ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

ESTUDO DA INFLUENCIA DA ADIÇÃO DO WC NANOESTRUTURADO NAS PROPRIEDADES DO AÇO MA957

ARAÚJO, Kívia Fabiana Galvão de [1]; LIMA, Maria José Santos [1]; GOMES, Uilame Umbelino [1]; SILVA, Fernando Erick Santos da [1]; LOURENÇO, Cléber da Silva [1]

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN e Brasil.*

Kivia.araujo.017@ufrn.edu.br

RESUMO

O Aço MA957 é um aço inoxidável com bom desempenho em suas aplicações, porém exibe uma deficiência na dureza quando comparado com aços de aplicações semelhantes. Isso pode ser resolvido através da adição de materiais de reforço, formando assim um material compósito. Desse modo, neste trabalho estudou-se o comportamento do Aço MA957 reforçado com WC nanoestruturado. Iniciando pela síntese do WC nanoestruturado e pela moagem do cavaco de Aço MA957. Em seguida estes pós foram misturados através da moagem de alta energia nas proporções de 5% e 10% em peso do reforço, sendo estes caracterizados por FRX, DRX e MEV. A análise de FRX, revelou que as amostra não foram contaminadas pelo processo de moagem. As análises de DRX mostraram que o WC foi obtido como tamanho de cristalito nanométrico e sem a presença de fases indesejadas. No MEV observa-se que houve uma boa dispersão e redução do tamanho médio das partículas do Aço MA957-WC. Após a compactação das amostras e sinterização em temperatura de 1450ºC, os corpos-de-prova foram caracterizados através dos ensaios de MEV, densidade Arquimedes e microdureza Vickers. Apresentando uma boa densidade, porém a amostra reforçada com 5% de WC apresentou menor densidade (87%) e menor porosidade que a amostra reforçada com 10% de WC (93%). As análises MEV confirmaram a presença dos poros na estrutura do sinterizado. A microdureza para a amostra com 10% de WC (153,56 Hv) foi maior que a microdureza para a amostra com 5%. (144,44 Hv).

Palavras-chave: Hidrogenação; Nióbio; Metalurgia do pó; Redução do tamanho médio das partículas.

INTRODUÇÃO

Estudos já realizados comprovam a melhoraria das propriedades dos aços com a adição de partículas de óxidos ou carbetos dispersos na matriz metálica, pois estes atuam como mecanismo de impedimento do movimento das discordâncias que consequentemente evita a propagação de trincas e melhora a resistência à fluência e à fadiga [1].

Os reforços particulados apresentam vantagens em comparação com as fibras contínuas, pois possuem menor custo de manufatura e possibilitam a utilização nos processos metalúrgicos convencionais, seguidos pelos processos de pós-processamento [1]. Assim, as propriedades do aço podem ser melhoradas de acordo com o tamanho de partículas, distribuição entre as fases, composição do material e microestrutura [2]. Desse modo, carbetos de metais refratário como o WC nanoestruturados podem ser utilizados como reforços para os aços [1].

A liga MA957 é um aço ferrítico fortalecido por Dispersão de Óxidos (ODS) [3] e tem como composição nominal de Fe, 14% em peso de Cr, 0,9% de Ti, 0,3% de Mo e 0,25% Y_2O_3 [4,5]. É composta principalmente por nanopartículas coerentes finamente dispersas na matriz. As partículas com diâmetro superior a 5 nm são principalmente identificadas como partículas do tipo pirocloro($Y_2Ti_2O_7$) [3,6], é também composta de grãos de ferrita em escala fina alongados na direção da extrusão, exibindo uma microestrutura uniforme de grãos alongados e algumas cavidades [4].

No presente estudo, pós de composição nominal 90%p.Aço MA957 com 5%p.WC e 10%p.WC foram processados via moagem de alta energia por 10 horas e posteriormente processados por sinterização, visando avaliar seu potencial para aplicações em ferramentas de corte, brocas e micro brocas. A microestrutura e as propriedades mecânicas foram avaliadas usando técnicas avançadas de caracterização de materiais.

METODOLOGIA

Para a preparação dos pós iniciais, o aço MA957 foi refinado por meio do moinho SPEX em agitação constante, por 16 minutos, usando jarra de WC, com carga (relação massa-bola) de 1:10, a seco. Seguido do peneiramento a 60 mesh (0,250 mm) de abertura.

O WC nanoestruturado, foi sintetizado de acordo com a metodologia indicada por [1]. Posteriormente, fez-se as mistura dos pós nas proporções de 5%p.WC e 10%p.WC no aço MA957, utilizando um moinho de alta energia, cadinho e esferas de metal duro. Sob rotação de 400 rpm, durante 10 horas, com uma proporção de massa de pó para massa de esferas de 1:20, utilizando a acetona como meio úmido.

Com o propósito de analisar a influência da etapa de moagem na morfologia deste pó, realizou-se uma mistura de forma manual em um almofariz de alumina com pistilo para a composição de 10% em peso de WC nanoestruturado.

Os pós de partida, assim como os pós já misturados foram caracterizados por XRF (SHIMADZU EDX-720), por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o FEG / ZEISS AURIGA (equipado com detector EDS), XRD (SHIMADZU XRD- 6000, Cu-Kα, a 30 kV e 30 mA, 2 ° .min -1).

Foi utilizada 1 grama dos pós moídos, para cada amostra compactada, nas proporções de 5%p.WC e 10%p.WC, em uma matriz de 8 mm sob prensagem uniaxial a 400 MPa. Após isso, fez-se as medições dos corpos-de-prova (CPs) compactados (Tabela 1), para calcular as suas respectivas densidades.

A sinterização ocorreu em um forno acoplado ao dilatômetro a uma temperatura de 1450ºC, seguida das medições (Tabela 1) e caracterizações por MEV equipado com detector de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O equipamento utilizado foi o FEG / ZEISS AURIGA (equipado com detector EDS). A densidade aparente e a porosidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes usando água destilada como meio de imersão. A microdureza Vickers foi determinada em um microduretro digital PANTEC (modelo: MV2000A) sob carga de 100g por 15 segundos em 5 pontos distintos, sendo esses no centro e nas 4 bordas, com distância de 2 mm do centro.

Tabela 1. Dimensões dos corpos de prova antes e após a sinterização (autora)

Sinterização	Amostras	Diâmetro (mm)	Altura (mm)
Antes	**Aço MA957-5%WC**	8,24	4,26
	Aço MA957-10%WC	8,26	4,02
Após	**Aço MA957-5%WC**	7,36	3,89
	Aço MA957-10%WC	7,27	3,77

Tabela 2. Valores dos pesos das amostras em diferentes condições (autora)

Amostra	Peso submerso	Peso úmido	Peso seco
Aço MA957-5%WC	0,8113 g	0,9583 g	0,9533 g
Aço MA957-10%WC	0,8002 g	0,9303 g	0,9242 g

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- **Caracterização do WC**

As análises de FRX e DRX indicaram que a síntese resultou em um WC puro e sem indícios de contaminação, apresentando 100% de W. Na Figura 1 são apresentados os padrões experimentais de DRX com apenas os picos característicos de WC identificados, observa-se também picos alargados e com baixa intensidade, fato que caracteriza a formação do WC nanoestruturado. Com isso, mostra-se a eficácia do processo de síntese adotado neste trabalho.

Através do software X-Pert HighSocre Plus, as fases dos pós foram identificadas e o tamanho médio de cristalito foi calculado fazendo uso da equação de Scherrer, disponível no software. Para o cálculo do tamanho de cristalito foram utilizados os dados dos picos mais intensos (100), (101) e (110) do difratograma. Sendo assim possível encontrar uma carta padrão de DRX para o WC, codificada com a referência (NR:00-051-0939) na base de dados cristalográficos.

A análise confirmou a formação do WC de estrutura hexagonal e tamanho médio de cristalito de 15 nm.

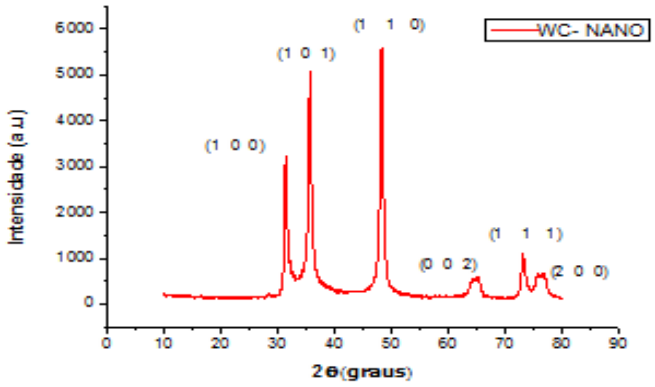

Figura 1. Difratograma de Raios-X do WC manométrico (Autora).

O MEV-FEG do WC, Figura 2 (a) e (b), apresentou para o produto resultante da carborredução uma morfologia, predominantemente, uniforme formada de pequenas e

finas partículas, algumas interligadas e outras não. Partículas finas, normalmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e frequentemente, na tentativa de minimizar a superfície total ou a energia de interface do sistema, aglomeram-se formando partículas secundárias [8, 9], fato observado na Figura 2 (b).

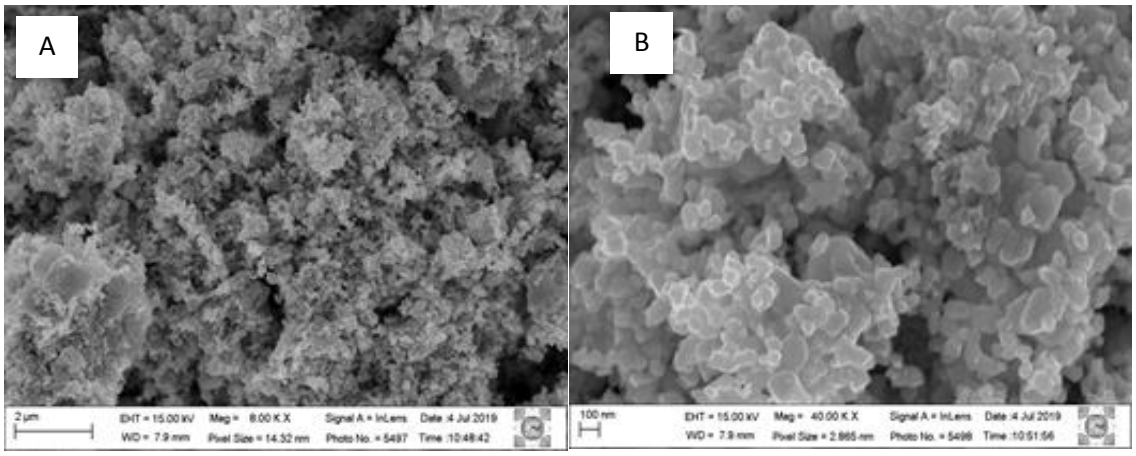

Figura 2. Micrografias via MEV do WC sintetizados com aumento de (a) 8.000x e (b) 40.000 x (Autora).

- **Caracterização do Aço MA957**

A análise de FRX do aço indicou a seguinte composição: 84,031% Fe; 13,687% Cr; 0,995% Ti; 0,701% Mo; 0,307% Al; 0,206% Si; e 0,074 %Ni. Sendo esta equivalente à composição característica do Aço MA957, sem indicação de contaminantes.

Através da análise de DRX do aço MA957 (Figura 3), foi possivel identificar os picos característicos do aço, através da carta padrão Fe-Cr (NR:00-034-0396), e o mesmo apresenta uma estrutura cristalina cúbica.

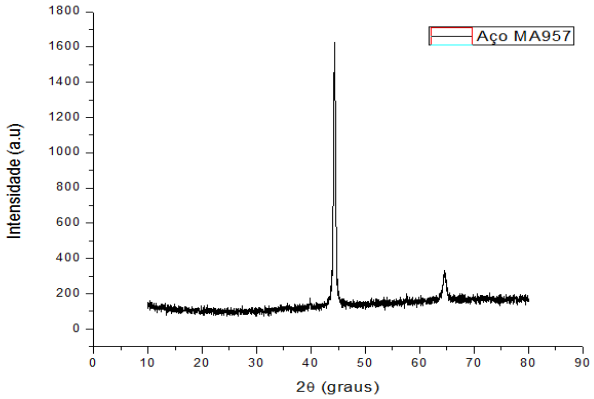

Figura 3. Difratograma de raio X do Aço MA957 (Autora).

As analises do MEV (Figura 4) revelaram a morfologia das partículas com tamanhos e formas variadas, confirmando a necessidade do refinamento do pó, este feito via MAE.

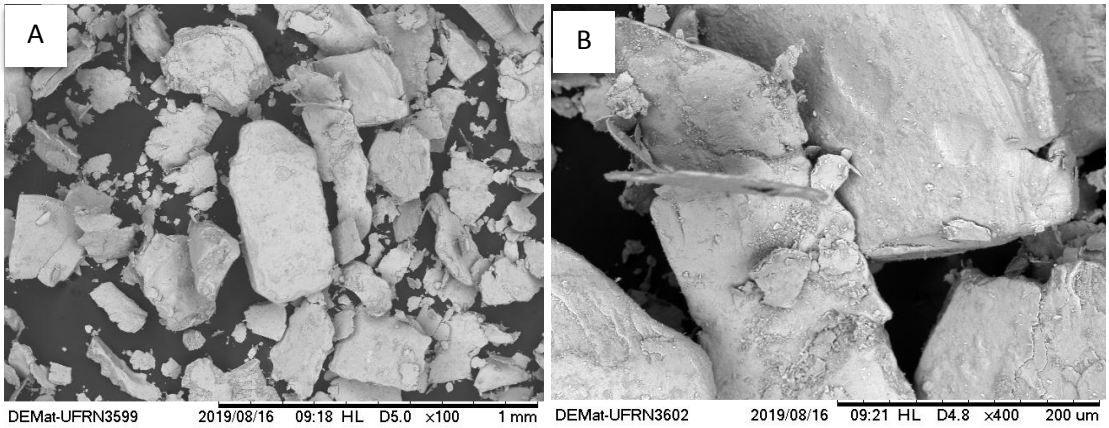

Figura 4. Micrografias via MEV do Aço MA957 com aumento de (a) 100 x e (b) 400 x (Autora).

Caracterização do CMM Aço MA957-WC

- **Aço MA957-10%WC misturado mecanicamente**

A análise de MEV do Aço MA957-10%WC misturado mecanicamente (Figura 5) mostra que não apresenta mudanças significativas na morfologia, quando comparado com o do pó inicial (Figura 4). Na Figura 5 (b), as partículas do WC apresentam-se de cor mais clara, estando estas sobre as superfícies das partículas do aço, e se apresentam com tamanho inferior às do aço.

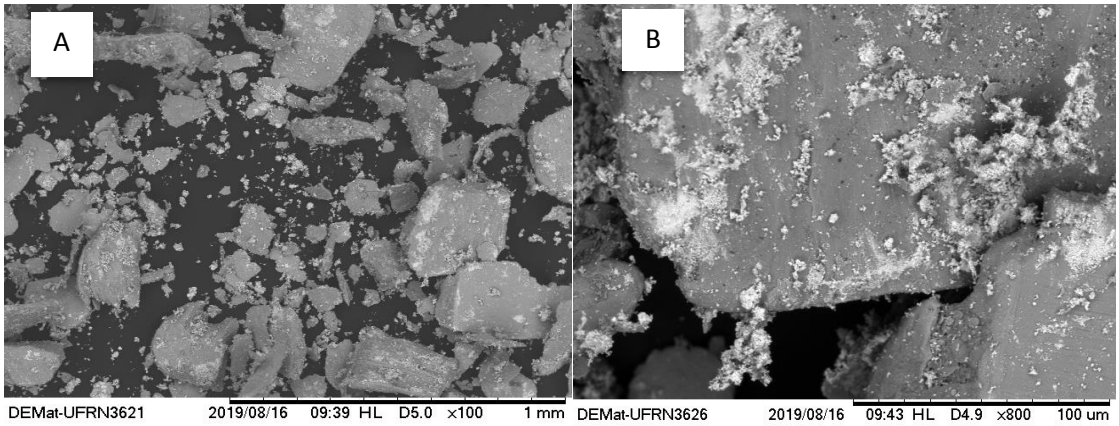

Figura 5. Micrografias Via MEV do Aço MA957-10%WC sem moagem com aumento de (a) 100 x e (b) 800 x (Autora).

- **Aço MA957-5%WC com moagem**

A Figura 6 referente à micrografia do Aço MA957-5%WC submetido à MAE, mostra que houve o refinamento e a mudança na morfologia das partículas, em forma de placas, que é um indicativo de ocorrência de fragmentação das partículas do aço durante

o processo de moagem dos pós. Nota-se, ainda na Figura 6 (b), a ocorrência da impregnação do WC sobre a superfície do aço.

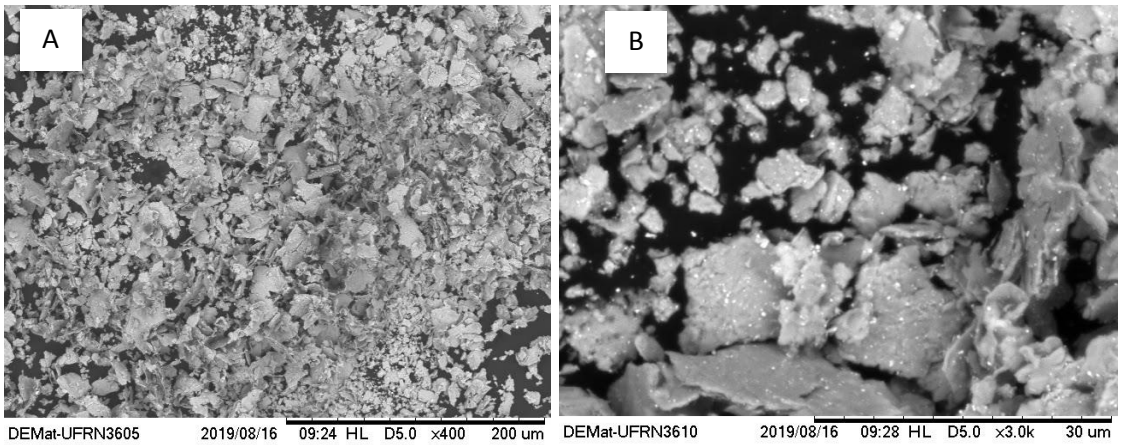

Figura 6. Micrografias via MEV do Aço MA957-5%WC com moagem com aumento de (a) 400 x e (b) 3000 x (Autora).

- **Aço MA957-10%WC com moagem**

A Figura 7 apresenta a micrografia do Aço MA957-10%p.WC submetido à MAE, mostrando partículas em formas de placas, semelhante ao MA957-5%WC (Figura 6) não havendo, portanto, diferença significativa entre a morfologia e tamanho das partículas. Entretanto, a Figura 7 (b) revela uma maior quantidade de partículas de WC nas superfícies do aço, além de uma maior aglomeração, já esperada, devido a maior porcentagem de WC.

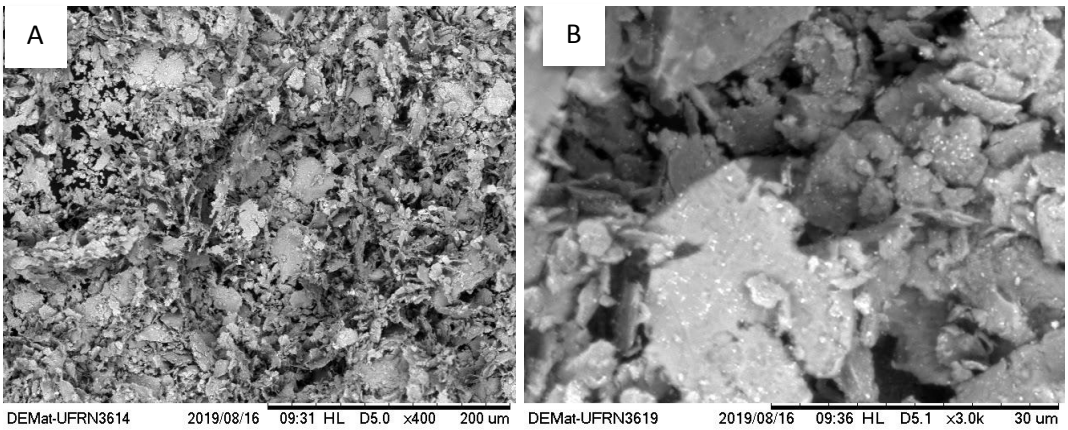

Figura 7. Micrografias via MEV do Aço MA957-10%WC com moagem (a) Aumento de 400 x (b) Aumento de 3000 x (Autora).

Caracterização do CMM Aço MA957-WC

- **Fluorescência de Raio X**

Na Tabela 3 estão expostos os resultados da análise de FRX das misturas nas proporções de 5%p.WC e 10%p.WC, indicando que não houve contaminação durante a moagem, e certificando as proporções de WC desejadas.

Tabela 3. Resultados da Fluorescência de raio X para ambas as composições (autora)

	Ferro (%)	**Cromo (%)**	**Tungstênio (%)**	**Titânio (%)**	**Molibdênio (%)**	**Níquel (%)**
Aço MA957-5%WC	79.070	15.203	3.812	0.976	0.867	0.071
Aço MA957-10%WC	78.217	12.744	7.409	0.886	0.659	0.084

- **Difratograma de Raio X**

A Figura 8, apresenta o difratograma do Aço MA957-5%WC, através dessa análise foi possível identificar os picos característicos das fases C, WC e do aço MA957, pelas respectivas cartas padrão NR:03-065-6212, NR:01-072-0097 e NR:03-065-7753. Apresentando estrutura cristalina Hexagonal (C e WC) e cúbica (aço MA957).

Já para o Aço MA957-10%WC (Figura 9) foi identificados apenas picos característicos das fases WC e aço MA957, pelas cartas padrão do WC (NR:01-073-0471) e do aço MA957 (NR:03-065-7753), apresentando estrutura cristalina hexagonal e cúbica, respectivamente.

Nota-se também uma maior intensidade nos picos de WC da Figura 9, que os da Figura 8, isso ocorre devido às quantidades distintas de WC nanoestruturado. Enquanto que os picos referentes ao Aço MA957 não apresentam uma diferença significativa na intensidade entre essas figuras, pois ambas foram submetidas ao mesmo tempo de moagem.

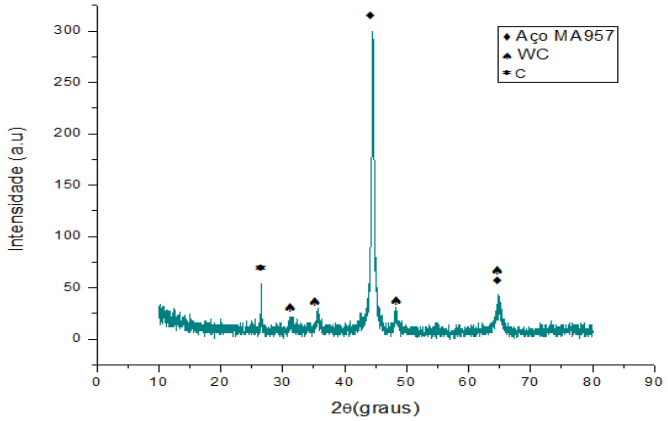

Figura 8. Difratograma de raio X do Aço MA957-5%WC (autora).

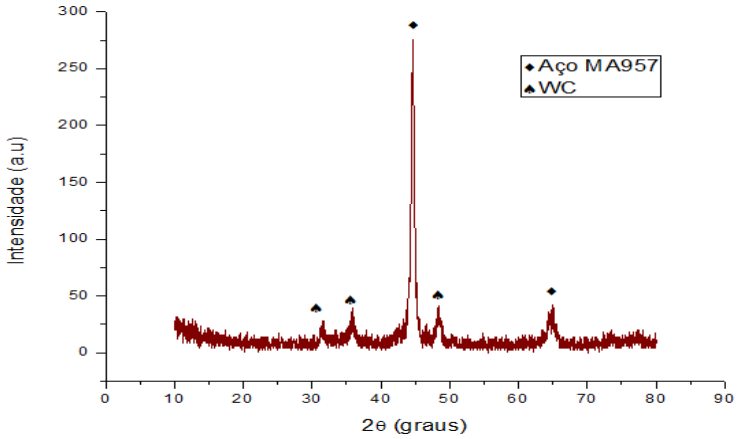

Figura 9. Difratograma de raio X do Aço MA957-10%WC (autora).

- **Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias do Aço MA957-WC (Figuras 10 e 11) em ambas as proporções do reforço possibilita perceber uma considerável quantidade de poros.

Na Figura 11 (b) há contornos de grãos do aço em uma tonalidade mais clara, o que, acredita-se ser a concentração do WC neste local, pois não ocorreu o mesmo na amostra com 5% de WC (Figura 10), crê-se, portanto, que essa proporção é insuficiente para exibir tal comportamento. Ainda na Figura 11 (b), acredita-se que a fase mais escura corresponde à impregnação nos poros da solução de alumina, utilizada durante o processo de polimento da amostra. Entretanto, só é possível confirmar através da análise por MEV-EDS.

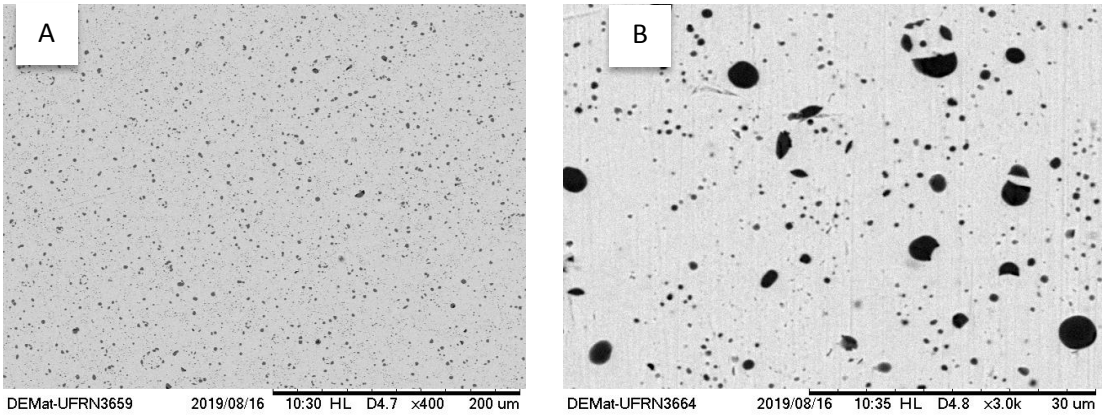

Figura 10. Micrografias via MEV do Aço MA957-5%WC com aumento de (a) 400 x (b) 3000 x (autora).

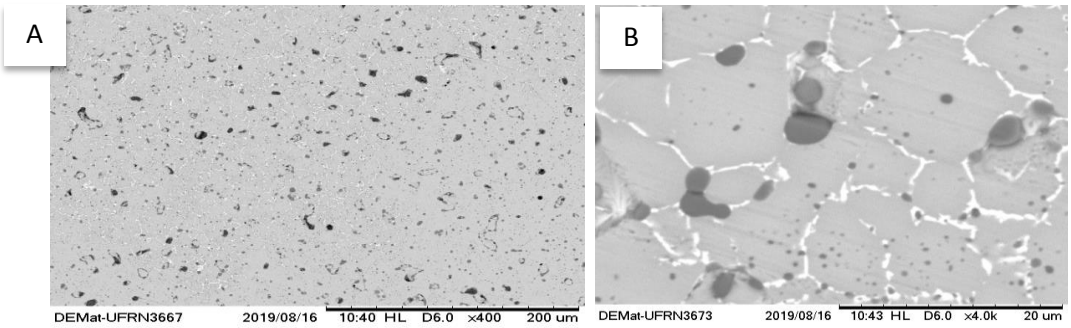

Figura 11. Micrografias via MEV do Aço MA957-10%WC com aumento de (a) 400x e (b) 4000x (autora).

- **Densidade**

As densidades calculadas com base nos valores da Tabela 2 e a porosidade são apresentadas na Tabela 4. Esta indica, portanto, que o Aço MA957-10%WC possui uma maior quantidade de poros que o MA957-5%WC, justificado pela quantidade de WC, já que pós nanométricos tende a se aglomerar e formar poros em compactados [9]. Podendo também ser consequência do método de sinterização utilizado que difere de outros métodos com densidades próximas a 100% e alta redução dos poros.

O MA95710%WC exibe maior porcentagem de porosidade e maior densidade, isso porque o WC possui alta densidade teórica (15,63 g/cm³).

As densidades relativas obtidas para o Aço MA957-5%WC e Aço MA95710%WC foram respectivamente, 87% e 93%.

Tabela 4. Resultados das densidades das amostras (autora)

Amostra	Porosidade (%)	Densidade (g/cm3)
Aço MA957-5%WC	3,4014	6,4850
Aço MA957-10%WC	4,6887	7,1038

- **Dureza**

A Tabela 5 apresenta os valores de microdureza para o aço MA957 sem reforço e de ambas as composições do CMM. Com isso, observa-se que o valor da microdureza aumenta de forma diretamente proporcional ao aumento da quantidade de WC, o mesmo é notado nos valores da densidade (Tabela 4).

Tabela 5. Medidas de microdureza das amostras sinterizadas (autora)

Amostra	Aço MA957	Aço MA957-5%WC	Aço MA957-10%WC
Microdureza (HV)	137,4	144,44	153,56

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho, portanto, possibilitou perceber que a adição do WC nanoestruturado beneficia as propriedades mecânicas do aço MA957, mais precisamente a dureza, de maneira proporcional ao aumento do reforço. Assim como, mostrou que o refinamento dos pós de partida através da MAE e a sintetização de partículas em escala nanométrica são fundamentais para obter uma boa dispersão na matriz. Já que, a mistura mecânica não apresentou bons resultados de dispersão e refinamento. A partir disso, garante-se uma maior uniformidade das propriedades da peça, entretanto partículas com alta energia superficial tendem a se aglomerar, resultando em uma quantidade considerada de poros, podendo ser resolvido alterando a técnica de sinterização.

AGRADECIMENTOS

À CNPq; CAPES e UFRN.

REFERÊNCIAS

[1] Leiliane Alves de Oliveira, Uílame Umbelino Gomes, Ariadne Souza Silva and Emanuel João Batista (Abril, 2015). Metal Matrix Composites Added of Nanostructured Tantalum Carbide, Sintering Techniques of Materials, Arunachalam Lakshmanan, IntechOpen, DOI: 10.5772/59187.

[2] SHON, In-jin et al. Sintering behavior and mechanical properties of WC–10Co, WC–10Ni and WC–10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering. Ceramics International, [s.l.], v. 35, n. 1, p.339-344, jan. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.003.

[3] Cunningham, N.J.; Alinger, M.J.; Klingensmith, D.; Wu, Y.; Odette, G.R. On nano-oxide coarsening kinetics in the nanostructured ferritic alloy MA957: A mechanism based predictive model. Materials Science and Engineering: A, v.655, 8 February 2016, pages 355–362.

[4] MIAO, P. et al. The microstructure and strength properties of MA957 nanostructured ferritic alloy joints produced by friction stir and electro-spark deposition welding. Journal Of Nuclear Materials, [s.l.], v. 367-370, p.1197-1202, ago. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.232.

[5] MILLER, M.k et al. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. Journal Of Nuclear Materials, [s.l.], v. 329-333, p.338-341, ago. 2004. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.085.

[6] Ribis, J.; Lozano-Perez, S. Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material. Journal of Nuclear Materials, v. 444, Issues 1–3, January 2014, p. 314–322.

[7] C.M. Fernandes, L.M. Vilhena, C.M.S. Pinho, F.J. Oliveira, E. Soares, J. Sacramento, A.M.R. Senos. Mechanical Characterization of WC-10% AISI 304 Cemented Carbides, Materials Science & Enginnering A, 618(2014) p. 629-636.

[8] Edelstein, A.S. e Cammarata, R. C., Nanomaterials: synthesis, properties and aplications, Physics Publishing, London, 1996.

[9] FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. Química Nova, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1860-1870, 2009. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000700033.