

## Relatório Parcial

Título do projeto de pesquisa: Obtenção de ligas de titânio para a indústria aeroespacial

Bolsista: Raphael Oliveira Pires de Lima

Orientador(a): Vinicius Andre Henriques Rodrigues

Período a que se refere o relatório: Janeiro de 2015 a Agosto de 2015

### Resumo

Gama Titânio Aluminídio ( $\gamma$ -TiAl) foi à classe de liga desenvolvida no período deste trabalho, devido ser uma classe de liga fundamental para o setor aeroespacial, por ter como característica o aumento da tolerância ao dano em estruturas que podem sofrer superaquecimento sob carga. O desenvolvimento de ligas  $\gamma$ -TiAl por Metalurgia do Pó proporcionou o aprimoramento de novas técnicas para melhor obtenção da liga Ti-48Al-2Nb-2Cr. Fechando este ciclo, investigamos a evolução da liga por meio da adição de porcentagens do elemento cobre (Cu) variando em 1, 2 e 3% (%at). O processo de obtenção dos pós de TiAl, o controle granulométrico das partículas, o tipo de mistura dos elementos da liga, a forma de acondicionamento sob vácuo das amostras após prensagem e a temperatura de sinterização foram melhor controlados visando uma adequada evolução microestrutural e densificação final das amostras. As amostras foram caracterizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), análise por Difratomia de raios-X (DRX), medida de microdureza Vickers e teste de densidade pelo método de Arquimedes. Os resultados demonstraram a viabilidade do desenvolvimento da liga Ti-48Al-2Nb-2Cr por meio da metalurgia do pó e do uso do elemento cobre como aditivo de densificação de ligas  $\gamma$ -TiAl.

### 1. Introdução

Gama titânio aluminídeos são novos materiais desenvolvidos para aplicação em estruturas leves, componentes aeronáuticos, sistemas de propulsão a ar e compressores de alta e baixa pressão de turbinas a gás, válvulas automotivas sujeitas a elevadas temperaturas e subestrutura do sistema de proteção térmica de veículos de plataforma orbital com

experimentos em microgravidade. Resultados de relatórios anteriores demonstram que se utilizando pó pré-ligado de TiAl é possível evitar a formação de macroporosidade Kirkendall oriunda da rápida difusão das partículas de alumínio na matriz de titânio. Entretanto, o uso de pó pré-ligado de TiAl proporciona dificuldades de densificação após sinterização [1].

As ligas  $\gamma$ -Ti-Al mais promissoras apresentam a composição Ti-48Al (que permitem uma máxima elongação na temperatura ambiente) com adição de elementos ternários ou quaternários e que se caracterizam por uma microestrutura bifásica  $Ti_3Al + TiAl (\alpha_2 + \gamma)$  lamelar. As propriedades dessas ligas são muito sensíveis à microestrutura [2].

O processamento de ligas  $\gamma$ -Ti-Al por metalurgia do pó (M/P) pode proporcionar peças com grãos refinados e microestruturas quimicamente homogêneas a partir de técnicas simples que envolvem a prensagem isostática a frio com posterior sinterização em fornos a vácuo [3]. Entretanto, algumas dificuldades de processamento precisam ser contornadas, como a porosidade e inchamento (“swelling”) que pode ser observado após as sinterizações das amostras, em virtude da presença de grande quantidade de fase líquida, oriunda da fusão do alumínio durante o processo [4-5].

No início do estudo sobre a adição de cobre como aditivo foi demonstrado a grande influência que este elemento realiza para aumentar a densificação, uma deficiência dessa classe de materiais em razão da baixa reatividade dos pós intermetálicos. Neste relatório foi utilizada um método mais eficaz de mistura, que proporciona uma melhor distribuição dos elementos de liga e que facilita a ocorrência da dissolução dos elementos Cr e Nb proporcionando um nível de densificação mais elevado.

## **2. Material e métodos**

### **2.1- Matérias-Primas e Mistura**

Os pós dos elementos titânio e nióbio foram produzidos a partir do processo de hidrogenação e utilizados em seu estado hidrogenado. O pó de cromo foi adquirido da Alpha Aesar. O pó pré-ligado de Ti-Al foi obtido por fusão a arco em atmosfera de argônio e posterior moagem dos lingotes por 3 horas. Todos os pós foram peneirados para a obtenção de uma granulometria média de 0,037mm ou 37 $\mu$ m.

A seguir os pós foram misturados na estequiometria da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb por 1h utilizando-se equipamento magnético com aquecimento controlado a 100°C, onde um elemento de metal magnetizado revestido com plástico chamado "peixinho" é colocado dentro de um béquer de vidro e adicionado 50ml de álcool isopropílico junto ao pó da liga para efetuar a mistura de modo rotativo. Houve um acréscimo de pó de titânio hidrogenado para alcançar-se o balanço estequiométrico da liga.

### **2.3- Compactação e Sinterização**

As amostras foram prensadas uniaxialmente a frio a 100 MPa em matriz de aço de 15mm de diâmetro e isostaticamente a frio a 400 MPa. As amostras foram então sinterizadas entre 1100 e 1400 °C, em vácuo de  $10^{-7}$  Torr, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Após atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram nesse patamar por 1 h.

### **2.4- Caracterização, microscopia, microdureza e densidade**

A preparação metalográfica envolveu etapas de embutimento em baquelite, lixamento, polimento (alumina + ácido oxálico) e ataque químico (reagente Kroll) na proporção de 3 mL HF: 6 mL HNO<sub>3</sub>: 100 mL H<sub>2</sub>O. As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com identificação da composição química das fases presentes por EDS. Foi realizado testes de microdureza com carga aplicada de 300gr e medidas de densidade realizadas pelo método de Arquimedes.

## **3. Resultados**

### **3.1- Evolução microestrutural**

#### **3.1.1- Ti-48Al-2Cr-2Nb (1% Cu)**

Com um melhor controle granulométrico a distribuição dos elementos se tornou mais homogênea (Figura 1). A 1100°C, começa a ocorrer a dissolução de partículas de Cr e nas temperaturas mais altas a dissolução das partículas de Nb. Além disso, verifica-se a presença de macroporos relacionados à dissolução de partículas de cobre. Nesta temperatura, uma fase líquida é formada e absorvida pela fase sólida deixando um poro com o tamanho da partícula dissolvida. A partir de 1200°C, a dissolução das partículas de cromo torna-se mais nítida originando regiões bifásicas (Ti- $\alpha$ + $\beta$ ). A 1300°C, a dissolução das partículas de nióbio é mais acentuada e observa-se a formação de estruturas lamelares ( $\alpha_2$ + $\gamma$ ) nas áreas circunvizinhas a

regiões de fim de dissolução de partículas de cromo. Com a temperatura de sinterização a 1350°C observa-se a dissolução dos elementos, a formação de estruturas lamelares e a presença de porosidade ocasionada pela dissolução de partículas cobre. A 1400°C verifica-se o final da dissolução do Cr e o efeito de transporte de massa caracterizando os contornos de grãos, preenchendo as lacunas causadas pela dissolução do elemento Nb.

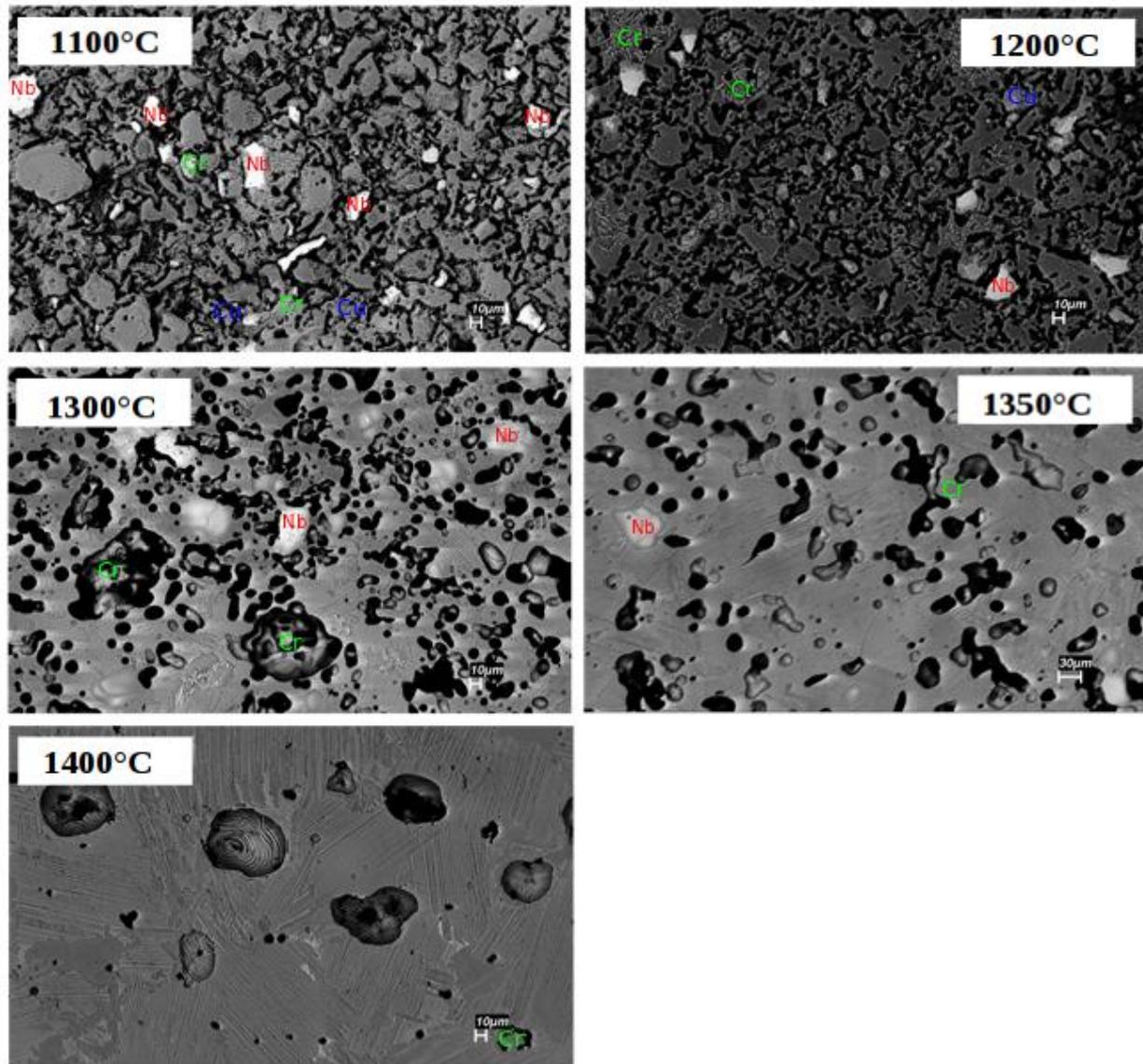


Figura 1: Análise microestrutural de amostras Ti-48Al-2Cr-2Nb com adição de 1% de cobre variando a temperatura de sinterização de 1100 e 1400°C.

### 3.1.2- Ti-48Al-2Cr-2Nb (2% Cu)

A evolução microestrutural das amostras até a temperatura de 1200°C apresenta basicamente o mesmo comportamento das amostras com 1% que se baseia numa elevada dissolução de cromo e na presença de macroporos provocado pela rápida dissolução das partículas de cobre na matriz (Figura 2). Entretanto a partir de 1300°C observa-se uma elevada formação de microestruturas lamelares ( $\alpha_2+\gamma$ ). A 1350°C, observa-se um aumento de densificação e uma maior homogeneidade de fases presente com a definição dos contornos dos grãos. Com esta porcentagem de adição de Cu a microestrutura se define a 1400°C pela formação lamelar ( $\alpha_2+\gamma$ ) e a produção de uma quantidade adequada de uma fase clara (rica em Cu) que demonstra o efeito de densificação via formação de fase líquida.

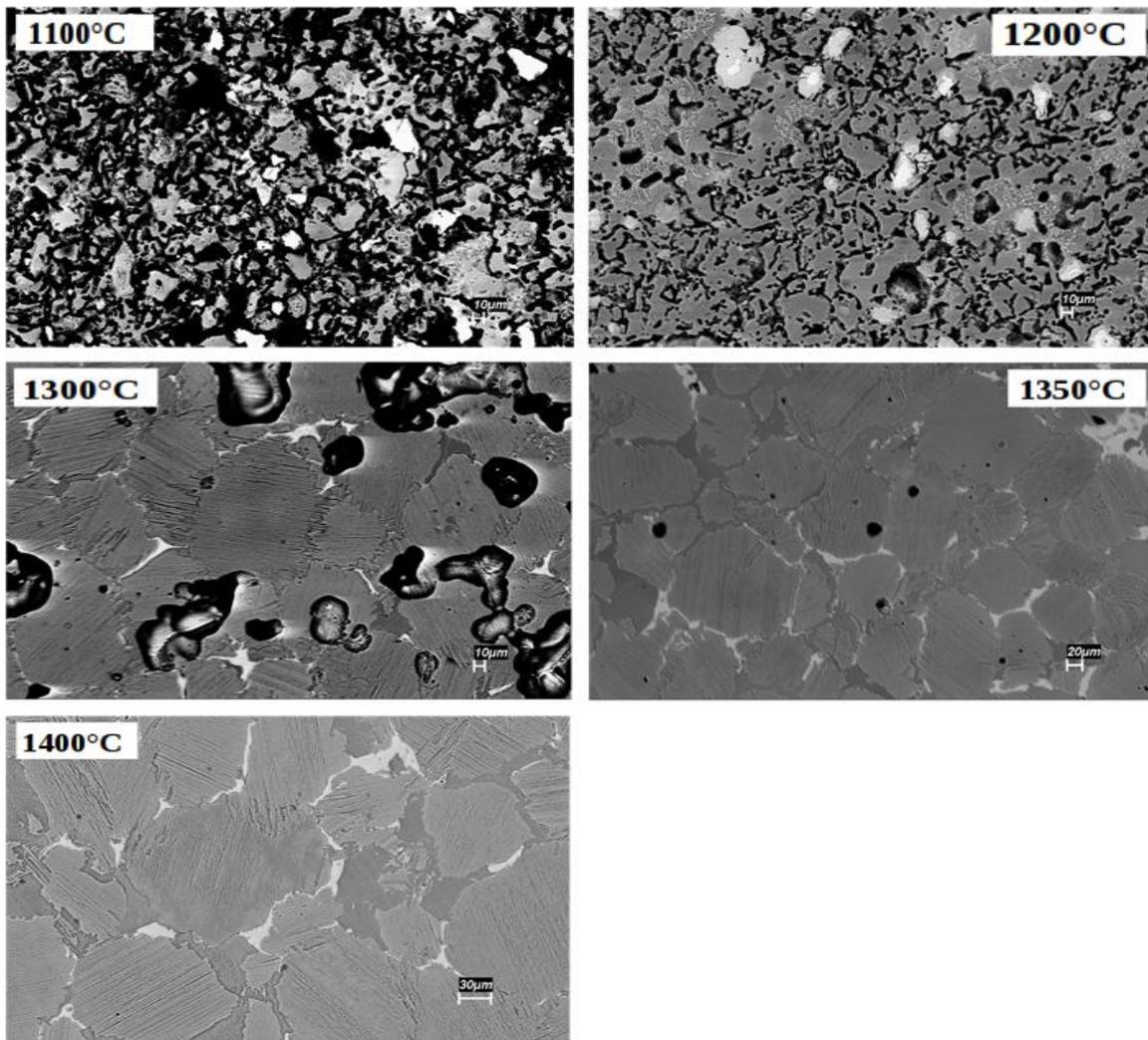


Figura 2: Amostras de Ti-48Al-2Cr-2Nb com adição de 2% de cobre variando a temperatura de sinterização entre 1100 e 1400°C.

### 3.1.3- Ti-48Al-2Cr-2Nb (3% Cu)

Até 1200°C, o desenvolvimento microestrutural é o mesmo das amostras com 1% e 2% com presença de macroporosidades, indicando que essas temperaturas de sinterização facilitam a absorção de cobre pela matriz de titânio. Tanto a 1300°C quanto 1350°C as amostras apresentaram maior quantidade de regiões lamelares ( $\alpha_2+\gamma$ ) e maior densificação não sendo mais observada a presença de macroporos. Este fato indica que a adição de 3% de Cu possibilitou a produção de uma quantidade adequada de fase líquida que permitiu um eficiente transporte de massa pelo mecanismo de solução-reprecipitação que possibilitou a densificação da amostra ao invés da simples fusão e absorção das partículas e consequente formação de macroporosidade. Já a 1400°C ocorreu a fusão da amostra (Figura 3).

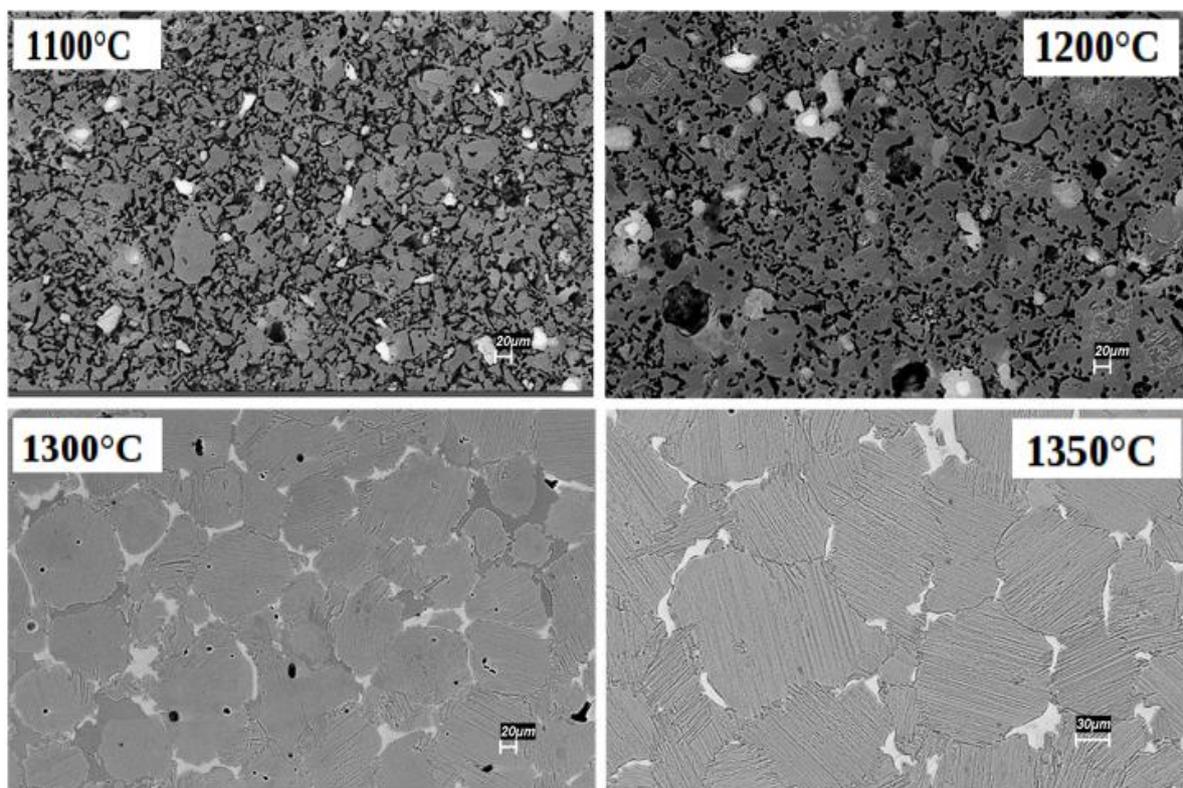
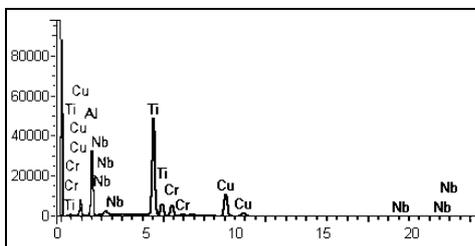
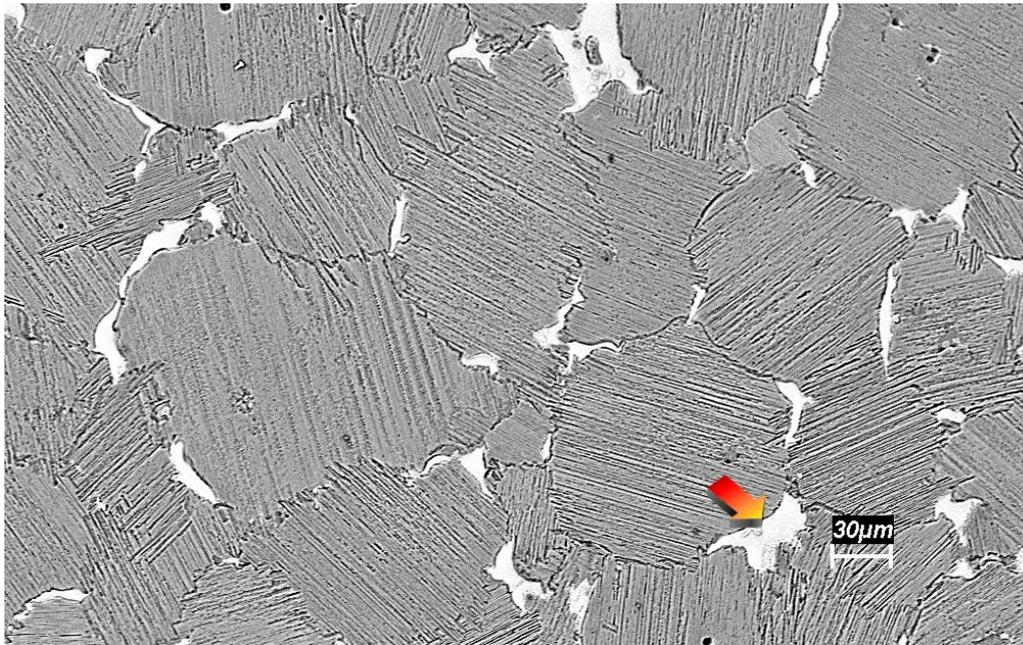


Figura 3: Microestruturas das amostras de Ti-48Al-2Cr-2Nb com 3% de Cu variando a temperatura de sinterização entre 1100 e 1350°C.

Análises por EDS na amostra sinterizada a 1350°C indicaram a composição química das regiões intergranulares ricas em cobre e são apresentadas na Figura 4.



Elemento	% peso	% atômica
ñ	ñ	ñ
Al K	26.56 ñ	41.87 ñ
Ti K	39.41 ñ	35.00 ñ
Cr K	6.16 ñ	5.04 ñ
Cu K	25.14 ñ	16.84 ñ
Nb L	2.73 ñ	1.25 ñ
<b>Total</b>	<b>100.0 ñ</b>	

Figura 4: Análise por EDS indicando a composição química das regiões intergranulares ricas em cobre (indicado pela seta) presentes na amostra de Ti-48Al-2Cr-2Nb (3% Cu) sinterizada a 1350°C.

### 3.1.2.3 Análise de Densidade

As análises de densidade mostraram um padrão coerente de aumento de densificação (em relação à densidade teórica: 4,00g/cm<sup>3</sup>) com o aumento da temperatura de sinterização. Amostras com 1% de Cu apresentaram reduzida densificação em relação às outras composições parecendo indicar que nesta composição o cobre não favorece a densificação devido à sua acelerada dissolução na matriz e reduzida quantidade de fase líquida. Entretanto, amostras com 2 e 3% de Cu apresentaram sensível aumento de densificação demonstrando que houve uma formação eficiente de fase líquida. As amostras com 3% a 1350°C apresentaram os maiores valores de densificação acima de 99%.

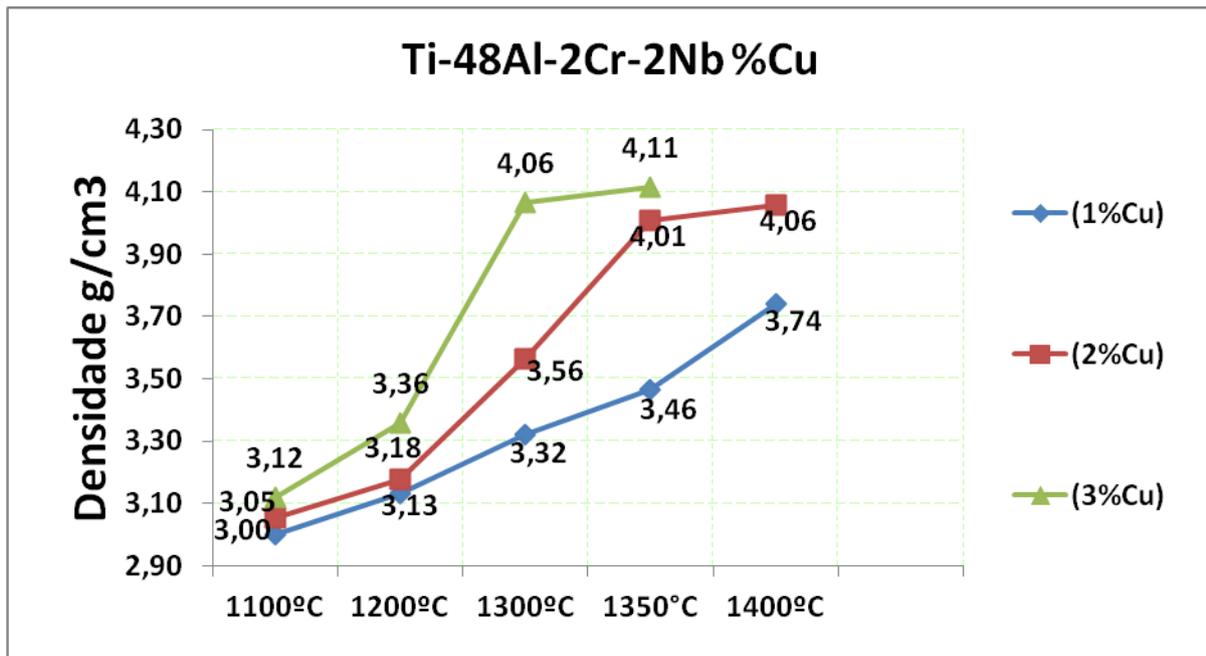


Tabela 1 – Análises de densidade da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb com variação da % de Cu.

### 3.1.2.4 Ensaio de Dureza HV

Observou-se um aumento crescente da dureza em função do aumento da temperatura até 1300°C de sinterização motivado pelo aumento dos processos difusivos e de transporte de massa que promoveram densificação nas amostras. A variação da dureza entre as percentagens de cobre se deve basicamente à presença de porosidade que reduzem os valores.

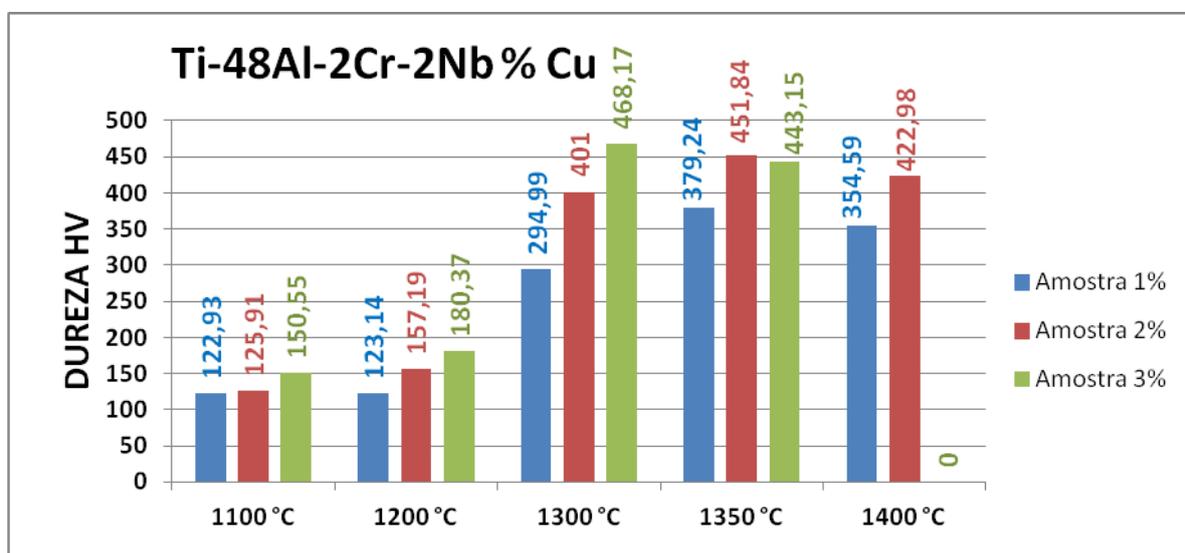
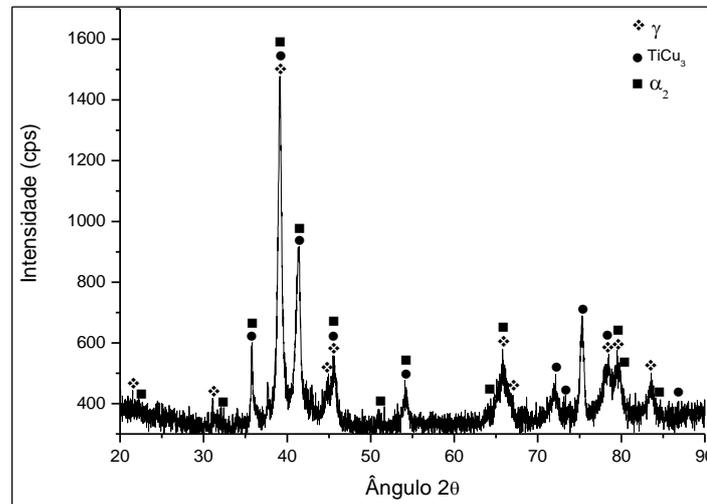


Tabela 2 – Gráfico de dureza Vickers em função da temperatura de sinterização.

### 3.1.2.5- Difração de raios X

Análise de difração de raios X em amostra com 3% de cobre sinterizada a 1350°C (Figura 5) indicou a presença de picos das fases  $\alpha_2$  e  $\gamma$ , além da fase  $\text{TiCu}_3$  correspondente às regiões intergranulares ricas em cobre.



**Figura 5-** Difratograma de raios-X de amostra da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb com 3% de cobre sinterizada a 1350°C.

## 4. Conclusões

Com base na evolução microestrutural e demais caracterizações nas amostras sinterizadas, foi possível estabelecer as seguintes conclusões: a) a adição de 1% de cobre não é suficiente para formação de fase líquida, predominando o efeito de absorção rápida de cobre na matriz e formação de macroporosidades, não contribuindo para aumento de densificação; b) a adição de 2% de cobre permitiu uma maior presença de fase líquida que contribuiu para uma maior densificação, a microestrutura foi definida a 1400°C com a presença da fase  $\text{TiCu}_3$  oriunda da formação de fase líquida a partir da fusão das partículas de cobre, fundamental para a densificação de peças de ligas gama-titânio aluminídeos produzidas por metalurgia do pó; c) a adição de 3% de cobre foi eficiente até 1350°C, mais quando atingido a temperatura máxima de sinterização, a amostra se fundiu. Entretanto, os resultados de densificação apresentaram um comportamento satisfatório e foi possível alcançar uma densificação acima de 99% a 1350°C, d) outro aspecto importante foi a total

dissolução de regiões ricas em nióbio que era uma grande dificuldade encontrada nos processos anteriores provavelmente impulsionada pelo transporte via fase líquida e e) foi possível alcançar todos os objetivos do trabalho basicamente focados na densificação de ligas Gama Titânio Aluminídio ( $\gamma$ -TiAl) e na compreensão dos mecanismos de desenvolvimento microestruturais fundamentais na elaboração de peças dessa classe de liga para a indústria aeroespacial. O trabalho traz informações inéditas em termos microestruturais e como trabalhos futuros é recomendado um estudo sobre o comportamento mecânico das amostras (incluindo ensaios a quente) para viabilizar a publicação dos resultados em revistas científicas de alto impacto.

## Referências

1. Peng, L.M. *et al.* Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al<sub>3</sub>Ti metal–intermetallic laminate (MIL) composites. *Scripta Materialia*, v. 52, p. 243 – 248, 2005.
2. ASM. *Titanium alloys – Materials Properties Hand Book*. 2 ed. American Society of Metals. Material Park: Ohio, 1998.
3. 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*, v. 530-531, p. 10-15, 2006.
4. Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. Boeing Commercial Airplane Group Seattle, WA 98124, USA. *Materials Science and Engineering A213*, 103-114, 1996.
5. Xia, Y., Luo, S.D., Wu, X., Schaffer, G.B., Qian, M. The sintering densification, microstructure and mechanical properties of gamma Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy with a small addition of copper, *Materials Science & Engineering A*, 559, 293–300, 2013.