

INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL DA OBTENÇÃO DA LIGA Ti-48Al-2Cr-2Nb PELOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO E Prensagem UNIAXIAL A QUENTE¹

Felipe Fernando Ruiz Gonçalves²

Carlos de Moura Neto³

Carlos Alberto Alves Cairo⁴

Eduardo T. Galvani⁵

Vinicius André Rodrigues Henriques⁴

Resumo

Este trabalho tem como objetivo analisar a obtenção de ligas gama-titânio-alumínio por metalurgia do pó. Estas ligas são capazes de resistir ao aquecimento (até 850°C) de aeronaves submetidas a elevadas velocidades por longo período e podem ser utilizadas como materiais de fabricação de válvulas automotivas ou rotores de turbobombas. Este trabalho apresenta resultados microestruturais de amostras da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb obtidas por sinterização sem pressão e por prensagem uniaxial a quente. Os pós foram misturados por uma hora e compactados isostaticamente a frio (300 MPa). As amostras foram processadas por sinterização em vácuo entre 900°C e 1.300°C, por duas horas e por prensagem uniaxial a quente (20 MPa), sob argônio, entre 900°C e 1.200°C, por duas horas. As ligas foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e medidas de microdureza Vickers. Os resultados evidenciaram que as amostras obtidas por prensagem uniaxial a quente apresentaram uma maior tendência à formação dos intermetálicos γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al (fases lamelares) do que as amostras obtidas por sinterização sem pressão, principalmente por proporcionar uma melhor difusão de nióbio na matriz.

Palavras-chave: Metalurgia do pó; Ligas de titânio; Intermetálicos.

MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF TI-48AL-2CR-2NB ALLOY OBTAINMENT BY SINTERING AND HOT UNIAXIAL PRESSURED PROCESSES

Abstract

The aim of this work is to analyze the gamma-titanium-aluminum alloys obtained by powder metallurgy. These alloys have high temperature resistance (until 850°C) for a long time with utilization in aircrafts with high speed and can be applied in automotive engines valves or turbocharger rotors. This paper shows the microstructures results of Ti-48Al-2Cr-2Nb obtained by pressureless sintering and hot uniaxial pressing. The powders were mixed for one hour and compacted using cold isostatic pressing (300 MPa). The specimens were processed by sintering in vacuum between 900 to 1300°C and by hot uniaxial pressing (20 MPa) in argon atmosphere between 900 to 1200°C, for 2h. The alloys were characterized by XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and Vickers microhardness measurements. The results evidence that hot uniaxial pressing samples show a stronger tendency to obtain the intermetallics γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al (lamellar phase) than the sintering samples, mainly because of the high niobium diffusion in the matrix.

Key words: Powder metallurgy; Titanium alloys; Intermetallics.

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

² *Mestrando. Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos-SP, 12228-904, Brasil. (feliperg@ita.br).*

³ *Doutor. Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos-SP, 12228-904, Brasil. (mneto@ita.br).*

⁴ *Doutor. AMR-Divisão de Materiais-Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos-SP, 12228-904, Brasil.*

⁵ *Graduando. Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP), Lorena-SP, 12602-810, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os intermetálicos gama titânio-aluminídeos (γ -TiAl) estão se tornando materiais de elevada importância tecnológica em virtude de suas características de baixa densidade, boa resistência mecânica a elevadas temperaturas e resistência relativamente alta a oxidação. A maioria das ligas com base em titânio tende a se degradar por fragilização intersticial e rápida oxidação durante a exposição em temperaturas elevadas.⁽¹⁻³⁾ As aplicações potenciais para estas ligas são as áreas aeroespacial, automotiva e de geração de energia.^(4,5)

O desenvolvimento das ligas γ -TiAl apresenta caráter estratégico, uma vez que visa incluir a pesquisa brasileira no reduzido grupo de países que dominam a tecnologia de fabricação de materiais resistentes a elevadas temperaturas e que suportam tensões e condições adversas para utilização em aeronaves e veículos aeroespaciais.

Os dois principais tipos microestruturais característicos das ligas γ -TiAl são a dúplex e a completamente lamelar. Estes tipos de microestruturas proporcionam diferentes propriedades. A microestrutura dúplex permite uma melhor ductilidade e resistência à tensão em baixas e altas temperaturas, porém, com baixa resistência à fratura e à deformação. Ligas com microestrutura completamente lamelar mostram-se com boa resistência à fratura, mas com baixa ductilidade em temperatura ambiente.

A adição de elementos de liga nas ligas γ -TiAl são realizadas com o propósito de obter-se um tipo determinado de microestrutura e um bom balanço das propriedades mecânicas, incluindo o aumento da ductilidade final. Mudanças na morfologia microestrutural, como o tamanho do grão e o espaçamento das lamelas, também conduzem a uma variação das propriedades mecânicas.^(6,7) Além disso, o maior desafio para aplicação destes materiais está direcionado ao balanço entre a ductilidade à temperatura ambiente e a resistência ao trabalho em altas temperaturas.⁽⁸⁾

A microestrutura completamente lamelar coexiste com lamelas das fases α_2 (estrutura D_0) e γ (estrutura $L1_0$) formando colônias, com pequenas ou nenhuma quantidade de grãos γ em sua periferia. A estrutura lamelar pode ser formada pelo aquecimento da liga dentro da região de fase α e, então, resfriada através da região de fase $\alpha + \gamma$ para formação das lamelas γ . A fase α residual aprisionada entre as crescentes lamelas γ , transformam-se ordenadamente na fase α_2 abaixo da temperatura eutetóide.⁽⁹⁾

Para aumentar a ductilidade das duas fases da liga ($\alpha_2 + \gamma$), podem-se adicionar elementos de liga (como Nb ou Cr) ou realizar modificações microestruturais. Tratamentos térmicos e trabalho termomecânico são duas maneiras básicas para alteração de microestruturas.⁽¹⁰⁾ Entretanto, é possível a obtenção de uma estrutura completamente lamelar usando apenas técnicas de metalurgia do pó ou, até mesmo, moagem de alta energia.⁽¹¹⁾

Os elementos de liga podem ser aplicados para o desenvolvimento de algumas propriedades, como a redução da fragilidade ambiente ou elevar a temperatura máxima de operação. Neste foco, adição de nióbio aumenta, significativamente, a temperatura máxima de operação e a resistência à oxidação das ligas bifásicas ($\alpha_2 + \gamma$).⁽¹²⁾ Já a adição de cromo tem sido utilizada para melhorar a ductilidade das ligas gama-titânio-aluminídeos.⁽¹³⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós metálicos (Al, Cr e Nb) envolvidos na obtenção da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb foram misturados com pó de hidreto de titânio. A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X de cada um dos pós elementares utilizados.

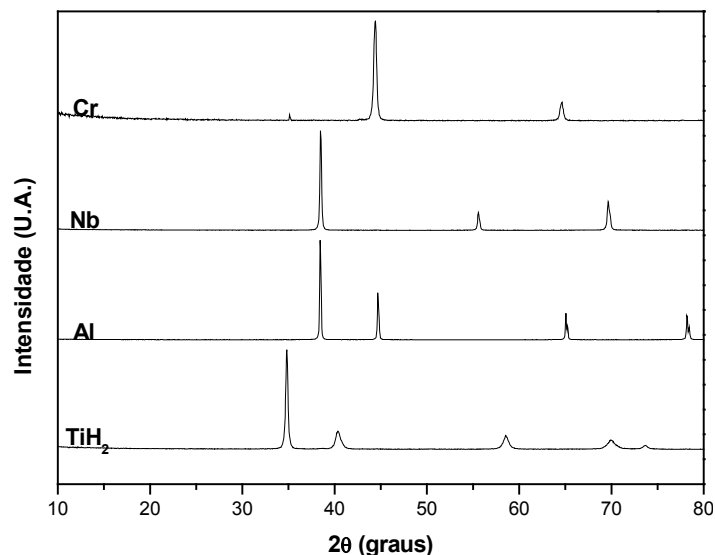


Figura 1. DRX dos pós elementares usados na preparação da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb

O pó de hidreto de titânio (TiH_2) foi obtido pela técnica de hidrogenação com temperatura de absorção de 500°C , por três horas, com pressão positiva. Depois de resfriado até a temperatura ambiente, o hidreto fragilizado foi moído em um recipiente de titânio em vácuo (10^{-2} Torr). O nióbio metálico foi fornecido pela EEL – USP. Os pós de alumínio e cromo foram oriundos das empresas Alcoa Inc. e Alpha Aesar, respectivamente. Os diâmetros médios dos pós são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetros médios das partículas dos pós elementares.

Amostra	Al	Cr	Nb	TiH_2
Diâmetro médio (μm)	44	70	77	12

Os pós de partida foram misturados por 30 minutos em um moinho planetário. A seguir, os pós foram prensados uniaxialmente a frio sob uma pressão de 60 MPa em uma matriz cilíndrica de 15 mm de diâmetro. Posteriormente, as amostras foram encapsuladas em um molde flexível de borracha e compactadas isostaticamente a frio, durante 30 segundos, sob uma pressão de 300 MPa.

A sinterização sem pressão foi realizada em um cadinho de titânio sob condição de alto vácuo (10^{-7} Torr), usando um equipamento modelo Astro 1000 da Thermal Technology Inc. A temperatura de sinterização variou entre 900°C e 1.300°C , com um passo de 100°C , e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Quando chegaram ao patamar de temperatura, as amostras permaneceram por duas horas e, então, foram resfriadas até a temperatura ambiente.

A prensagem a quente foi realizada com matriz e pistões de grafite sob vácuo, usando um equipamento modelo Astro HP20 da Thermal Technology Inc. A temperatura de prensagem variou entre 900°C e 1.200°C , sob as mesmas condições das amostras sinterizadas sem pressão. O objetivo principal desse trabalho foi

analisar as diferenças apresentadas entre as amostras sinterizadas sem pressão e prensadas a quente, permitindo definir o melhor processo para obtenção das ligas. A preparação metalográfica foi realizada seguindo as técnicas convencionais por lixas e polimento. As amostras foram atacadas com uma solução de Kroll: 3 ml HF: 5 ml HNO₃: 100 ml H₂O para revelar a microestrutura. Medidas de microdureza foram realizadas no equipamento Micromet 2004 (Buehler) com carga de 0,1 kgf. As microfotografias foram obtidas utilizando o MEV LEO modelo 435VPi.

3 RESULTADOS

Os resultados obtidos baseiam-se nas análises das amostras liga Ti-48Al-2Cr-2Nb por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ensaios de microdureza e difratometria de raios X.

Nas Figuras 2 a 5 são apresentadas as microfotografias obtidas por MEV, com ampliação de 500 vezes, para amostras processadas entre 900°C e 1.200°C.

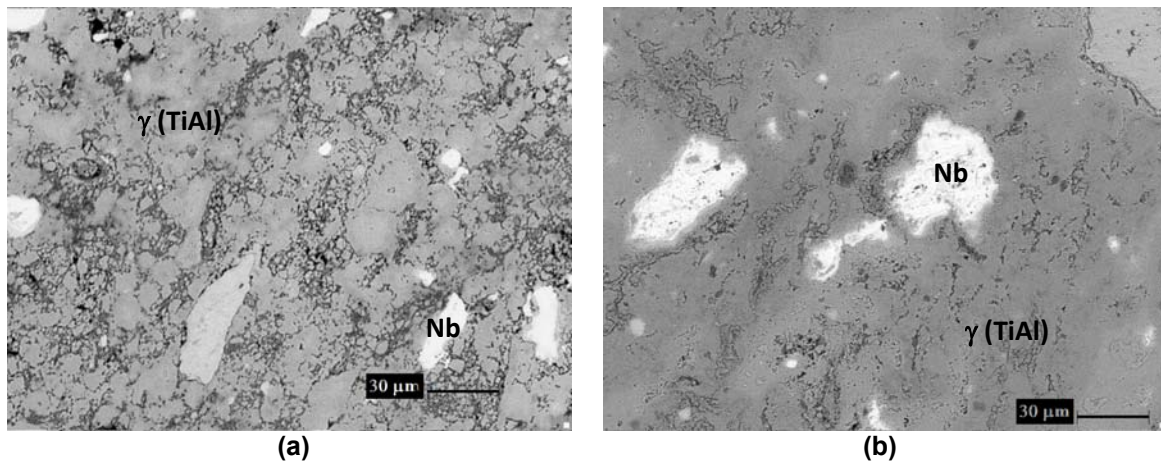


Figura 2. Ti-48Al-2Cr-2Nb a 900°C (a) sinterizada sem pressão; e (b) prensada a quente.

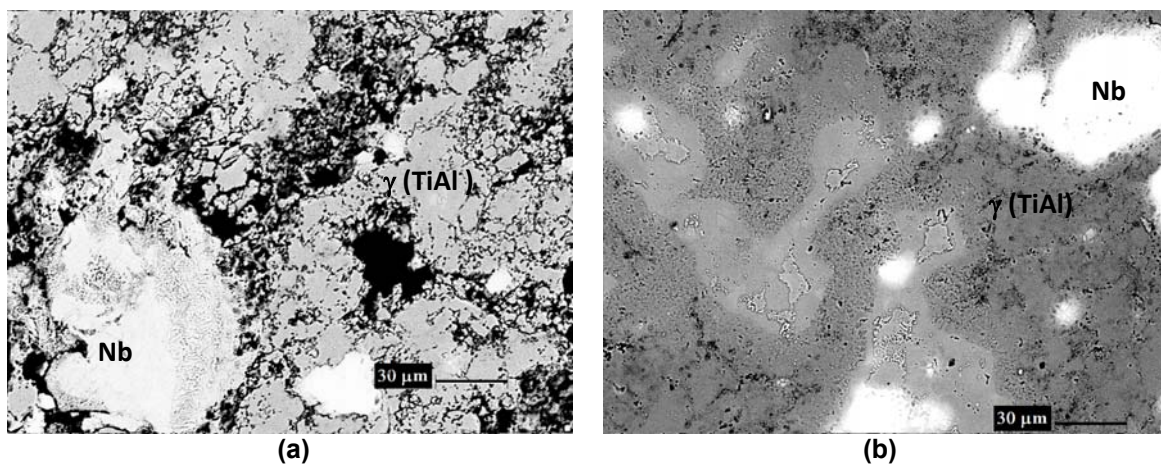


Figura 3. Ti-48Al-2Cr-2Nb a 1.000°C (a) sinterizada sem pressão; e (b) prensada a quente.

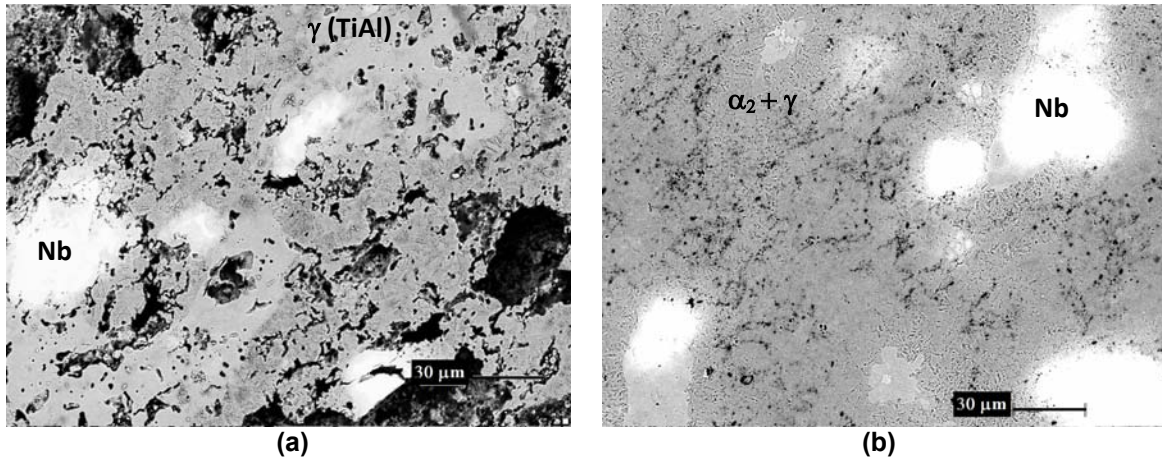


Figura 4. Ti-48Al-2Cr-2Nb a 1.100°C (a) sinterizada sem pressão; e (b) prensada a quente.

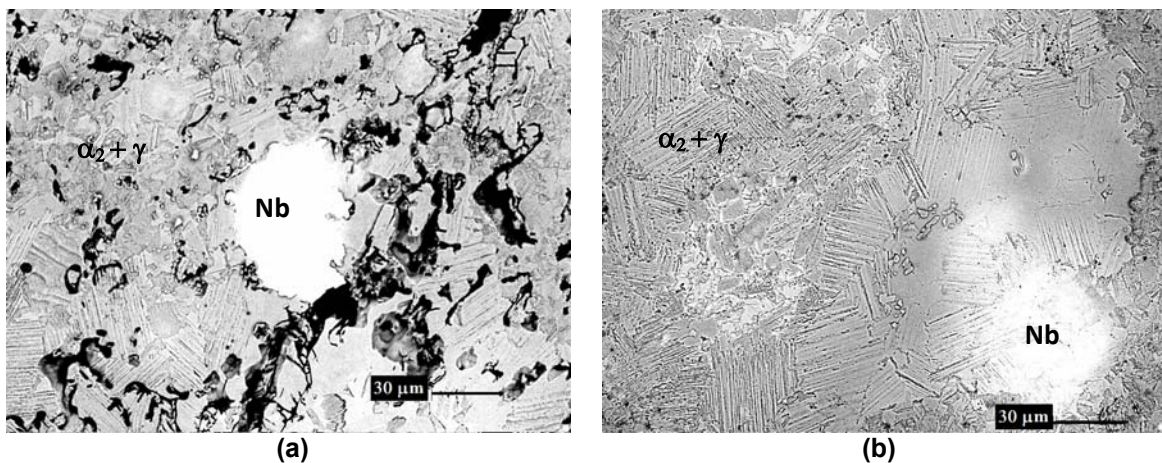


Figura 5. Ti-48Al-2Cr-2Nb a 1.200°C (a) sinterizada sem pressão; e (b) prensada a quente.

A Figura 6(a) apresenta a microestrutura da amostra sinterizada sem pressão a 1.300°C contendo as regiões onde foram realizadas as análises por EDS, com os resultados apresentados na Figura 6(b).

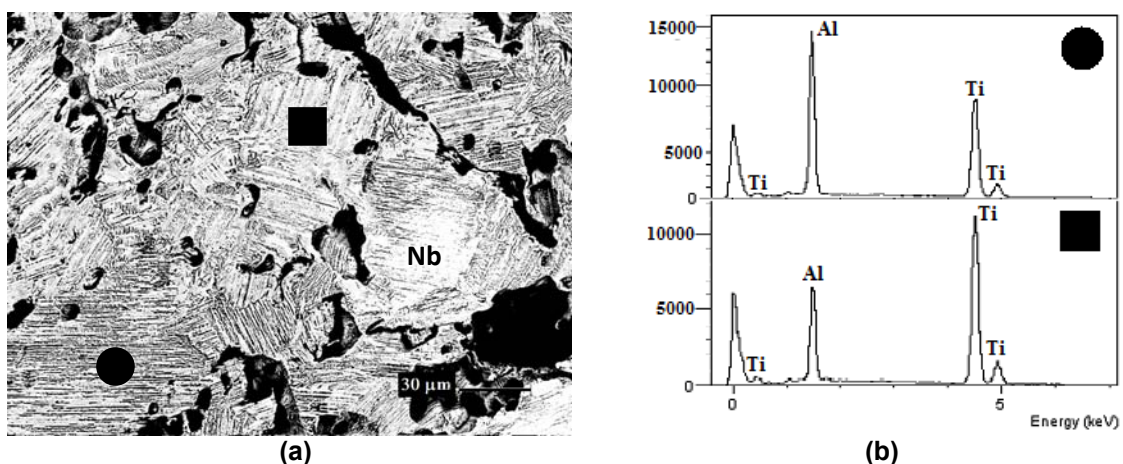


Figura 6. Ti-48Al-2Cr-2Nb a 1.300°C (a) sinterizada (MEV); e (b) EDS.

Os resultados da análise de microdureza nas amostras sinterizadas sem pressão e nas obtidas por prensagem uniaxial a quente são apresentados na Figura 7. O teste foi realizado em 5 pontos distintos das amostra, sendo que o valor médio e o desvio padrão são mostrados nesta figura.

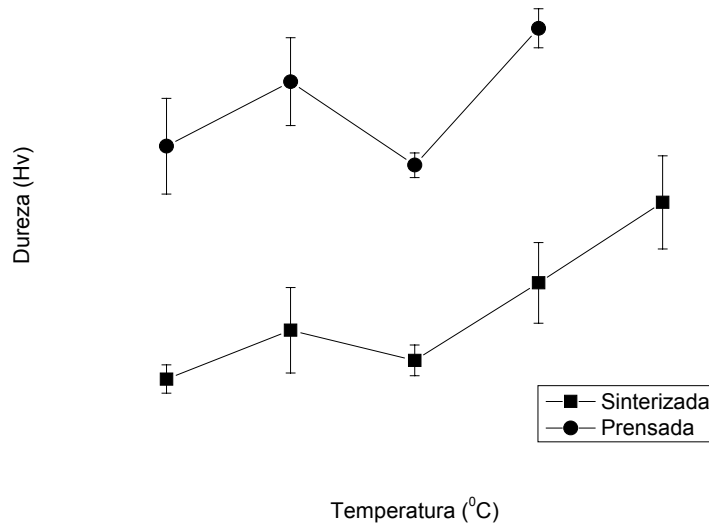


Figura 7. Medidas de microdureza da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb.

A análise por Difractometria de Raios X é apresentada na Figura 8 para amostra da liga γ -TiAl prensada a quente a uma temperatura de 1.200°C.

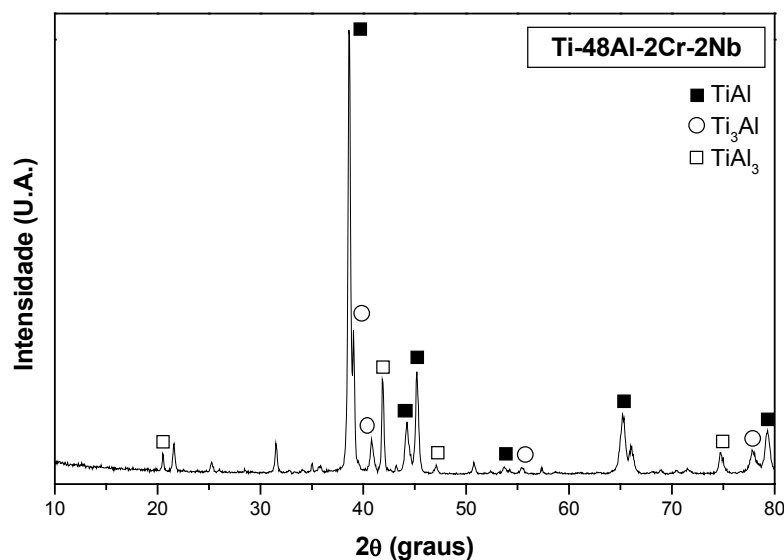


Figura 8. DRX da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb a 1.200°C prensada a quente.

4 DISCUSSÕES

A análise microestrutural evidenciou a evolução das fases lamelares ($\alpha_2 + \gamma$) com o aumento da temperatura para os dois casos, sinterização sem pressão e prensagem a quente. Primeiramente, observou-se que em baixas temperaturas – a 1.100°C para amostras sinterizadas sem pressão (Figura 4.a) e a 1.000°C para as amostras prensadas a quente (Figura 3.b) - ocorreu a presença de partículas de nióbio e regiões contendo a fase γ (TiAl). Com a elevação da temperatura, há um aumento na difusão do nióbio, permitindo a formação de regiões com estrutura lamelar, compostas pelas fases α_2 (Ti₃Al) e γ (TiAl). Assim, verifica-se que o nióbio é um limitante da formação da fase lamelar por apresentar uma temperatura de fusão muito elevada (2.477°C) e baixo coeficiente de difusão com o TiAl em baixas temperaturas.

Para temperaturas superiores a 1.200°C para amostras sinterizadas sem pressão (Figura 5.a) e 1.100°C para as prensadas a quente (Figura 4.b), a formação da estrutura lamelar é crescente com o aumento da temperatura. Portanto, é necessária uma elevada temperatura de sinterização para se obter uma estrutura completamente lamelar e se conseguir a completa dissolução das partículas de nióbio.

As diferenças apresentadas nas temperaturas de obtenção da fase lamelar, para as amostras sinterizadas sem pressão e prensadas uniaxialmente a quente, podem ser associadas à proximidade existente entre os átomos em cada situação. A pressão auxilia no processo de difusão e, principalmente, na densificação das amostras. Por apresentar uma grande formação de fase líquida de alumínio após 670°C, existe uma redistribuição deste líquido na microestrutura pela penetração do alumínio fundido entre os átomos de titânio, devido às forças capilares, causando um espaçamento dos centros das partículas de titânio e um efeito de inchamento das amostras (*swelling*).⁽¹⁴⁾ Este fato não ocorre nas amostras prensadas a quente devido à constante pressão exercida pelos punções durante todo o processo, o que proporciona uma melhor densificação do que nas amostras sinterizadas sem pressão.

A análise semi-quantitativa realizada por EDS em amostra sinterizada sem pressão a 1.300°C (Figura 6.b) mostra que a região clara representa a estequiometria da fase α_2 (Ti₃Al) e a escura a fase γ (TiAl). Outra diferença aparente entre estas duas fases é que a fase α_2 possui superfície lisa, enquanto a γ , superfície rugosa.⁽¹⁵⁾

Observando as microfotografias que apresentam a estrutura lamelar, observa-se que não existe uma completa disseminação das fases TiAl e Ti₃Al; assim, uma alternativa para solucionar este problema é a realização de um tratamento em duas etapas, a primeira para obtenção de partículas com intermetálicos pré-ligados e uma segunda com processamento dessas partículas por sinterização sem pressão ou prensagem a quente, para obtenção da estrutura completamente lamelar.⁽¹⁵⁾

As medidas de dureza apresentadas na Figura 7 mostram que a dureza média encontrada nas amostras prensadas uniaxialmente a quente é superior aos valores das amostras sinterizadas sem pressão. Isto se deve ao fato de haver uma maior densificação nas amostras prensadas a quente. Um fator interessante que deve ser mencionado é o fato dos valores das durezas para ambos os tratamentos térmicos serem superiores a 1.000°C que em 1.100°C. Este comportamento pode ser reflexo de uma eventual baixa homogeneização nessas amostras, proporcionando uma dureza média mais elevada quando se obtêm indentações próximas aos grãos de nióbio.

Os valores apresentados de dureza, para amostras prensadas são superiores aos encontrados em algumas literaturas,^(9,16) que são, em média, de 350 Hv contra valores de 550 HV para a amostra a 1.200°C.

O resultado apresentado pelo DRX, Figura 8, aponta a existência de uma terceira fase na amostra prensada a quente a 1.200°C, além das fases α_2 (Ti₃Al) e γ (TiAl). Esta terceira fase é a TiAl₃, que dá origem à fase TiAl (14).

5 CONCLUSÃO

Em resumo, as principais conclusões são:

- (1) O aumento da temperatura nos processos de sinterização sem pressão e por prensagem uniaxial a quente proporcionaram a evolução microestrutural para a formação da estrutura lamelar composta pelas fases α_2 (Ti₃Al) e γ (TiAl).

Porém, como não há uma completa dissolução das partículas de nióbio, não foi possível atingir uma microestrutura completamente lamelar. Uma alternativa é a utilização de partículas de nióbio com menor granulometria, próxima daquelas observadas nas partículas de TiH_2 ($\cong 10\mu m$), acelerando o seu processo de difusão, podendo-se aumentar o tempo de exposição das amostras nos patamares de temperaturas de sinterização;

- (2) Os melhores resultados referentes ao desenvolvimento da fase lamelar, difusão do nióbio e densificação das amostras foram obtidos pelas amostras prensadas a quente. Isto está associado com o não aparecimento do efeito *swelling* para este tipo de processo, visto que, com a atuação constante dos punções durante a prensagem a quente, existe uma maior aproximação dos átomos e a fase líquida de alumínio é mais bem absorvida pelos átomos de Ti. Outro fator relevante é que os átomos de nióbio passam a ter uma maior área de contato para se difundirem;
- (3) Os resultados de EDS confirmam a existência da fase lamelar, formada pelas lamelas claras, fase α_2 , e lamelas escuras, fase γ . Além da coloração, a aparência superficial também auxilia na distinção dos dois tipos de lamelas, sendo que as da fase α_2 são lisas e as da fase γ , rugosas;
- (4) A dureza sofre um aumento com a elevação da temperatura para ambas as amostras; porém, os valores apresentados para as amostras prensadas a quente mostram-se bem superiores aos das amostras sinterizadas sem pressão. Os valores de dureza registrados são maiores que os encontrados na literatura. Desta forma, a possibilidade de uma eventual oxidação durante as etapas de sinterização e de prensagem a quente deve ser investigada;
- (5) O surgimento da fase $TiAl_3$ em amostra prensada a quente a $1.200^\circ C$ indica que ela é uma fase intermediária para a formação da fase γ (TiAl). Portanto, seu papel na cinética das reações químicas envolvidas na formação da microestrutura final da liga deve ser melhor investigado.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que há a necessidade de uma maior investigação e a utilização de rotas alternativas para obtenção de uma amostra com estrutura completamente lamelar. Alguns trabalhos já estão sendo realizados com a utilização de processos de sinterização dupla, com pó intermetálico pré-ligado, e por moagem de alta energia (*mechanical alloying*). O ajuste final da microestrutura é obtido por meio de tratamentos térmicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, pelo apoio financeiro; à EEL – USP (Lorena-SP), pelo fornecimento de nióbio; e, à Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do CTA (AMR/IAE – CTA) e ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 SUNDERLIITTER, J. D.; SCHMUTZLER, H. J.; HAANAPPEL, V. A. C.; HOFMANT, R. The high-temperatura oxidation behavior of Ti-47Al-2Cr-0.2Si and Ti-48Al-2Cr-2Nb compared with Ti-48Al-2Cr. *Intermetallics*, 5, p. 525-534, 1997.
- 2 Environmental Studies on Titanium Aluminide Alloys. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT1996/5000/5160bi.htm>> Acesso: 2 out. 2007

- 3 JOCHYM, P.T.; PARLINSKI, K.Ç MAZIARZ, W.; DUTKIEWICZ, J. Modelling of defects and amorphisation by ball milling of γ -TiAl. *Intermetallics XX*, p. 1-6, 2006.
- 4 ARENAS, M. F.; ACOFF, V. L. The effect of postweld heat treatment on gas tungsten arc welded gamma titanium aluminide. *Scripta Materialia*, 46, p. 241-246, 2002.
- 5 ZHAO, L.; BEDDOES, J.; WALLACE, W. Evaluations of P/M Gamma Titanium Aluminides. *Advanced Performance Materials*, 4, p. 42-434, 1997.
- 6 CHRAPONSKI, J. The effect of lamellar separation on the properties of a Ti-46Al-2Nb-2Cr intermetallics alloy. *Materials Characterization XX*, in press: 2006.
- 7 PENG, L. M.; WANG, J. H.; LI, H. ZHAO, J. H., HE, L. H. Synthesis and microstructural characterization of Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites. *Scripta Materialia*, 52, p. 243-248, 2005.
- 8 VISWANATHAN, G. B.; KARTIKEYAN, S.; MILLS, M. J.; VASUDEVAN, V. K. Creep properties of a fully-lamellar Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy. *Materials Science and Engineering A*, 319-321, p. 833-837, 2001.
- 9 MAZIASZ, P. J.; RAMANUJAN, R. V.; LIU, C.T.; WRIGHT, J. L. Effects of B and W alloying additions on the formation and stability of lamellar structures in two-phase γ -TiAl. *Intermetallics*, 5, p. 83-95, 1997.
- 10 CHRAPONSKI, J.; SZKLINIARZ, W.; KOSCIELNA, A.Ç SEREKA, B. Microstructure and chemical composition of phases in Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallics alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 81, p. 438-442, 2003.
- 11 FROES, F. H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSELL, K.; LI, C. G; Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 192/193, p. 612-623, 1995.
- 12 QIN, G. W.; WULFF, L.; OIKAWA, K.; IKESHOJI, T. Effects of alloying additions on the thermal stability of the lamellar structure of γ -TiAl-based cast alloys. *Intermetallics*, 9, p. 173-177, 2001.
- 13 GNANAMOORTHY, R.; MUTIH, Y.; MIZUHARA, Y. Effects of chromium addition on the sustained-load cracking characteristics of gamma-base titanium aluminides. *Materials Science and Engineering A*, 194, p. 35-41, 1995.
- 14 BOHM, A.; KEIBACK, B. Investigation of Swelling Behavior of Ti-Al Elemental Powder Mixtures During Reaction Sintering. *Zetung Metallkd* 89, p. 90-95, 1998.
- 15 HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; ALMEIDA, D. S.; GRAÇA, M. L. A. Sintering of a Gamma Ti-Al Alloy. *Materials Science Forum*, 530-531, p. 10-15, 2006.
- 16 TADEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; SILVA, C. R. M. Production of new titanium alloy orthopedic implant. *Materials Science and Engineering C*, 24, p. 683-687, 2004.