.

Na figura 6 está apresentada uma amostra de 316L. Observa-se partículas de cobre no contorno e no interior dos grãos. A difusão do cobre se processou através do contorno e do volume. O resfriamento lento lento realizado no forno favoreceu a precipitação nestas regiões.

Não foi realizado nenhum estudo de corrosão ou eletroquímico nas amostras sinterizadas. Levando-se em consideração que estes aços apresentam comportamento diferente, em relação à corrosão, ainda assim foi possível observar que nas amostras do inoxidável 316L, o tempo de ataque foi maior. Este dado pode ser mais uma indicação da maior interação do cobre com o metal base. A homogeneidade química é necessária para melhorar a resistência à corrosão (4,8,9).

A técnica de difração de Raios-X foi utilizada para se verificar a quantidade de precipitados nas amostras. Não foi detectada a existência de carbonetos e nitretos de cromo, provavelmente, em razão da pequena porcentagem dos precipitados na microestrutura. Para uma melhor análise destas fases pretende-se

efetuar a extração dos precipitados, e posteriormente, utilizar a técnica de microsonda eletrônica.

CONCLUSOES

A utilização de cobre como aditivo permite sinterizar os aços inoxidáveis, a temperaturas e tempos inferiores aos comumente utilizados. A menor quantidade de nitrogênio absorvido diminui a possibilidade, de se formarem precipitados de nitretos de cromo.

Os inoxidáveis apresentaram evoluções dimensionais diferentes durante a sinterização. Este fato pode ser atribuído à diferença de interação da fase líquida com a sólida, causada principalmente, pelo comportamento da camada de óxido que cobre as partículas de aço inoxidável, face à atmosfera de sinterização.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Metals Handbook v.7 Powder Metallurgy 9 edition ASME 1984
2. German. R.M.; Powder Metallurgy Science - Metal Powder Industries Federation 1984 pp.145-196 (Chapter 6)
3. Sands. R.L.; Bidmead G.F.; Oliver D.A.; The Corrosion Resistance of Sintered Austenitic Stainless Steel. Modern Development in Powder Metallurgy 2 (1966) pp.73-83
4. Tiziani, A., Molinari, A., Fedrizzi, L., Tomasi, A., Bonora, P.; Liquid Phase Sintering of AISI 316L Stainless Steel. Powder Metallurgy 32 (1989) 2 pp. 118-123
5. Neves, M.D.M., Ambrósio, F.F.; Preparação de Filtros de Aço Inoxidável. Anais do II Seminário Brasileiro- INOX 90 São Paulo-ABM
6. German, R.M.; Porosity and Particle Size Effects on the Gas Flow Characteristics of Porous Metals. Powder Technology 30 (1981) pp.81-86
7. Lenel, F.V.; Powder Metallurgy Principles and Applications.

Metal Powder Industries Federation, NJ, 1980

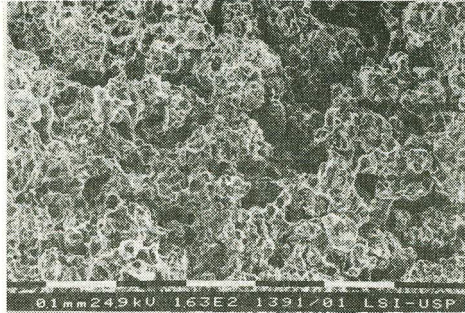
8. Molinari, L., Fedrizzi, P., Bonora, A., Tiziani, A., Tomasi, A.:
Microstructural and Electrochemical Study of Copper Aligned
AISI 316L Stainless Steel. Modern Developments in Powder
Metallurgy 21 (1988)
9. Tiziani, A., Kazior, J., Molinari, A., Giordano, L.: Mechanisms
of Vacuum Liquid Phase Sintering of Austenitic Stainless Steel
PMI v.22.n.3 (1980) pp.29-32

TABELA I - AISI 304L

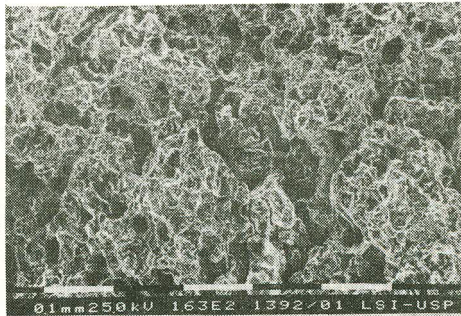
%Cu	% v	% s		%N(ppm)		HRA
		t= 900s	t=3600s	t= 900s	t=3600s	
0	81.4	81.6	82.0	6300	6800	44.0
8	82.5	82.2	82.6	-	-	32.5
15	84.3	84.4	85.0	4900	4700	31.5
20	84.9	85.0	85.6	3300	4100	29.0

TABELA II - AISI 316L

%Cu	% v	% s		%N(ppm)		HRA
		t= 900s	t=3600s	t= 900s	t=3600s	
0	81.6	81.9	82.3	6500	6900	46.0
8	83.2	82.9	82.5	-	-	34.0
15	84.7	84.2	83.9	4900	5200	33.5

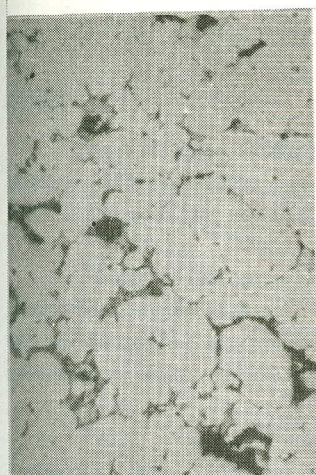


(1)



(2)

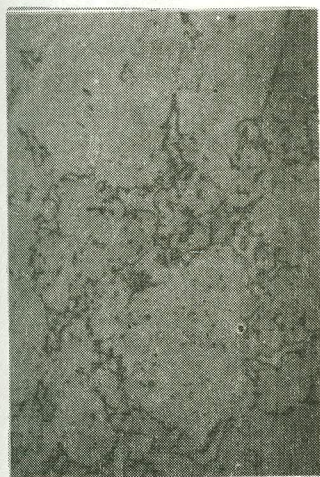
Fig. 1 e 2 : MEV - AISI 316L
(1) - t - 900s
(2) - t - 3600s



(3)



(4)



(5)



(6)

Fig. 3.4.5 e 6 : Fotomicrografia ópticas
AISI 316L com cobre

(3) 8% Cu x250

(4) 15% Cu x320

(5) 20% Cu x320

(6) 20% Cu x320