

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo da hidrogenação de esponjas de titânio para a obtenção de pós de TiH_2 com teores reduzidos de elementos intersticiais

Bolsista: Gabriel Aneas Ares Costa

Orientador: Sergio Luis Graciano Petroni

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

Resumo

A consolidação direta de pós de hidreto de titânio (TiH_2) é uma alternativa vantajosa para a obtenção de componentes de titânio por metalurgia do pó (M/P) devido ao seu processo de baixo custo, menor perda de matéria prima e menor impacto ambiental. Atualmente, os pós de TiH_2 produzidos na Divisão de Materiais (AMR) por hidrogenação da esponja de titânio em forno à vácuo, apresentam níveis de oxigênio acima do especificado por norma e muito elevados para aplicações nas áreas aeroespacial e biomédica. O objetivo deste trabalho é a obtenção de um pó de TiH_2 com o menor teor de oxigênio possível, utilizando para isso um forno de hidrogenação que está sendo montado exclusivamente para esta finalidade. Neste relatório serão apresentadas as etapas de montagem do forno, bem como uma avaliação da rota de processo de obtenção de amostras de Ti por M/P, tal como é realizada atualmente na AMR.

1. Introdução

Após 160 anos da sua descoberta em 1790, o titânio começou a ser amplamente usado na indústria, a maior parte em aplicações aeroespaciais e de esportes [1]. Porém, devido as suas excelentes características esse metal também está sendo empregado nas áreas biomédica, automobilística, de arquitetura e química. Isso se deve à sua excelente relação resistência/peso, biocompatibilidade, resistência a altas temperaturas, resistência a corrosão e resistência a fadiga, que esse material possui quando comparado com outros materiais, tais como alumínio, aço e superligas [1].

Para a indústria aeroespacial, novas aplicações para o uso de titânio são: a) nos trens de pouso, que tradicionalmente são feitos de aço, ou b) no lugar de alumínio, em regiões que a temperatura exceda 150 °C ou que sejam mais susceptíveis à fadiga e corrosão. Também é uma alternativa para reduzir peso, em substituição às ligas de aços e nos pontos de baixa temperatura de turbina à gás [2].

Apesar dos aspectos favoráveis, a aplicação mais ampla do titânio é limitada por ser um metal caro de ser extraído de seu minério e difícil de ser processado e manufaturado. Se contabilizados os custos de extração e processamento de um lingote, o titânio é aproximadamente 30 vezes mais caro que o aço e 6 vezes mais caro que o alumínio [3].

Uma alternativa para produção deste material a baixo custo é por meio de uma técnica conhecida como metalurgia do pó (M/P). Os principais benefícios dessa técnica estão relacionados ao baixo consumo de energia para fabricação, minimização da perda de matéria prima e menor impacto ao meio ambiente quando comparado com outras técnicas de metalurgia.

Das rotas de processo existentes para a obtenção de componentes de titânio por M/P, a utilização de pós de hidreto de titânio (TiH_2) é uma alternativa economicamente vantajosa e ambientalmente sustentável, justamente por realizar a desidrogenação dos pós simultaneamente à sinterização. Além disso, a saída do hidrogênio favorece a densificação, a redução dos teores de oxigênio, bem como a formação de porosidade reduzida e melhor distribuída [4].

A Divisão de Materiais (AMR) do IAE possui um grupo de M/P de titânio que desenvolve a produção de amostras de titânio a partir da rota de hidrogenação de finos de esponja de titânio, moagem, compactação e sinterização direta dos pós hidrogenados de TiH_2 . Contudo, atualmente, os pós de TiH_2 produzidos na AMR apresentam níveis de oxigênio acima do especificado por norma e muito elevados para as aplicações nas áreas aeroespacial e biomédica. O objetivo deste trabalho é desenvolver um processo de hidrogenação da esponja de titânio, visando à redução dos teores de oxigênio.

Para isso, um forno de hidrogenação está sendo montado na AMR para a realização desses testes de hidrogenação. Os pós de TiH_2 produzidos serão avaliados com relação às suas composições químicas em função das condições de operação do forno. Com isso, pretende-se desenvolver um processo de hidrogenação para a produção de pós com características adequadas para a produção de componentes de titânio por M/P. Conforme será apresentado, enquanto a montagem do forno não é concluída, a rota de processo atualmente utilizada na AMR foi avaliada para comparar os resultados obtidos com as amostras que serão produzidas no novo forno.

2. Materiais e métodos

2.1 Montagem do forno de hidrogenação

Visando a redução dos teores de oxigênio atualmente obtidos pelo processo utilizado na AMR, foi elaborada a construção de um forno à vácuo especificamente para a hidrogenação de finos de esponja de titânio para obtenção dos pós de TiH_2 . A montagem foi concebida a partir de um tubo de aço inoxidável AISI 310-S de comprimento de 733 mm; $\varnothing_{ext} = 76,6$ mm e $\varnothing_{int} = 70,6$ mm, adaptado a um forno EDG 10 P – S (Figura 1).

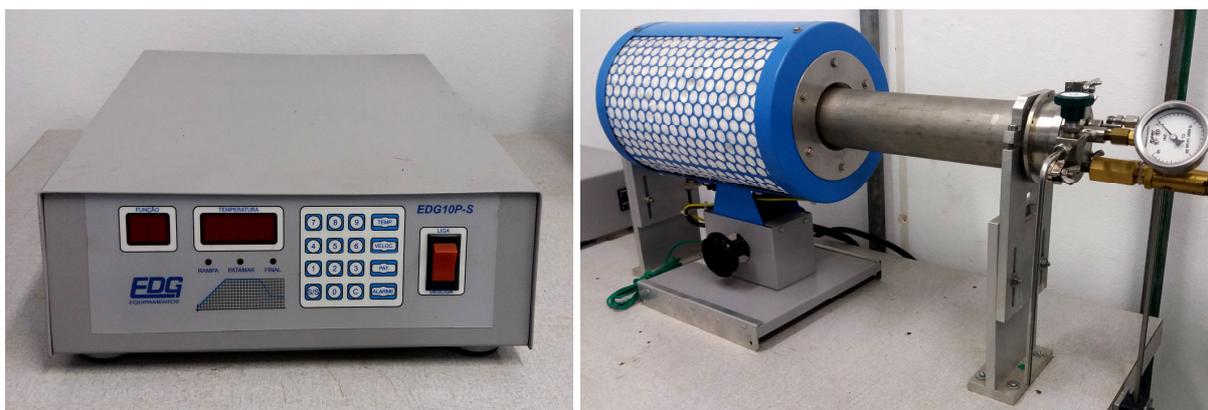


Fig. 1. Forno de hidrogenação.

Como o forno está designado a trabalhar com temperaturas de 500 °C e gás hidrogênio, foram adquiridos acessórios específicos para instalação na tampa do tubo, tais como válvula de

segurança (15 psi), manômetro com fundo de escala de 30 psi e o-rings de vedação da tampa do tubo feita em silicone para temperaturas de até 200 °C (Figura 2). O sistema de vácuo (10^{-3} Torr) do forno é feito por meio de bomba mecânica.



Fig. 2. Válvula de segurança (15 psi), manômetro (30 psi) e o-rings de silicone adquiridos para montagem do forno de hidrogenação.

Atualmente, as instalações das tubulações de gás estão sendo concluídas, bem como testes preliminares estão programados para verificação de possíveis vazamentos ou superaquecimento do sistema. Logo no início do próximo período serão iniciados os primeiros testes de vazamento e de hidrogenação de amostras de esponja de titânio.

2.2 Caracterização da rota atual de processo de hidrogenação

Paralelamente à montagem do forno, o processo de hidrogenação nos moldes como é feito atualmente foi caracterizado para fins de comparação com o que se espera obter com o novo forno de hidrogenação.

Dando início ao processo, uma quantidade de esponja de Ti (aproximadamente 700 g) foi submetida à lavagem com acetona PA em ultrassom por 30 min. Em seguida foi feita a

secagem em estufa a 100 °C por 30 min, passando então à secagem em estufa a vácuo a 60 °C por 2 h (Figura 3).



Fig. 3. Esponja de Ti.

Após a limpeza, a esponja foi acondicionada em cadinho de aço com tela de aço inox 304 (Figura 4).



Fig. 4. Cadinho de aço com a esponja de Ti.

O cadinho com a amostra foi introduzido no forno (Thermal Technology, modelo Astro 1000), aonde foi iniciado o vácuo mecânico, para em seguida acionar o vácuo da bomba difusora (10^{-7} Torr). Tendo sido alcançado o vácuo, deu-se início ao aquecimento até patamar

de 400 °C por 30 min. A seguir, a bomba de vácuo foi desligada e foi iniciada a injeção de gás H₂ em pequenas porções. Nesse ponto, a cada porção introduzida, a queda da pressão foi verificada em função da absorção do gás pela esponja acompanhada do aumento da temperatura devido à reação exotérmica (até 460 °C). Por esse motivo, a partir da primeira injeção de gás, o aquecimento do forno foi desligado. Tendo sido verificado, após sucessivas injeções de H₂, que a amostra não mais absorvia o gás, a operação foi encerrada, deixando-se o forno resfriar até temperatura ambiente.

Ao término da operação, a esponja hidrogenada (TiH₂) foi submetida à moagem com almofariz e pistilo e separação granulométrica entre 45 e 150 µm para serem preparadas para a compactação. Micrografias do pó de TiH₂ obtido foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento da marca LEO modelo 435 VPi - ZEISS. Além disso, medidas dos teores de oxigênio, nitrogênio e carbono nos pós foram feitas pela técnica de fusão com detecção por infravermelho e termocondutividade utilizando os equipamento LECO CS200 e TC500.

Amostras de 1,0 g do pó de TiH₂ foram então misturadas a aproximadamente 1,5 % de lubrificante estearato de zinco (EZN) utilizado para a melhor compactação do pó. Em seguida as amostras foram compactadas uniaxialmente a frio a uma pressão de 800 MPa utilizando prensa hidráulica manual da marca Carver modelo 3853. Foi utilizada matriz cilíndrica de aço temperado VC 131 de Ø 10 mm (Figura 5). Após a compactação, os valores da densidade a verde foram calculados por meio das medidas da altura, diâmetro e massa das amostras com o auxílio de paquímetro digital e balança analítica (0,1 mg). As amostras compactadas foram encaminhadas ao Laboratório de Fusão e Refino (LFRE) da AMR e estão aguardando a disponibilidade do laboratório para serem sinterizadas a vácuo.



Fig. 5. Matriz cilíndrica Ø 10 mm em aço VC 131 e amostras compactadas.

3. Resultados

Conforme mencionado, enquanto a montagem do forno de hidrogenação não é concluída para a realização dos primeiros testes, o processo atual de hidrogenação vem sendo avaliado.

Na Tabela 1 são apresentados os teores de oxigênio, nitrogênio e carbono na esponja de Ti antes e após a hidrogenação, além dos teores dos elementos conforme especificado para o titânio comercialmente puro (Ti CP), chamado de Grau 4, utilizado em partes estruturais e fuselagem de aeronaves, honeycomb, juntas e peças de trocadores de calor; e para a liga de titânio fundida Ti6Al4V, utilizada para aplicações em implantes cirúrgicos.

Tabela 1. Teores de O, N e C na esponja de Ti antes e após a hidrogenação - comparativo com teores especificados por normas.

	Esponja de Ti antes da hidrogenação	Esponja de Ti hidrogenada (TiH ₂)	Ti CP Grau 4*	Ti-6Al-4V **
O (%)	0,090	0,643	0,40 máx	0,20 máx
N (%)	0,014	0,537	0,05 máx	0,05 máx
C (%)	0,030	0,026	0,80 máx	0,10 máx

* ASTM B 265 / **ASTM F 1108-04

Conforme se pode observar na Tabela 1, a esponja de Ti antes da hidrogenação apresenta teores baixos de elementos intersticiais (O, N e C). A hidrogenação da esponja de Ti produziu um aumento significativo dos teores de oxigênio e nitrogênio. O elevado teor de nitrogênio não é preocupante, pois, conforme será mostrado nos próximos relatórios, no processo posterior de sinterização ele será reduzido a valores abaixo dos especificados por norma. Já o oxigênio, devido a sua alta afinidade pelo Ti, encontra-se dissolvido intersticialmente, e não será reduzido na sinterização [1]. O teor obtido após hidrogenação é 60 % maior que o máximo especificado para o Ti CP Grau 4 e 220 % mais elevado que o máximo permitido para a liga Ti6Al4V utilizada em implantes. Em trabalhos anteriores do grupo de M/P de Ti da AMR, foi verificado o aumento do oxigênio durante a hidrogenação é oriundo, provavelmente, de uma contaminação vinda da resistência do forno (por ter sido eventualmente utilizado com materiais cerâmicos, amônia, etc.), ou de um vazamento no sistema de vácuo. Por essa razão, pretende-se realizar a hidrogenação a partir de um novo sistema, exclusivamente dedicado à hidrogenação de esponjas de Ti e outros metais. Neste

caso, a redução esperada do oxigênio para o atendimento dos requisitos do Ti CP Grau 4 deverá ser de 40 %.

Tendo sido feita a hidrogenação a esponja foi submetida a moagem e separação em peneiras na granulometria entre 45 e 150 μm . Na Figura 6 é apresentada uma micrografia do pó de TiH_2 obtido, caracterizado pela morfologia angular, típica de pós hidrogenados.

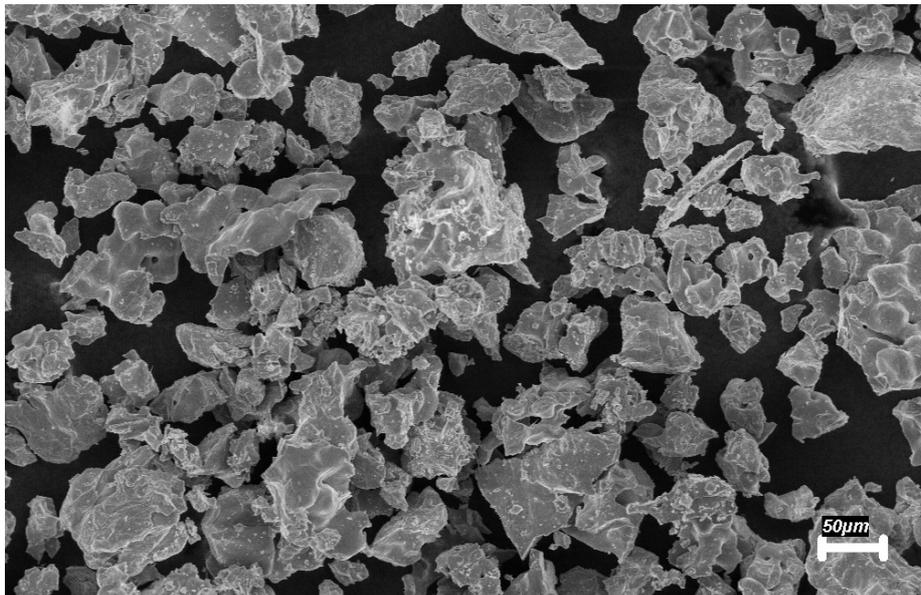


Fig. 6. Pó de TiH_2 .

Após a prensagem uniaxial a frio, foram obtidas amostras compactas de TiH_2 , as quais estão aguardando para serem sinterizadas. A medida de densidade dessas amostras resultou em $3,26 \text{ g.cm}^{-3}$, o que representa 83,6 % de densificação (considerando a densidade teórica do TiH_2 igual a $3,90 \text{ g.cm}^{-3}$).

4. Próximas Etapas

Após a conclusão da montagem do novo forno, serão feitos testes de vazamento com argônio. Em seguida serão feitas os primeiros testes de hidrogenação da esponja de Ti. As amostras obtidas serão avaliadas com relação à eficiência de hidrogenação (verificando-se se tornam

friáveis, passíveis de serem moídas com relativa facilidade), e teores de oxigênio, nitrogênio e carbono.

Tendo sido alcançado o objetivo de redução do oxigênio, a rota de obtenção de amostras de Ti deverá ser reproduzida desde a hidrogenação até a sinterização. Com isso espera-se obter amostras de Ti pelo processo desenvolvido na AMR, de acordo com as especificações de composição química em conformidade com o Ti CP Grau 4.

5. Conclusões

A etapa de montagem do novo forno foi demorada. Uma grande quantidade de tubulações e conexões de gás de entrada e saída tiveram que ser construídas pelos técnicos do LFRE. A parte elétrica do laboratório teve que ser adaptada para o forno. Além disso, a confecção das peças que compõem o forno (tubo principal, válvula de segurança, manômetros, etc.) foi feita por empresas externas. O processo de especificação, busca de recursos, encomenda, elaboração dos pedidos e prazo de entrega tomaram um tempo maior do que o esperado. Apesar disso, a montagem do forno está concluída. A realização da nova rota de processo deverá ser conduzida visando a obtenção de melhores resultados, pois a técnica de M/P aplicada ao Ti pode representar um grande ganho para as indústrias e principalmente ao meio ambiente.

6. Divulgação dos Resultados

Até o presente momento, um resumo foi submetido e aprovado para participação no XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, a se realizar na cidade de Gramado – RS, nos dias 10 a 14 de setembro de 2017.

Referências

- [1] DONACHIE JR., M.J. **Titanium: a technical guide**. Materials Park, OH: ASM International, c2000.
- [2] PEASE, L.F.; WEST, W.G. **Fundamentals of powder metallurgy**. Princeton, NJ: MPIF, c2002.



[3] HURLESS, B.E.; FROES, F.H. **Lowering the cost of titanium.** The AMPTIAC Quarterly, v. 6, n. 2, p. 3-9, 2002.

[4] IVASISHIN, O.M.; SAVVAKIN, D.G.; FROES, F.H.; MOXSON, V.C.; BONDAREVA, K.A. Synthesis of alloy Ti-6Al-4V with low residual porosity by a powder metallurgy method. *Powder Metall. Met. C+*, v. 41, p. 382-390, 2002..