

# CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-45Nb-10Sn PRODUZIDA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA<sup>1</sup>

Rodrigo Ricabone Muradas<sup>2</sup>

Alfeu Saraiva Ramos<sup>3</sup>

Moisés Meza Pariona<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho relata sobre a caracterização da liga Ti-45Nb-10Sn (%-at) produzida por moagem de alta energia. A etapa de moagem foi realizada em moinho planetário com bolas mediante atmosfera de argônio. Amostras de pós Ti-45Nb-10Sn foram retiradas após diferentes tempos de moagem: 1 h, 5 h, 10 h e 20h. Na seqüência, os pós-moídos foram compactados por prensagem uniaxial e sinterizados à 1.200°C por 4h. As seguintes técnicas foram utilizadas para a caracterização dos pós-moídos e dos materiais sinterizados: análise granulométrica, difração de raios-x, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e medidas de microdureza Vickers. Os resultados indicaram que a vaselina utilizada durante o processo de compactação de pós Ti-45Nb-10Sn contribuíram para a formação do TiC. As fases NbTi<sub>4</sub> e Nb<sub>3</sub>Sn foram também identificadas nas amostras sinterizadas, além de uma outra fase não determinada do sistema Nb-Fe-Cr. Como conseqüência da contaminação, as fases Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$  não foram preferencialmente formadas durante a sinterização.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia; Caracterização; Ligas de titânio; Microscopia eletrônica de varredura; Difração de raios X.

## CHARACTERIZATION OF THE TI-45NB-10SN ALLOY PRODUCED BY HIGH-ENERGY BALL MILLING

### Abstract

This work reports on the characterization of the Ti-45Nb-10Sn alloy produced by high-energy ball milling. The milling step was carried out in a planetary ball mill under Ar atmosphere. Samples of Ti-45Nb-10Sn powders were removed into the vial after different milling times: 1, 5, 10 and 20h. In the sequence, the milled powders were uniaxially compacted and sintered at 1200°C for 4h. The following techniques were adopted to characterize the as-milled powders and sintered products: X-ray diffraction, optical microscope, scanning electron microscope, and Vickers microhardness. Results indicated that the Vaseline used on the compaction process of Ti-45Nb-10Sn powders contributed for the TiC formation. The NbTi<sub>4</sub> and Nb<sub>3</sub>Sn phases were also identified in sintered samples beside other not determined phase of the Nb-Fe-Cr system. The Ti- $\alpha$  and Ti- $\beta$  phases were not detected after sintering.

**Key words:** High-energy ball milling; Characterization; Titanium alloys; Scanning electron microscopy; X-ray diffraction.

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

<sup>2</sup> Mestre, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Campus Uvaranas, Bloco CIPP, Laboratório LIMAC, CEP 840900-030, Ponta Grossa-PR, Brasil.

<sup>3</sup> Prof. Titular. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP. Av. Shishima Hifumi, 2911 - Laboratório de Síntese de Materiais Refratários Urbanova, 12244-000 - São Jose dos Campos, SP – Brasil. [alfeu@univap.br](mailto:alfeu@univap.br)

<sup>4</sup> Prof. Associado. Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Departamento Matemática e Estatística, Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG Campus Uvaranas, Bloco CIPP, Laboratório LIMAC, CEP 840900-030, Ponta Grossa-PR, Brasil. Pós-doutorando, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Eng. Mecânica, Dpto de Ciência de Materiais, Campinas-SP, Brasil. [moisespariona@uol.com.br](mailto:moisespariona@uol.com.br), [mezapariona@fem.unicamp.br](mailto:mezapariona@fem.unicamp.br)

# 1 INTRODUÇÃO

Ligas de titânio têm sido utilizadas para a produção de vários componentes utilizados na indústria aeronáutica, aeroespacial, dispositivos biomédicos, supercondutores, indústria automotiva, e em equipamentos esportivos. Diferentes técnicas têm sido usadas para a preparação de tais materiais, dentre as quais se destacam fusão a arco e metalurgia do pó.<sup>(1)</sup>

Técnicas de moagem de alta energia têm sido utilizadas para preparar materiais estruturados e fases metaestáveis, tais como solução sólida estendida e estruturas amorfas.<sup>(2-7)</sup> É bem conhecido que diferentes estruturas podem ser formadas dependendo das características dos pós-reagentes, do tipo de moinho e dos parâmetros de moagem utilizados, segundo estudos de Mateazzi, em 1997<sup>(6)</sup> e Suryanayama.<sup>(7)</sup> Diferentes técnicas de moagem de alta-energia têm recebido considerável atenção durante os últimos anos, possibilitando o desenvolvimento de compósitos e de ligas comerciais importantes (carbetos, silicetos, nitretos e boretos de metais de transição). Dessa forma, materiais com superior homogeneidade química e estrutural podem ser obtidos por técnicas de moagem de alta energia, como consequência do intenso trabalho mecânico efetuado sobre os pós-reagentes. Ainda, estruturas amorfas e em dimensões nanométricas podem ser formadas durante o processamento de pós por moagem de alta energia.<sup>(7)</sup>

Diferentes tipos de equipamentos são utilizados para experimentos de moagem de alta energia, os quais diferem pela sua capacidade, velocidade de operação, controle de temperatura e outros parâmetros de operação. Dependendo do tipo de moinho, as forças de impacto ou cisalhamento podem estar atuando de forma preferencial, o que pode contribuir para diferentes intensidades de contaminação proveniente das esferas e do material do vaso. O moinho tipo SPEX e o moinho de bolas planetário como os mais comumente utilizados em práticas laboratoriais, nos quais prevalecem os mecanismos de impacto. O moinho do tipo planetário pode ser usado para produzir grandes quantidades de pós, enquanto que o SPEX para alguns gramas de pós.<sup>(8)</sup> O processo de mechanical alloying ocorre a partir dos sucessivos eventos de soldagem a frio e fratura das partículas durante as colisões entre os pós e as esferas, até que a menor partícula do sistema representa a composição nominal da liga.<sup>(4)</sup>

Para quantificar as porcentagens das fases presentes em amostras, o método de comparação direta é mais utilizado. Este método determina a porcentagem relativa da fase na estrutura da liga formada.<sup>(9)</sup> A Equação (1) mostra a relação entre as intensidades dos picos das fases. O valor  $R$  depende do ângulo de difração, dos índices de Miller ( $hkl$ ) e do tipo da substância. O valor  $c$  vem a ser a concentração a ser determinada de cada fase no pó ou na liga.

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} = \frac{(R_{\gamma} \times c_{\gamma})}{(R_{\alpha} \times c_{\alpha})} \quad (1)$$

A Equação (2) mostra o processo de cálculo do valor de  $R$ <sup>(9)</sup>.

$$R = \left( \frac{1}{v^2} \right) \times \left[ |F|^2 \times p \times \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \times \cos \theta} \right) \right] \times (e^{-2M}) \quad (2)$$

onde  $v$  é o volume unitário da célula unitária, em  $m^3$ ,  $e^{-2M}$  é o fator de temperatura,  $F$  é o fator de estrutura e  $p$  é o fator de multiplicidade. Substituindo a Eq. (2) em (1) obtém-se a Eq. (3).

$$\frac{c_\gamma}{c_\alpha} = \frac{I_\gamma \times \left( \frac{1}{v_\alpha^2} \right) \times \left[ |F_\alpha|^2 \times p_\alpha \times \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_\alpha}{\sin^2 \theta_\alpha \times \cos \theta_\alpha} \right) \right]}{I_\alpha \times \left( \frac{1}{v_\gamma^2} \right) \times \left[ |F_\gamma|^2 \times p_\gamma \times \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_\gamma}{\sin^2 \theta_\gamma \times \cos \theta_\gamma} \right) \right]} \quad (3)$$

A Eq. (3) apresenta o valor calculado de uma determinada fase em relação à concentração da outra fase. Com a Eq. (4) pode-se calcular a fração volumétrica de cada fase.

$$\frac{c_\gamma}{\sum_\gamma^n c_n} + \frac{c_\alpha}{\sum_\alpha^n c_n} + \frac{c_\beta}{\sum_\beta^n c_n} + \dots = 1 \quad (4)$$

Para o cálculo de  $F$ , torna-se necessário saber a localização provável dos átomos dentro da estrutura cristalina e calcular a contribuição que cada átomo terá, através da Equação (5).

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \times e^{2 \times \pi i \times (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (5)$$

onde  $(hkl)$  são os índices de Miller dos planos e  $[uvw]$  são as direções cristalográficas do átomo em questão. Para o cálculo de  $F$  e  $p$  foram utilizadas as tabelas apresentadas no apêndice.<sup>(10)</sup>

A informação do efeito dos parâmetros de moagem sobre uma possível redução dos tamanhos do cristalito pode contribuir para o monitoramento do processo. Na literatura, existem diversas técnicas para calcular o tamanho do cristalito, entre eles, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), método de Fourier para o pico simples, método dos picos pares e o método da largura.<sup>(11)</sup> O método da largura segue a equação de Debye-Scherrer e é o mais comum para o cálculo do tamanho do cristalito, por sua simplicidade, a qual está mostrada na Equação (6).<sup>(9,12,13)</sup>

$$t = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (6)$$

onde  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de maior intensidade, em radianos,  $t$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda do elemento que gerou a emissão da radiação e  $\theta$  é o ângulo de difração onde ocorreu o pico de maior intensidade.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização da liga Ti-45Nb-10Sn produzida por moagem de alta energia.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os seguintes materiais, na forma de pó, foram usados para a preparação da liga Ti-45Nb-10Sn (%-at): titânio (99,9%-peso, <150mesh, esférico); nióbio (mín. 99,9-peso, <400 mesh, angular) e estanho (99,85 %-peso, irregular).

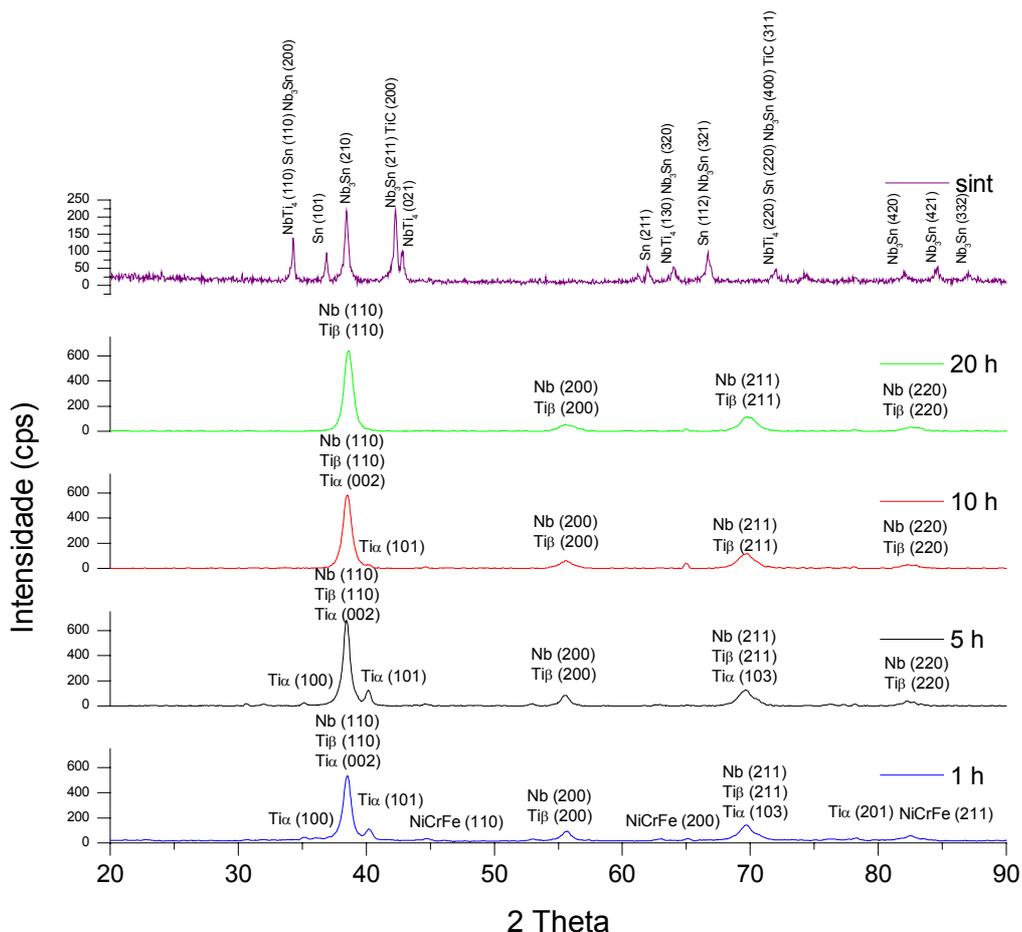
Os experimentos de moagem foram realizados em um moinho de bolas planetário Pulverisette 5 (da Fritsch) usando atmosfera de Ar. Os seguintes parâmetros de processo foram adotados neste trabalho: velocidade de 200rpm, vasos (225 mL) e esferas de aço inoxidável (10mm de diâmetro) e uma relação de esferas/pós de 10:1. As amostras foram retiradas em diferentes tempos de moagem: 1 h, 5 h, 10 h e 20h. Para minimizar a contaminação atmosférica e uma ignição espontânea, uma cabina Glove Box foi também usada para a manipulação dos pós.

Para o processo de sinterização, o pó moído foi compactado para a obtenção da amostra a verde. Assim, para esta finalidade foi utilizado um molde e uma prensa hidráulica. Dentro do molde foi colocado cerca de 0,5 g da liga moída, adicionada de vaselina como elemento ligante. Posteriormente, com o auxílio da prensa, aplicou-se pressão de 750 kgf/cm<sup>2</sup>. A pastilha conformada ficou com uma altura média de 5 mm e um diâmetro de 8 mm. Posteriormente a etapa de sinterização foi realizada à 1.200°C por 4h sob atmosfera de argônio.

Medidas da distribuição granulométrica das partículas de pós-moídos foram feitas em um equipamento modelo Cilas 920 instalado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Todas as etapas da caracterização foram realizadas neste laboratório. Os experimentos de difração de raios x foram realizados com o equipamento marca Shimadzu, modelo XRD 6000. A identificação de fases foi feita com o auxílio de fichas contidas na base de dados JCPDS e do programa de computador *Search Match Version* ver. 3.01 da Shimadzu. As análises semi-quantitativas por fluorescência de raios x foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX 700. As análises da microestrutura foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, marca Shimadzu, modelo SS 550. Todas as amostras foram submetidas a ataques químicos para revelar regiões ricas em nióbio e em estanho, conforme a norma E 407. Para os ensaios de microdureza Vickers das amostras sinterizadas e polidas, foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu modelo HMV-2. Para a maioria das medidas realizadas foi utilizada uma força de 1,961 N, por um tempo de 30 s, no modo HV 0,2.

### 3 RESULTADOS

Os resultados de difração de raios X de pós Ti-45Nb-10Sn moídos por diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 1. Quatro picos mais intensos foram identificados nestas análises. O primeiro pico, com maior intensidade, aparece próximo de  $2\theta=38^\circ$  e pode estar relacionado com as fases Ti- $\alpha$ , Ti- $\beta$  e Nb<sub>SS</sub> (ss – solução sólida). O segundo pico ocorreu em  $2\theta=70^\circ$ , está relacionado com as mesmas fases anteriores, enquanto que o terceiro pico em  $2\theta=56^\circ$  denota a presença das fases Ti- $\beta$  e Nb. Diante da contínua redução de intensidade dos picos de difração durante o processo de moagem, aqueles de menor intensidade tendem a desaparecer inicialmente. Outro pico notório foi notado próximo de  $2\theta=40^\circ$ , o qual foi associado com a fase Ti- $\alpha$ .



**Figura 1** - Difratoogramas de raios x de pós Ti-45Nb-10Sn produzidos por moagem de alta energia e após sinterização.

Os resultados das frações volumétricas das fases formadas durante o processo de moagem em função do tempo estão apresentados na Tabela 1. As numerações das fichas JCPDS utilizadas estão também mencionadas. A quantidade de Ti- $\beta$  e de Nb<sub>SS</sub> foi aumentada com o prolongamento do tempo de moagem.

As seguintes fases foram identificadas por difração de raios X das amostras moídas e sinterizadas: TiC, NbTi<sub>4</sub>, Sn e Nb<sub>3</sub>Sn. Não foi verificada a presença de picos de Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$  na amostra sinterizada.

**Tabela 1.** FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS FASES DE PÓS Ti-45Nb-10Sn (20 h)

Fase	Nb	Ti beta	Ti alfa	Ni-Cr-Fe	TiC	NbTi <sub>4</sub>	Sn	Nb <sub>3</sub> Sn
Ficha JCPDS	34-0370	44-1288	44-1294	35-1375	32-1383	18-0899	19-1365	19-0875
Tempo								
1h	13,6	66,2	20,1	0,1				
5 h	13,5	66,7	20,8					
10 h	15,1	73,4	11,5					
20 h	17,0	83,0						
Sinter.					35,3	6,4	36,3	22,1

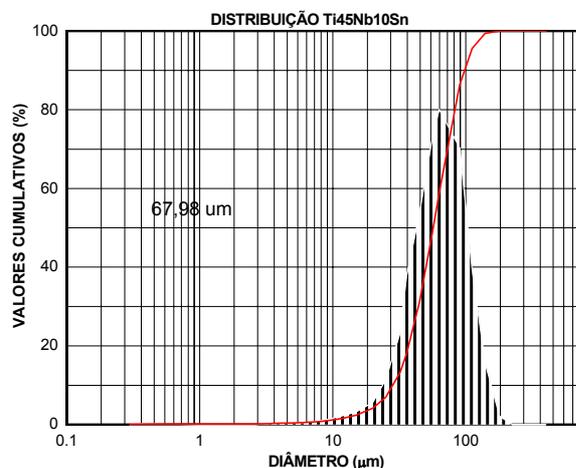
A Tabela 2 mostra os resultados das análises por fluorescência de raios X. Amostras tiveram variações elementares significativas.

Tempo	Nb	Ti	Sn	Fe	Cr	Ni
0 h	55,6	28,2	15,8	0,3	0,1	
1 h	57,5	27,4	13,2	1,3	0,4	0,2
5 h	59,5	23,2	14,8	1,6	0,5	0,3
10 h	58,3	26,0	13,1	1,7	0,6	0,3
20 h	58,4	25,8	12,9	2,1	0,6	0,3

Os tamanhos de cristalito do Ti- $\beta$ , em pós Ti-45Nb-10Sn, foram reduzidos com o aumento do tempo de moagem, conforme está mostrado na Tabela 3.

Tempo (h)	t (nm)
0	62,5
1	8,4
5	12,6
10	9,5
20	8,5

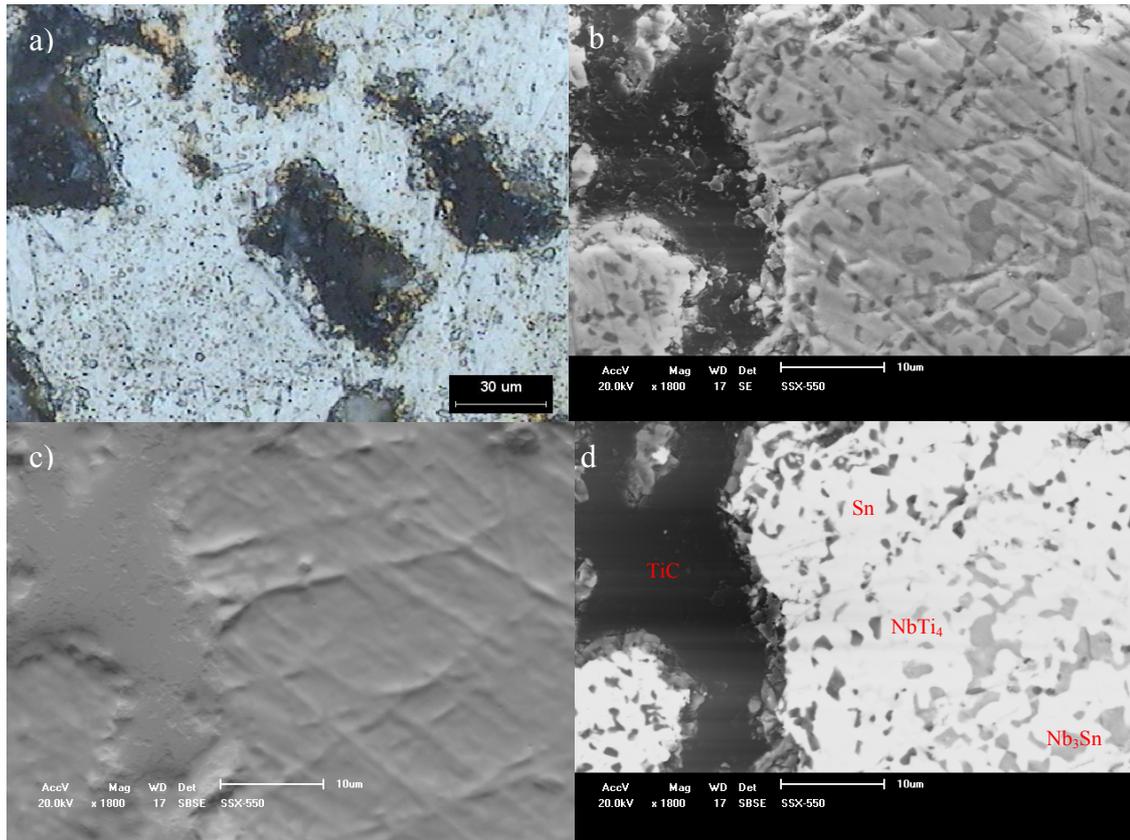
A Figura 2 mostra a distribuição granulométrica das partículas de pós Ti-45Nb-10Sn moídos por 20h. Os resultados indicaram a tendência de uma distribuição Gaussiana com diâmetro médio das partículas em torno de 67,98  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.** Distribuição granulométrica das partículas de pós Ti-45Nb-10Sn moídos por 20h.

As amostras sinterizadas apresentaram valores de microdureza Vickers de  $606 \pm 96$  HV. A dispersão dos resultados encontrada foi decorrente das diferentes fases contidas na liga formada após sinterização.

As micrografias da liga Ti-45Nb-10Sn formada após sinterização estão mostradas na Figura 3.



**Figura 3** – Micrografias da liga Ti-45Nb-10Sn após processo de sinterização: A) ótico com aumento de 1.000 vezes, B) MEV com aumento de 1.800 vezes, C) vista de topo com aumento de 1.800 vezes e D) elétron retroespalhado com aumento de 1.800 vezes.

#### 4 DISCUSSÃO

Os parâmetros adotados para o processamento de pós Ti-45Nb-10Sn por moagem de alta energia contribuíram para a redução dos tamanhos de cristalito, em dimensões nanométricas. O processo promoveu a homogeneização química e estrutural dos pós-reagentes.

De uma maneira geral pode-se dizer que a moagem de alta energia foi eficiente no refinamento de partículas e reações entre os materiais, apenas não houve uma formação de uma fase única, mediante a difração de raios-x do pó foram identificadas as fases Nb, Ti- $\beta$  e Ti- $\alpha$ . Mediante a difração de raios-x das amostras sinterizadas foram identificadas as fases Ni-Cr-Fe, TiC, NbTi<sub>4</sub> e Nb<sub>3</sub>Sn, mas, nesta análise não se apresentaram as fases Ti- $\beta$  e Ti- $\alpha$  e mediante a técnica de fluorescência de raios X foram identificadas os elementos Nb, Ti, Sn, Fe, Cr e Ni. Com tudo isto se pode verificar que as amostras foram contaminadas com os elementos Fe, Ni e Cr e ainda com a formação das fases Ni-Cr-Fe e TiC que se apresentaram durante a moagem, algumas destas fases sugere que correspondem às áreas das “depressões” identificada pela técnica de retroespalhamento. Mas, apesar de tudo a contaminação foi bem baixa.

As medidas de fluorescência de raios X de pós Ti-45Nb-10Sn indicaram que o nióbio teve um acréscimo na porcentagem enquanto que os demais elementos apresentaram uma ligeira diminuição (ver Tabela 2). Todavia, os resultados sugerem

que o titânio e o estanho apresentaram uma tendência de soldagem a frio preferencial. Também foi identificada uma contaminação de 2,7 %, a qual foi relacionada com o Fe e o Cr, em amostras moídas por 20 h. Esta contaminação é proveniente do material do vaso e das esferas utilizadas.

Os resultados encontrados para os tamanhos do cristalito (Tabela 3) ocorreram por dois fatores: (i) devida a severa deformação plástica ocorrida durante o processo de moagem e (ii) dissolução de átomos de nióbio em sua estrutura.

A micrografia obtida em microscópio óptico revelou a presença de poros (Figura 3a). Em (b-d), as imagens de MEV revelaram que as protuberâncias ocorreram devida a existência de fases com diferentes valores de dureza. Ainda, diferentes fases com tonalidades variando do claro para o escuro foram também detectadas em análises por MEV. Baseado na diferença de tonalidade, quatro fases foram identificadas: uma fase preta, uma fase branca, uma cinza clara e outra cinza escura. Segundo os cálculos realizados com o programa de computador Image-ProPlus, a região branca responde por 50,0% da área, a região preta, por 30,3% da área, a região cinza escura, por 14,6% da área e, por último, a região cinza clara, por 5,1%. De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o estanho corresponde a 36,3% do volume, o carbeto de titânio por 35,3%, o Nb<sub>3</sub>Sn por 22,1% e o NbTi<sub>4</sub> por 6,4%. Assim, a região com tonalidade preta deve estar relacionado com TiC. A formação desta fase está relacionada com a utilização de vaselina durante o processo de compactação de pós Ti-45Nb-10Sn moídos por 20h.

Medidas de espectrometria por energia dispersiva (EDS) feitas em MEV (não mostrado neste trabalho) identificaram a presença do Ti, Nb e Sn. Próximo das depressões, uma maior quantidade de nióbio foi detectada, enquanto que nas mesmas não foi detectada a presença de outros elementos. As fases Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$ , não foram identificadas na liga Ti-45Nb-10Sn após sinterização.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de moagem de alta energia de pós Ti-45Nb-10Sn contribuiu para a obtenção de materiais homogêneos com estreita distribuição de tamanhos de partículas. No final do processo de moagem, somente os picos de difração da fase Ti- $\beta$  foram identificados.

A contaminação com carbono foi detectada após processo de sinterização (1.200°C por 4h), a qual foi proveniente da Vaselina utilizada no processo de compactação.

As seguintes fases foram formadas após sinterização: Nb<sub>3</sub>Sn, NiTi<sub>4</sub> e TiC. Como consequência da contaminação com carbono, as fases Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$  não foram formadas e os materiais produzidos apresentaram altos valores de microdureza Vickers (606±96HV).

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para realizar o pós-doutorado na UNICAMP.

## REFERÊNCIAS

- 1 ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMITIES. ASM HANDBOOK, Metals Handbook: Properties and Selections Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials. 10. ed., v. 2. United State of America: ASM International, 1990.
- 2 IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. Materials and process design through mechanochemical routes. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 8, p. 235 – 244. 2000.
- 3 TAKAKS, L. Solid state reactions induced by ball milling. *Hyperfine Interactions*, v. 111, p. 245-250. 1998.
- 4 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Material Science*, v. 46, p.1-184. 2001.
- 5 ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, v.49, p.537-560. 2004.
- 6 MATEAZZI, P.; CAËR, G. L.; MOCELLIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. *Ceramics International*, v.23, p.39-44. 1997.
- 7 SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. Nanocrystalline materials – current research and future directions. *Hyperfine Interactions*, v. 130, p.5-44. 2000.
- 8 FROES, R.D.; SURYANARAYANA, F.H.; TAYLOR, WARD-CLOSE, C.; GOODWIN, R. P.; Synthesis of Advanced Lightweight Metals by Powder Metallurgy Techniques. *Powder Metallurgy*, v. 39, p. 63, 1996.
- 9 CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 2. ed. New York: Addison – Wesley Publishing Company, inc., 1978.
- 10 MURADÁS, R.M. Mecano-síntese e caracterização de ligas de Ti-Nb-Sn. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa: Ponta Grossa-PR, 2006.
- 11 LIN, J.; DUH, J. The use of X-Ray line profile analysis to investigate crystallite size and microstrain for zirconia powders. *Journal of Materials Science*, v.32, p. 5779-5790. 1997.
- 12 GUINIER, A. X-ray diffraction. San Franscisco: W. H. Freeman and Company, 1963.
- 13 TAYLOR, A. X-ray metallography. New York: John Willy and Sons inc., 1961.