

PROCESSOS DE LIGAÇÃO DE ALUMINETOS DE TITÂNIO¹

M.F. Vieira^{2,3}
A.M.P. Pinto⁴
F. Viana⁵
A. Guedes⁶
A.S. Ramos⁷
L.I. Duarte⁸
R. Calinas⁹

Resumo

O objectivo deste trabalho é o estudo e desenvolvimento de processos de união destinados ao processamento de ligações entre ligas com base no composto intermetálico gama TiAl. Neste trabalho foram processadas ligações por brasagem por difusão entre a liga Ti 47Al-2Cr-2Nb (% atómica), mediante a utilização da liga de brasagem Ti-33Ni (% ponderal), designada comercialmente por Tini 67. A ligação foi também realizada utilizando, como liga de adição, multicamadas nanométricas de alumínio e de titânio depositadas por pulverização catódica magnetron. Ligações aparentemente isentas de porosidade foram obtidas com a utilização da liga de brasagem e com as multicamadas. As interfaces obtidas na brasagem por difusão são constituídas por dois aluminetos de titânio (TiAl e Ti₃Al) e pelo intermetálico TiNiAl. Quando se utilizam as multicamadas, só são detectados aluminetos de titânio na interface. Ensaio de microdureza revelam que as interfaces são mais duras que o material de base mas os valores de dureza diminuem com tratamentos pós-ligação.

Palavras-chave: Aluminetos de titânio; Ligação por difusão; Brasagem; Multicamadas

SOLID STATE JOINING OF GAMMA TIAL

Abstract

The objective of this work is the study and development of techniques adequate to join gamma TiAl intermetallic based alloys. Diffusion brazing of a Ti 47Al-2Cr-2Nb (at. %) alloy using a Ti-33Ni (wt. %) braze alloy, Tini 67 was investigated in this work. Solid state diffusion bonding experiments were also performed using, as a filler alloy, a thin multilayer (alternating nanometric layers of titanium and aluminium) deposited by d.c. magnetron sputtering on the surfaces to be joined.

Bonding interfaces apparently free of porosity were attained both with the braze alloy and the multilayer thin films. Diffusion brazed interfaces are composed of two titanium aluminides, TiAl and Ti₃Al, and the intermetallic TiNiAl. Only the titanium aluminides are detected at the interfaces produced by solid state diffusion bonding. Ultramicrohardness tests reveal that the interfaces are harder than the base material but this variation is reduced by post-joining heat treatment.

Key words: Titanium aluminides based on TiAl; Diffusion brazing; Diffusion bonding; Multilayers thin films.

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² Dept. Eng^a Metalúrgica e Materiais, GMM/IMAT, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal – mvieira@fe.up.pt

³ Departamento de Engenharia Mecânica, ICEMS, Universidade de Coimbra, Pólo II, Pinhal de Marrocos, 3030-201 Coimbra, Portugal – teresa.vieira@dem.uc.pt

⁴ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal – anapinto@dem.uminho

⁵ Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, GMM/IMAT, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200 - 465 Porto, Portugal – fviana@fe.up.pt

⁶ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal – aguedes@dem.uminho.pt

⁷ Departamento de Engenharia Mecânica, ICEMS, Universidade de Coimbra, Pólo II, Pinhal de Marrocos, 3030-201 Coimbra, Portugal – sofia.ramos@dem.uc.pt

⁸ Empa, Materials Science and Technology, Laboratory of Joining and Interface Technology. Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland – Liliana.Duarte@empa.ch

⁹ Departamento de Engenharia Mecânica, ICEMS, Universidade de Coimbra, Pólo II, Pinhal de Marrocos, 3030-201 Coimbra, Portugal – rosa.calinas@dem.uc.pt

1 INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos, compostos ordenados entre dois ou mais metais, tem sido objecto de uma intensa investigação desde os finais da década de 80. Estes intermetálicos possuem um conjunto de propriedades, altos pontos de fusão, baixas densidades e elevadas resistências a altas temperaturas, que os indicados para aplicações a temperaturas elevadas. As ligas com base no composto γ -TiAl tornaram-se particularmente interessantes porque podem substituir materiais ditos tradicionais nas aplicações de engenharia em que uma redução substancial do peso dos componentes é determinante.⁽¹⁻³⁾

Estas ligas são particularmente apelativas para as indústrias automóvel, aeronáutica e aeroespacial. No entanto, as ligas γ -TiAl carecem ainda da implementação na indústria, fundamentalmente por apresentarem, à temperatura ambiente, baixa ductilidade e reduzida tenacidade à fractura.

A atractividade destes materiais aumenta com o desenvolvimento e o estudo de tecnologias industriais de produção e soldadura para que os componentes estruturais produzidos apresentem elevado desempenho em serviço. O desenvolvimento de técnicas de ligação adequadas torna-se fundamental para que as ligas γ -TiAl cheguem à fase de implementação, dado que grande parte das potenciais aplicações destas ligas envolverá necessariamente o processamento de ligações entre estas e outros materiais.

Neste trabalho são resumidos os resultados de ligações processadas entre ligas γ -TiAl recorrendo a dois processos: (i) brasagem por difusão, utilizando como liga de brasagem uma liga com a designação comercial de Tini 67 e (ii) ligação por difusão no estado sólido utilizando multicamadas nanométricas de alumínio e de titânio depositadas por deposição catódica magnetron como material de enchimento.

2 BRASAGEM POR DIFUSÃO DE γ -TiAl

O alumineto de titânio utilizado foi elaborado por pulverometalurgia e apresenta uma microestrutura duplex, consistindo numa mistura de grãos de γ e de grãos lamelares compostos por lamelas das fases γ e α_2 .

As ligações por brasagem por difusão entre a liga γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb (% atómica), foram processadas mediante a utilização de uma liga à base de titânio e níquel designada comercialmente por Tini 67. A liga Tini 67, Ti-33Ni (% ponderal), foi utilizada na forma de folha com cerca de 50 μm de espessura. Trata-se de uma liga obtida por cladding e laminagem, constituída por uma folha de níquel, com cerca de 12 μm de espessura, ensanduichada entre duas folhas de titânio com cerca de 19 μm cada.

As amostras destinadas ao processamento de ligações consistiram em conjuntos constituídos por duas amostras da liga γ -TiAl entre as quais se inseriu a liga de brasagem. A este conjunto foi aplicada uma pressão de 50 Pa. As ligações foram processadas num forno eléctrico de câmara horizontal com um nível de vazio superior a 10^{-4} mbar a temperaturas entre 980 e 1200°C, com um tempo de estágio de 10 minutos. As velocidades de aquecimento e de arrefecimento foram fixadas em 3°C.min⁻¹.

A caracterização microestrutural das interfaces foi efectuada por MEV e a análise química semi-quantitativa por EDS. A caracterização mecânica dos produtos de

reação formados nas interfaces foi efectuada mediante a realização de ensaios de microdureza. Foram efectuados ensaios de corte para avaliar a resistência mecânica das interfaces à temperatura ambiente.

Informação mais detalhada sobre o processamento das ligações e a sua caracterização pode ser encontrada nas referências.⁽⁴⁻⁷⁾

Nas ligações por brasagem por difusão com a liga de brasagem Tini 67, independentemente das condições de processamento, verificou-se que as interfaces se apresentam praticamente livres de porosidade em toda a sua extensão. A única excepção é observada nas ligações processadas a 1000°C, apenas 20°C acima da temperatura de liquidus da liga de brasagem, que apresentam junto às extremidades das amostras da liga γ -TiAl, interfaces com porosidade e/ou com falta de material, contrariamente ao verificado nas zonas centrais. As interfaces são constituídas por duas camadas de reacção distintas, designadas pelas letras **A** e **B**. A camada **A** corresponde às zonas da interface adjacentes à liga γ -TiAl, enquanto que a camada **B** corresponde à zona central da interface. Na Tabela 1 estão indicadas as espessuras das camadas de reacção bem como a espessura total da interface e é evidenciado que a espessura total da interface cresce com o aumento da temperatura de processamento, como esperado. Uma microestrutura típica das interfaces, processamento a 1150°C, é apresentada na Figura 1.

Tabela 1. Espessuras médias das camadas de reacção e da interface em função da temperatura de brasagem (°C)

	Temperatura				
	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
A (μm)	22	31	33	50	58
B (μm)	21	48	53	21	37
Interface (μm)	65	110	119	121	153

a)

b)

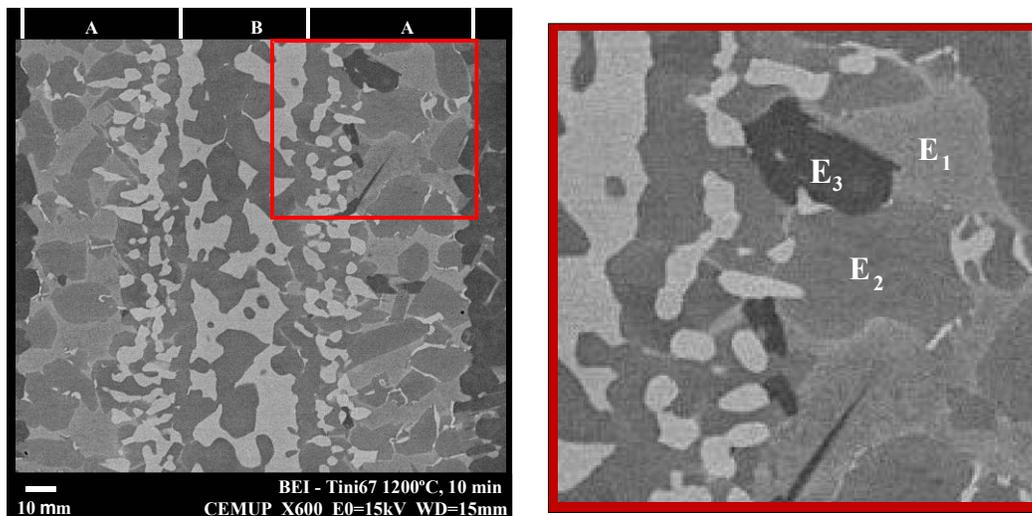


Figura 1. Interface resultante do processamento a 1150°C, onde se indica os três tipos de constituinte escuro detectados na interface; a) totalidade da interface; b) pormenor da camada **A**.

A microestrutura é constituída por uma mistura de fases claras e escuras. Foram detectadas três fases escuras distintas (E1, E2 e E3*). Na Figura são também colocados em destaque os constituintes detectados na interface. Na Tabela 2, indica-se, em função da temperatura de processamento, a composição química dos diferentes constituintes e a possível fase presente.

Tabela 2. Composição química média dos diferentes constituintes detectados na interface obtida por brasagem a 1150°C. Na Tabela é apresentada também a possível fase associada a cada constituinte.

Temperatura (°C)	Camada / constituinte	Ti Al Ni Cr Nb					Fase possível	
		(% atómica)						
1150	A	E ₁	60,4	32,4	1,6	3,5	2,1	α_2 -Ti ₃ Al
		E ₂	62,3	34,7	0,5	0,9	1,6	α_2 -Ti ₃ Al
		E ₃	53,6	43,2	0,7	0,9	1,6	γ -TiAl
	Claro	36,5	40,1	19,7	2,4	1,3	TiNiAl	
	B	E ₂	62,2	35,3	0,4	0,8	1,3	α_2 -Ti ₃ Al
		Claro	36,9	41,0	19,6	1,8	0,7	TiNiAl

Tabela 3. Dureza (HV (15gf)) da camada A e dos constituintes da camada B, em função da temperatura de processamento.

Camada / Constituinte	Temperatura de processamento (°C)		
	1000	1050 e 1100	1150 e 1200
A	466 (36)	430 (33)	479 (45)
B / Escuro (E ₂)	468 (69)	567 (34)	570 (38)
B / Claro	632 (44)	594 (39)	844 (20)

Desvio-padrão entre parênteses

A temperatura de processamento não altera a dureza da liga γ -TiAl (272 ± 29 HV), que é substancialmente mais macia que qualquer das camadas de reacção/constituintes detectados nas interfaces. Quando a dureza é realizada apenas no constituinte claro, identificado como sendo o intermetálico TiNiAl, o valor da dureza chega a triplicar relativamente ao da liga γ -TiAl.

Para procurar atenuar estas diferenças significativas da dureza, às ligações processadas a 1050 e a 1150°C foram realizados tratamentos térmicos a 1350 e a 1400°C durante 30 minutos. Efectuou-se também um tratamento térmico a 1250°C durante 240 minutos nas ligações processadas a 1150°C. O efeito dos tratamentos térmicos foi descrito detalhadamente numa anterior publicação⁽⁷⁾ e, brevemente, referimos apenas que o tratamento térmico provocou alterações significativas da microestrutura da zona de ligação tornando-a mais homogénea (Figura 2) e, para a temperatura mais elevada, provocou mesmo a alteração da microestrutura na totalidade da liga γ -TiAl. A largura da interface aumentou significativamente para valores de aproximadamente 600 μ m.

* O constituinte escuro E₃ encontra-se apenas na camada A e só quando o processamento das ligações é efectuado a 1150 ou a 1200°C.

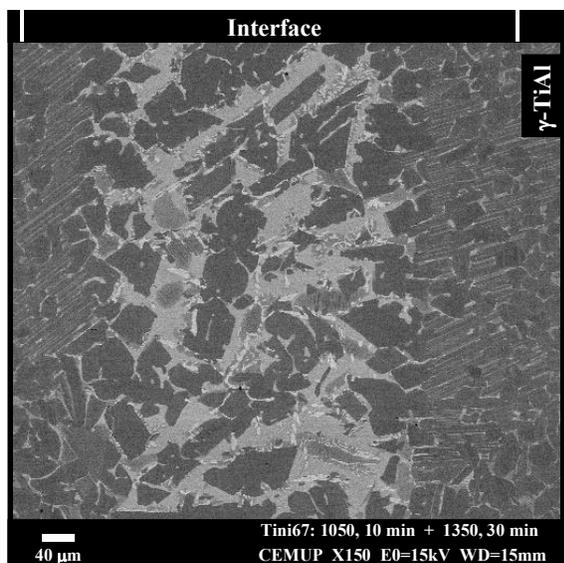


Figura 2. Microestrutura da interface das ligações processadas a 1050°C e tratadas termicamente a 1350°C com um tempo de estágio de 30 minutos.

O objectivo dos tratamentos térmicos foi parcialmente conseguido porque a dureza das fases principais detectadas na interface após tratamento térmico está agora compreendida entre 296 ± 35 (γ -TiAl) e 414 ± 32 HV (α_2 -Ti₃Al); o intermetálico TiNiAl continua a apresentar uma dureza substancialmente mais elevada (810 ± 53 HV) mas foi quase completamente dissolvido com o tratamento térmico.

A avaliação mecânica da interface foi também realizada por ensaios de corte. Um mínimo de quatro ensaios foi realizado em amostras ligadas por brasagem a 1050 e 1150°C e nas tratadas termicamente a 1250 e a 1350°C. Não foi detectada um efeito significativo da temperatura de processamento e/ou do tratamento térmico na resistência ao corte das ligações. As ligações apresentam um valor médio de 170 ± 40 MPa e o máximo valor da resistência ao corte (200 MPa) foi obtido para a união processada a 1150 °C.

3 LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE γ -TiAl

Para as ligações por difusão no estado sólido utilizaram-se amostras de γ -TiAl revestidas com multicamadas produzidas por pulverização catódica magnetron. As multicamadas testadas eram compostas por camadas nanométricas alternadas de titânio e alumínio com períodos que de 390, 20 e 4nm, espessura entre 2 e 3 μ m e um teor em alumínio entre 44 e 48%at, na Figura 3 pode ver-se uma imagem de MEV de uma multicamada. Com as superfícies revestidas em contacto, as amostras foram aquecidas a temperaturas que variaram entre 600 e 1000°C durante 60 minutos, em vácuo e sob uma pressão de 50MPa. As temperaturas foram escolhidas de forma a garantir que as multicamadas se transformassem em γ -TiAl durante o ciclo térmico e, dessa forma, assegurar a continuidade estrutural através da interface da ligação.⁽⁸⁾

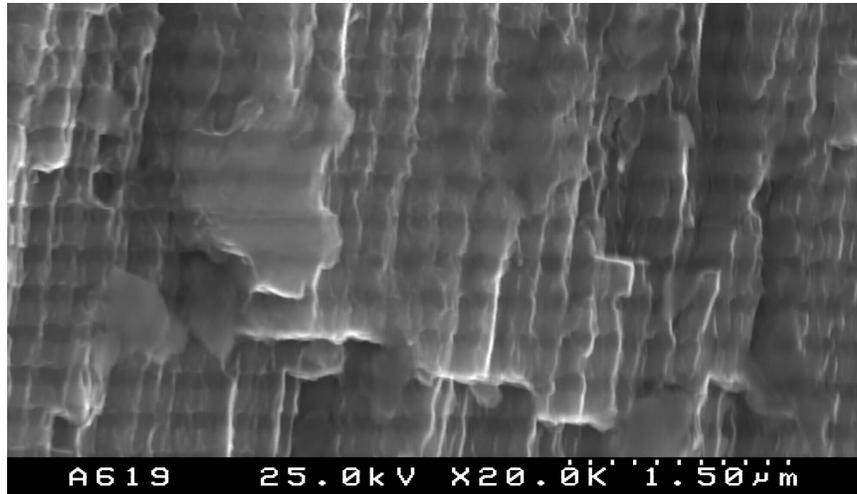


Figura 3. Imagem de microscopia electrónica de varrimento de uma multicamada.

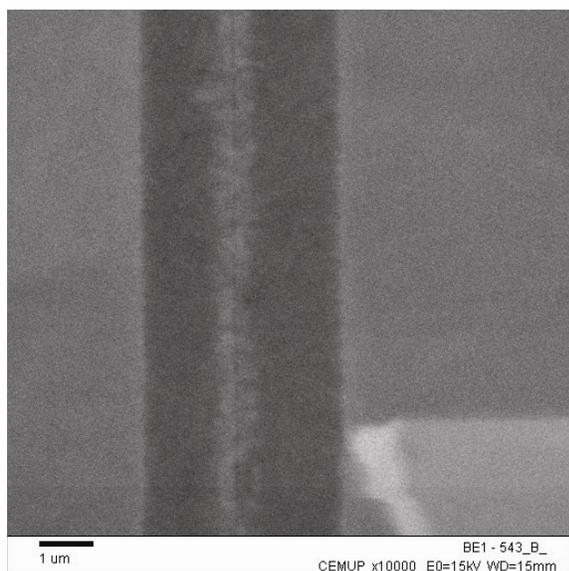
Após o processamento das ligações, foram cortadas as secções transversais das amostras para observação em microscopia óptica, electrónica de varrimento e transmissão. A variação da composição química através da interface foi analisada por espectroscopia de dispersão de energias de raio-X. A interface das ligações processadas com sucesso foi também caracterizada através de ensaios de ultramicrodureza, realizados com uma carga de 30mN. Uma descrição mais detalhada deste procedimento experimental está descrita na referência.⁽⁹⁾

De uma maneira geral, podemos afirmar que o sucesso das ligações entre amostras foi condicionado pelo estabelecimento da ligação entre os filmes multicamada, depositados nas suas superfícies, e não pela adesão destes ao substrato de TiAl.

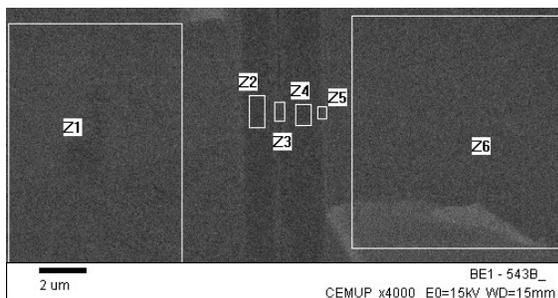
A utilização de multicamadas com período de 390 nanómetros não permitiu ligar os aluminetos de titânio a 600°C, a ligação ocorreu de forma intermitente e a formação de fissuras ocorreu ao longo de toda interface. A utilização de filmes multicamada de 4 e 20nm também não permitiu o estabelecimento de ligações com adesão ao longo de toda a interface a 600°C. A interface destas ligações, apresenta fissuras, porosidade, zonas com falta de união e irregularidades. Na Figura 4 é apresentada uma região ligada de uma destas amostras juntamente com os resultados das análises EDS ao longo da interface.

As zonas Z2 e Z4 possuem uma composição semelhante e muito próxima da do material de base, zonas Z1 e Z6, o que era esperado visto os filmes iniciais serem iguais e de composição próxima da do TiAl. A existência de uma zona central mais clara na imagem de electrões retrodifundidos é indicativa da presença de uma camada mais rica em titânio, o que também é constatado pelo resultado da análise da zona Z3, um teor em titânio de 60,69%at enquanto que no resto do filme os resultados são sempre inferiores a 57.70 %at. O enriquecimento da zona central da ligação deve-se à utilização de multicamadas com uma última camada de titânio. Não foram detectados crómio ou nióbio na multicamada.

A utilização de multicamadas com uma última camada mais espessa de titânio permitiu melhorar a qualidade das ligações processadas a 600°C mas, para além de introduzir uma descontinuidade química ao longo da união, não permitiu a obtenção de ligações isentas de defeitos.



(a)



(% atômica)

Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	53,08	43,01	1,92	1,99
Z2	57,70	42,30	n.d.	n.d.
Z3	60,69	39,31	n.d.	n.d.
Z4	56,88	43,12	n.d.	n.d.
Z5	56,02	42,97	0,68	0,34
Z6	52,88	43,07	1,79	2,26

(b)

Figura 4. Imagem de MEV da ligação entre amostras revestidas com multicamadas com período de 20nm processada a 600°C em (a); representação das zonas analisadas por EDS e respectivos resultados em (b).

O aumento da temperatura da ligação para 800°C, para amostras revestidas com multicamadas de 20 e 4nm, não foi suficiente para garantir o sucesso das uniões. A esta temperatura, a presença de uma camada espessa de titânio na superfície do filme mostrou-se essencial para obter ligações livres de fissuras e porosidades. Na Figura 5(a) é apresentada uma imagem de electrões retrodifundidos em MEV da interface de uma ligação processada a 800°C. Esta ligação foi obtida entre amostras revestidas com filmes multicamada de 4nm com uma camada superficial de 50nm de titânio e, tal como se pode ver na Figura, apresenta uma linha contínua mais clara, e portanto mais rica em titânio, ao longo da região central.

Contrariamente às ligações processadas a 800°C, a 900 e 1000°C foram produzidas ligações isentas de defeitos com multicamadas sem camadas superficiais mais espessas. A interface de uma das ligações processadas a 900°C é apresentada na Figura 5(b). A zona mais clara no centro da ligação processada a 900°C corresponde à zona enriquecida em titânio como foi possível detectar por EDS.

Esta característica das ligações só desaparece para temperaturas da ligação de 1000°C, como se pode verificar comparando as imagens de MET da interface de ligações processadas a 900 e 1000°C apresentadas na Figura 6.

As observações em MET permitiram observar o efeito do ciclo térmico nas multicamadas, a transformação numa intercamadada de grãos equiaxiais nanométricos essencialmente de γ -TiAl, embora as análises EDS tenham detectado alguns grãos ricos em titânio que serão presumivelmente α_2 -Ti₃Al.

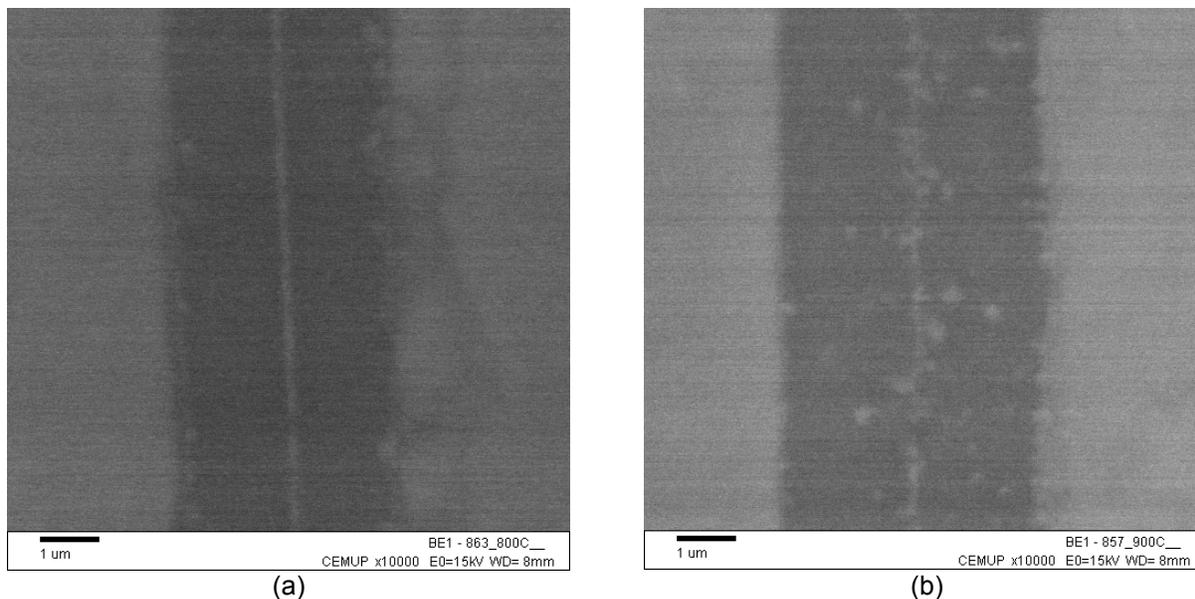


Figura 5. Imagem de MEV de ligações entre amostras revestidas com multicamadas com período de 4nm processada (a) a 800°C e (b) a 900°C. A multicamada da amostra processada a 800°C terminava numa camada de 50nm de titânio.

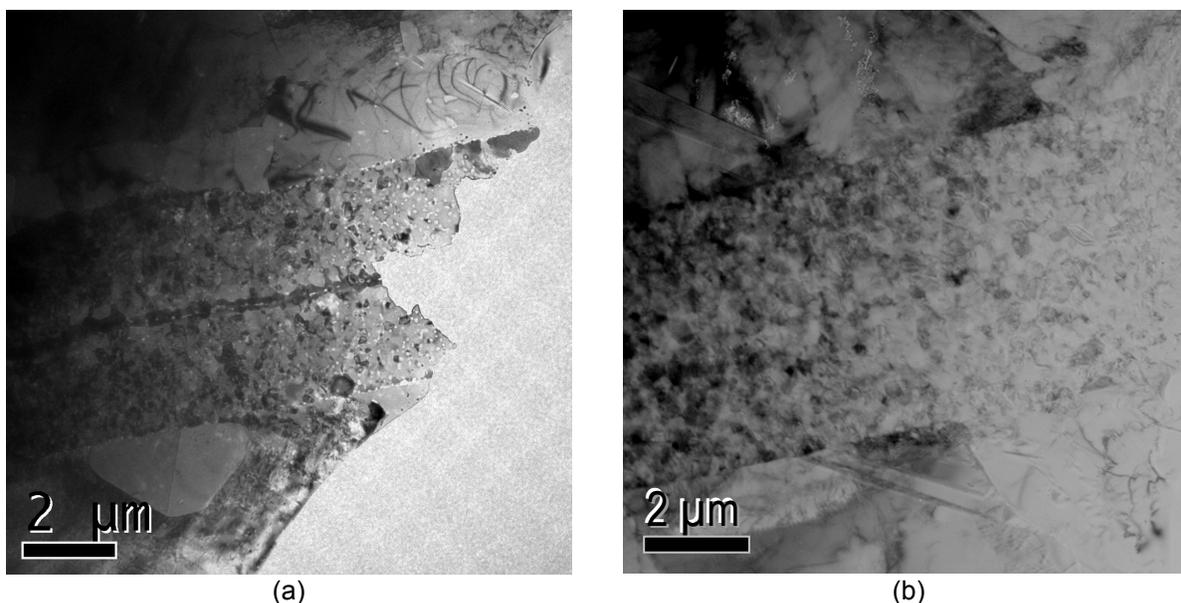


Figura 6. Imagem de MET da interface de ligações entre amostras revestidas com multicamadas com período de 4nm processada (a) a 900°C e (b) a 1000°C.

4 CONCLUSÕES

O estudo do processamento de ligações entre a liga γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb, por brasagem por difusão, mediante a utilização da liga de brasagem Tini 67, permitiu concluir que é possível com um processamento às temperaturas de 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200°C, com um tempo de estágio de 10 minutos à temperatura de brasagem, induzir a formação de interfaces que apresentam níveis reduzidos de porosidade. As interfaces são compostas por 2 camadas de reacção distintas, sendo a camada **A**,

localizada junto à liga γ -TiAl, e a camada **B**, correspondente à zona central das interfaces, essencialmente constituídas pelos compostos intermetálicos α_2 -Ti₃Al e TiNiAl. As interfaces apresentam durezas mais elevadas do que a liga em grande parte devido à elevada dureza do TiNiAl. Os tratamentos térmicos das amostras ligadas (temperaturas entre 1250 e 1400°C) promovem uma diminuição significativa da dureza da interface, pois promovem a dissolução de quase todo o TiNiAl, e tornam a microestrutura mais homogénea e aumentam significativamente a área da interface.

Os resultados obtidos usando uma intercamada constituída por camadas nanométricas alternadas de titânio e alumínio, depositadas por pulverização catódica nas superfícies das ligas α -TiAl a unir, indicam que estas multicamadas com período de 20 e 4 nm são “ligas de adição” com um elevado potencial de aplicação na ligação por difusão no estado sólido dos aluminetos de titânio a baixa temperatura. Para promover a união às temperaturas de 600 a 800°C, é necessária a utilização de uma camada mais espessa de titânio, nas superfícies em contacto durante a ligação. As ligações a temperaturas de 900°C e 1000°C podem ser obtidas sem a camada superficial mais espessa de titânio. A estes duas temperaturas, observou-se em MET uma intercamada de grãos nanométricos que asseguram a ligação entre as duas partes de TiAl.

REFERÊNCIAS

- 1 KIM Y.-W., Ordered intermetallic alloys. 3 Gamma-titanium aluminides, JOM-J. of the Minerals Metals & Materials Society, vol. 46, n. 7, p. 30-39, Jul. 1994.
- 2 DIMIDUK, D.M., Gamma titanium aluminide alloys - an assessment within the competition of aerospace structural materials, Materials Science and Engineering A, vol. 263, n. 2, p. 281-288, May 1999.
- 3 LORIA, E.A., Quo vadis gamma titanium aluminide, Intermetallics, vol. 9, n. 12, p. 997-1001 Dec. 2001.
- 4 GUEDES, A., PINTO, A.M.P., VIEIRA, M.F., VIANA, F., The influence of the processing temperature on the microstructure of gamma-TiAl joints brazed with a Ti-15Cu-15Ni alloy, Materials Science Forum, vol. 426-4, p. 4159-4164, 2003.
- 5 GUEDES, A., PINTO, A.M.P., VIEIRA, M.F., VIANA, F., Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti/(Cu,Ni)/Ti clad-laminated braze alloy, Journal of Materials Science, vol. 38, n. 11, p. 2409-2414, Jun. 2003.
- 6 GUEDES, A., PINTO, A.M.P., VIEIRA, M.F., VIANA, F., Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti-Ni braze alloy, Materials Science Forum, vol. 455-456, p. 880-884, 2004.
- 7 GUEDES, A., PINTO, A.M.P., VIEIRA, M.F., VIANA, F., The effect of post-joining heat treatments on the microstructure and strength of γ -TiAl diffusion brazed joints, aceite para publicação em Journal of Adhesion,
- 8 VIEIRA, M.T., TRINDADE, B., RAMOS, A.S., FERNANDES, J.V., VIEIRA, M.F., Mechanical characterisation of gamma-TiAl thin films obtained by two different sputtering routes, Materials Science and Engineering A, vol. 329-331, p. 147-152, Sp. Iss. SI, Jun 2002.
- 9 DUARTE, L.I., RAMOS, A.S., VIEIRA, M.F., VIANA, F., VIEIRA, M.T., KOÇAK, M., Solid-state Diffusion Bonding of Gamma-TiAl Alloys using Ti/Al Thin Films as Interlayers, aceite para publicação em Intermetallics.