

ESTUDO DE MOAGEM E CONSOLIDAÇÃO DA LIGA Ti-7,5Si-22,5B PROCESSADA EM MOINHO ATRITTOR¹

Bruno Bacci Fernandes²

Carlos de Moura Neto³

Alfeu Saraiva Ramos⁴

Francisco Cristovão Lourenço de Melo⁵

Paulino Bacci Fernandes⁶

Resumo

Um dos objetivos deste trabalho é caracterizar pós Ti-7,5Si-22,5B processados em moinho atrittor e comparar com resultados anteriores desta liga processada em moinho planetário. Também é estudada a consolidação destes pós por prensagem isostática a frio e posterior tratamento térmico. As matérias-primas utilizadas são de alta pureza e os experimentos de moagem (até aproximadamente 20 horas) foram realizados sob atmosfera de argônio analítico. A prensagem isostática a frio (300 MPa por 1 minuto) e os tratamentos térmicos (1100°C e 1200°C por 4 horas) foram realizados sob baixo vácuo, sendo que os tratamentos térmicos com 0,2 bar de argônio. As transformações de fases são avaliadas pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria exploratória diferencial. É medida a recuperação de pós após o processo de moagem. O desaparecimento de picos de difração de silício e de boro, após 5 horas de moagem, indica que ocorre a dissolução de átomos de silício e de boro na estrutura cristalina do titânio. Uma contaminação com ferro inferior a 5%-p., nos pós Ti-Si-B, é medida em análises por EDS. Após as etapas de consolidação são obtidas estruturas de equilíbrio com as fases $TiO_2+Ti_5Si_3+TiB_2$.

Palavras-chave: Moinho atrittor; Ligas de titânio; Fase ternária.

MILLING AND CONSOLIDATION STUDY OF THE Ti-7.5Si-22.5B ALLOY PROCESSED AT ATRITTOR

Abstract

One of the purposes of this study is to characterize Ti-7.5Si-22.5B (at.-%) powders processed at atrittor mill, and compare them with previous results of this composition processed at planetary ball-mill. Also it is studied the consolidation of these powders by cold isostatic pressing and further heat treatment. It was used high-purity raw materials and the milling experiments (until approximately 20 hours) were performed under argon atmosphere. Cold isostatic pressing (300 MPa for 1 minute) and heat treatments (1100°C and 1200°C for 4 hours) were performed under low vacuum with 0,2 bar of argon. Phase transformations are evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC). The powder yield is measured after the milling process. XRD experiments present that the silicon and boron peaks disappear after 5 hours of milling, which indicate dissolution of such atoms into the titanium lattice. Iron contamination lower than 5 wt.-% was measured by EDS analysis. After consolidation stages equilibrium structures with the $TiO_2+Ti_5Si_3+TiB_2$ phases are obtained.

Keywords: Atrittor ball-milling; Titanium alloys; Ternary phase.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Mestre, IPD/UNIVAP e Aluno de Doutorado, ITA/CTA

³ Professor Doutor, ITA/CTA

⁴ Professor Doutor, IPD/UNIVAP

⁵ Professor Doutor, IAE/CTA

⁶ Aluno de Doutorado, FAENQUIL/USP

1 INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de criar novas ligas que possuam altas resistências, mecânica e ao desgaste, além de baixa massa específica. Uma das possibilidades é a utilização de matrizes dúcteis com reforços de alta dureza.⁽¹⁻⁵⁾

A metalurgia do pó pode reduzir os custos e os danos ao meio ambiente quando comparada às técnicas convencionais de produção de peças na condição de acabadas.⁽⁶⁾ Além disso, o controle estrutural pode ser significativo em termos de melhoria das propriedades quando é realizada uma análise acurada dos dados obtidos na caracterização. A moagem de alta energia aliada às técnicas de consolidação pode gerar novas estruturas com propriedades diferenciadas.⁽⁷⁻⁹⁾

As fases intermetálicas TiB e Ti_6Si_2B possuem dureza da ordem de 1800 kgf/mm^2 e 1000 kgf/mm^2 , respectivamente, além de serem biocompatíveis.^(10,11) Estas fases, combinadas com o titânio - um metal dúctil - podem fornecer uma nova combinação de propriedades. Porém, para que as reações e a densificação ocorram da forma desejada, a seleção do pó, a moagem, e a compactação são muito importantes.⁽¹⁰⁾

Trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa constataam a formação de fases de escala nanométrica,⁽¹²⁾ e como próxima etapa torna-se necessário um estudo da consolidação destas ligas, com o objetivo de obter uma densificação total.

Este trabalho apresenta um estudo da moagem e da consolidação de pós Ti-7,5Si-22,5B (%-at.) produzidos por moagem de alta energia, e subsequente prensagem isostática a frio/tratamento térmico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes pós de alta pureza na preparação da mistura inicial de pós Ti-7,5Si-22,5B (%-at.): Ti (99,9%-p., esférico, -150 mesh); Si (99,999%-p., irregular, -120 mesh); e B (99,5%-p., angular, -120 mesh). Para reduzir a contaminação atmosférica ou uma ignição espontânea, os pós foram moídos em atmosfera de argônio analítico de alta pureza.

O processo de moagem foi realizado em um moinho atritor, com vaso (1 L) e esferas (1.000 unidades de 2 mm) de aço inoxidável, e a partir de uma relação de massas esferas/pós de 20:1. Os pós foram processados mediante velocidade de 560 RPM com interrupção de 10 minutos a cada 10 minutos de moagem. As amostras para caracterização estrutural foram coletadas com 1 hora, 5 horas, 10 horas, 20 horas e 20 horas e 10 minutos de moagem. Para avaliar a recuperação dos pós Ti-7,5Si-22,5B neste processo de moagem, as massas foram medidas após cada retirada.

Os pós Ti-7,5Si-22,5B submetidos a 20 horas de moagem foram pré-compactados por prensagem uniaxial com pressão de 220 MPa. Em seguida, os compactados verdes foram consolidados por prensagem isostática a frio sob baixo vácuo e pressão de 300 MPa. Foram obtidas pastilhas com 10 mm de diâmetro por 2-10 mm de altura.

Os pós Ti-7,5Si-22,5B foram moídos por 20 horas em moinho atritor e esta mesma mistura, processada por 120 horas de moagem em moinho planetário, foi submetida à técnica de calorimetria exploratória diferencial. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ sob atmosfera de argônio.

Os tratamentos térmicos foram realizados em baixo vácuo com argônio. As temperaturas utilizadas nesta etapa foram de 1.100°C e 1.200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

Os materiais moídos e obtidos após prensagem a quente foram caracterizados com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises por espectrometria por energia dispersiva (EDS). Os experimentos de DRX foram realizados à temperatura ambiente em um equipamento Philips usando radiação de Cu-K α e um filtro de níquel. Foram utilizados os dados cristalográficos das fases contidos nas fichas JCPDS ⁽¹³⁾. Com relação à fase ternária Ti₆Si₂B, foram utilizados os dados cristalográficos apresentados por Ramos.⁽¹⁴⁾

A porosidade aberta e a massa específica aparente dos compactados foram medidas pelo método de Arquimedes. As pastilhas submetidas a este procedimento experimental estavam cortadas ao meio, sendo que uma parcela da porosidade fechada foi medida por este motivo.

3 RESULTADOS

Após moagem por 20 horas, foram recuperados 92% da massa inicial dos pós Ti-7,5Si-22,5B.

A Figura 1 apresenta os resultados de difração de raios X dos pós Ti-7,5Si-22,5B, para diferentes tempos de moagem.

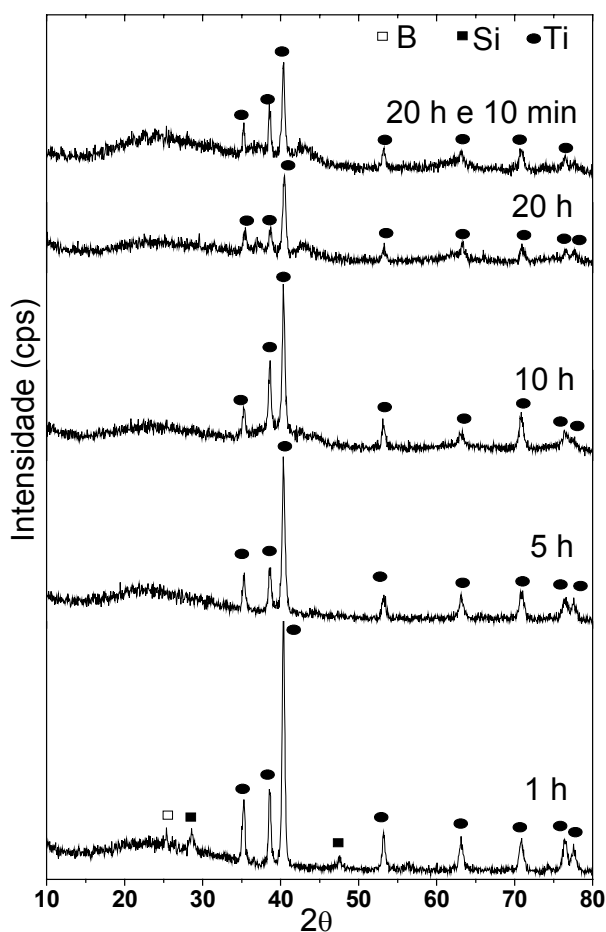


Figura 1 – Difratomogramas dos pós Ti-7,5Si-22,5B.

As morfologias dos pós Ti-7,5Si-22,5B preparados em diferentes tempos de moagem estão apresentadas na Figura 2.

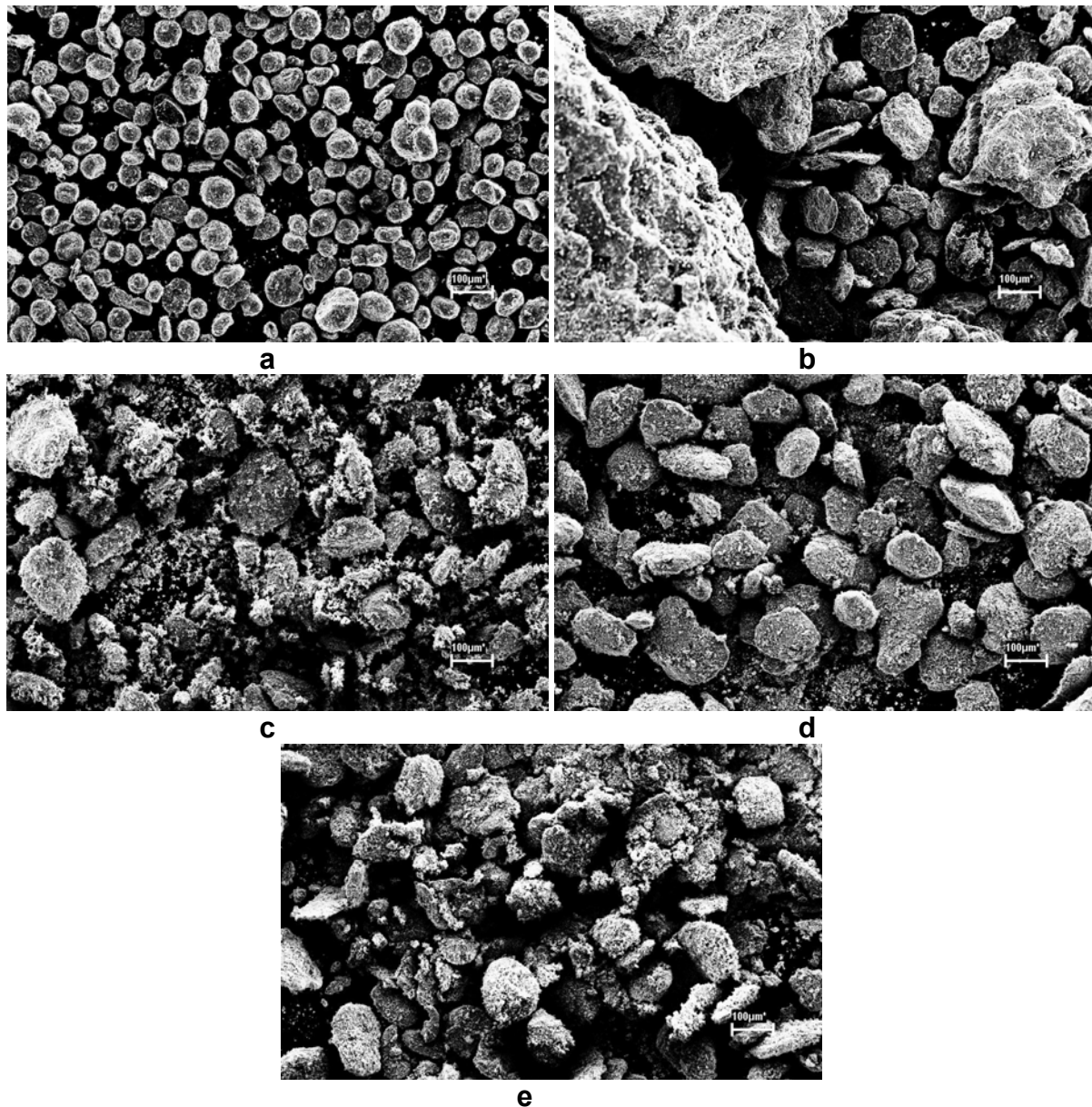


Figura 2 – Imagens obtidas por MEV, dos pós Ti-7.5Si-22.5B, para diferentes tempos de moagem: (a) 1 hora, (b) 5 horas, (c) 10 horas, (d) 20 horas, (e) 20 horas e 10 minutos.

Os valores da massa específica aparente e de porosidade aberta e fechada das amostras Ti-7,5Si-22,5B após diferentes técnicas de consolidação estão listados no Quadro 1.

Quadro 1 – Porosidade e massa específica dos compactados.

	Porosidade aberta e parcialmente fechada (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)
cdp1 (1100°C)	28,44%	3,59
cdp2 (1200°C)	21,36%	3,24

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-7,5Si-22,5B, após processo de consolidação, são apresentados na Figura 3.

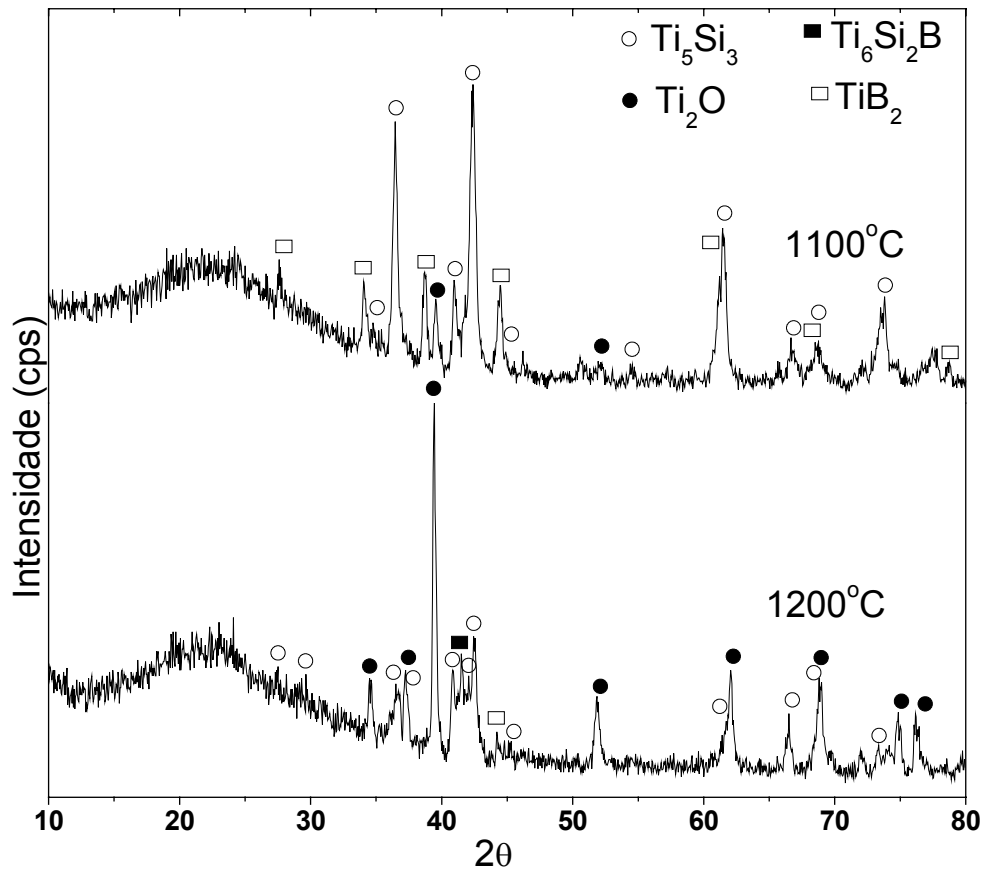


Figura 3 - Difratomogramas das ligas Ti-7,5Si-22,5B sinterizadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4 apresenta o termograma dos pós Ti-7,5Si-22,5B processados em diferentes moinhos.

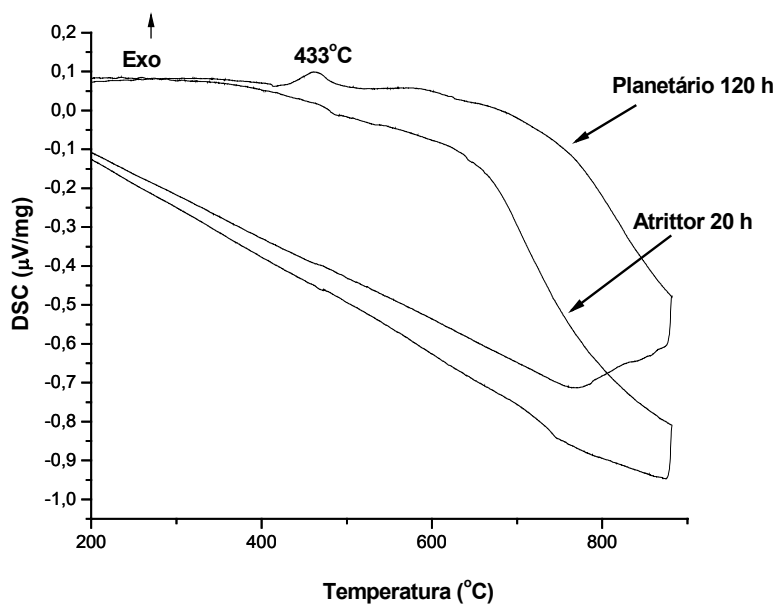


Figura 4 – Dados calorimétricos de pós Ti-7,5Si-22,5B processados em diferentes moinhos.

4 DISCUSSÃO

Diferentemente dos pós Ti-7,5Si-22,5B processados em moinho planetário ⁽¹²⁾, os pós Ti-7,5Si-22,5B apresentam um comportamento de aderência menos intenso nos meios de moagem. A interrupção do processo de moagem a cada 10 minutos e a menor energia do moinho atritor utilizado podem ter contribuído para aumentar a recuperação destes pós após 20 horas de moagem.

A redução da intensidade e o alargamento dos picos de difração de raios X ocorrem como em outras rotas de moagem,⁽¹²⁾ devido a uma deformação estrutural (introdução de átomos e/ou de defeitos) e/ou redução dos tamanhos das partículas. A ocorrência de mecanismos de recuperação, cristalização ou recristalização dinâmica, a partir da ignição de alguma reação exotérmica (formação de compostos intermetálicos),⁽¹³⁾ pode decompor a estrutura metaestável anteriormente formada. O deslocamento de picos também está relacionado com a deformação da estrutura cristalina, que é decorrente da dissolução de elementos e introdução de defeitos durante o processo de moagem.

Após uma hora de moagem, as partículas observadas apresentaram morfologias e dimensões (<100 µm) ligeiramente alteradas pela incrustação das partículas frágeis nas de titânio. Quando comparadas ao processamento desta mistura em moinho planetário, a deformação é menos acentuada.

Após cinco horas de moagem foram encontrados apenas os picos de titânio α nos difratogramas e os tamanhos das partículas aumentam devido à aglomeração das partículas dúcteis auxiliada pelo aumento da temperatura no interior do vaso de moagem. O fato dos picos de silício e de boro desaparecerem indica uma dissolução destes átomos na estrutura cristalina do titânio, e suas presenças em pequenos cristalitos e amorfizados.⁽⁸⁾ Quando estes pós são processados em moinho planetário a homogeneidade é maior após cinco horas.

Em pós Ti-7,5Si-22,5B moídos por 10 horas, observa-se a diminuição dos tamanhos das partículas (< 250 µm). Após 20 horas de moagem, novamente ocorre um aumento do tamanho médio das partículas. Teores inferiores a 5%-p. de ferro e uma contaminação de cromo e níquel (menor que 2%-at.) são detectados por EDS, provavelmente provenientes das esferas e dos vasos de moagem.

Os difratogramas de raios X da liga Ti-7,5Si-22,5B, após processos de consolidação em temperatura de 1.100°C, indicam a presença majoritária de picos das fases TiB₂+Ti₅Si₃ (Figura 3), com indícios de oxidação. Isto pode ter ocorrido devido ao tratamento térmico ser realizado sob baixo vácuo.

Após o tratamento térmico em temperatura de 1.200°C a oxidação aumenta substancialmente e a fase Ti₆Si₂B pode ter começado a se formar, porém o oxigênio impede a continuidade da formação desta fase. Este deve ser o principal motivo para a estrutura trifásica Ti+TiB+Ti₆Si₂B não se formar.

Os valores de porosidade demonstram a evolução do processo de sinterização. Os dados calorimétricos apresentam um pico exotérmico na temperatura de 433°C para pós que são processados em moinho planetário, referente à recristalização da estrutura do titânio. Este fato não ocorre em pós que são obtidos após 20 horas em moinho atritor, o que está de acordo com as diferenças dos difratogramas destes dois pós. Em pós de Ti-37,5Si, este pico ocorre em 790°C.⁽¹⁵⁾

5 CONCLUSÕES

O tipo de moinho utilizado contribui para uma redução dos mecanismos de aderência entre as partículas dúcteis. Uma maior recuperação de pós é encontrada nos experimentos de moagem realizados neste trabalho, quando comparada ao processamento em moinho planetário. A interrupção do processo de moagem permite o controle da temperatura de moagem e o endurecimento dos pós ocorre de forma mais efetiva.

Pode ser formada solução sólida estendida durante o processo de moagem de pós Ti-7,5Si-22,5B em moinho atritor.

A preparação de ligas Ti-7,5Si-22,5B em moinho atritor pode produzir o êxito das estruturas trifásicas formadas pelas fases Ti+Ti₆Si₂B+TiB, após consolidação, porém a sinterização deve ser realizada sob atmosfera de argônio, ou sob alto vácuo para que não ocorra oxidação.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas de Mestrado (Processo nº 04/01517-8) e de Doutorado (Processo nº 142800/2006-6), respectivamente.

Ao ITA, AMR/IAE/CTA, EEL/USP, UNICAMP (Prof. Dr. Rubens Caram e a aluna de doutorado Sandra Andreia S. Araujo Souza) pelo suporte técnico e a todos os funcionários destas instituições.

REFERÊNCIAS

- 1 DEGNAN, C. C., SHIPWAY, P. H. The incorporation of self-propagating, high-temperature synthesis-formed Fe-TiB₂ into ferrous melts. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33A, p. 2973-2983. September 2002.
- 2 CAMBRONERO, L. E. G., RUIZ-ROMAN, J. M., RUIZ PRIETO, J. M., SALVADOR, M. D. Propiedades tribológicas de las aleaciones AA6061 y AA7015 reforzadas con cerámicas. **VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos**, p. 107-113, Gandia 2002.
- 3 LEE, C. S., OH, J. C., LEE, S. Improvement of hardness and wear resistance of (TiC, TiB)/Ti-6Al-4V surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron-beam irradiation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1461-1471. July 2003.
- 4 ERIKSSON, M. **Spark plasma sintering and deformation behaviour of titanium and titanium/TiB₂ composites**. Licentiate Thesis. Division of Inorganic Chemistry, Stockholm University, p. 28, 2007.
- 5 VALPASSOS, J. M., RAMALHO, A. M., BOBROVNITCHII, G. S., MONTEIRO, S. N. Sinterização de pastilhas de nitreto cúbico de boro utilizando como ligantes compostos de titânio. **Revista Matéria**, v.12, n.3, p. 438-445, 2007.
- 6 TENGZELIUS, J. Life cycle assessment (LCA) of powder metallurgy. Trabalho realizado na empresa sueca Höganäs e distribuído durante o I Workshop de Metalurgia do Pó da ABM em 30/11/2007.
- 7 VALIEV, R. Nanomaterial advantage. **Nature**, v. 419, p. 887,888. 31 October 2002.
- 8 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184. 2001.

- 9 SILVA, G. **Estudo sobre a preparação do composto Ti_6Si_2B e de ligas $Ti+Ti_6Si_2B$ por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia.** Tese de doutorado. Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D). 2006.
- 10 PANDA, K. B., RAVI CHANDRAN, K. S. Titanium-titanium boride (Ti-TiB) functionally graded materials through reaction sintering: synthesis, microstructure, and properties. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 1993-2003. September 2003.
- 11 MEDEIROS, M. M. **Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas dos sistemas Ti-Si e Ti-Si-B.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2007.
- 12 FERNANDES, B. B. **Preparação de ligas trifásicas $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ e $Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$ por moagem de alta energia.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D) 2006.
- 13 JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre for Diffraction Data. Powder File Phases. PCPDFWIN, 2002.
- 14 RAMOS, A. S. et al. Ti_6Si_2B , a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, Issue 5, p. 487-491. May 2004.
- 15 YANG, J., WU, J., HUA, W. Study on mechanical alloying and subsequent heat treatment of the Ti-Si system. **Physica B**, v. 279, p. 241-245, 2000.