

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo da compactação e densificação de pós de hidreto de titânio

Bolsista: Cássia Costa Giroto

Orientador(a): Sergio Luis Graciano Petroni

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a Julho de 2015

Resumo

A metalurgia do pó (M/P) é uma alternativa favorável para produção de componentes de titânio por permitir a obtenção de peças com dimensões próximas ao formato final, homogeneidade microestrutural e porosidade controlada. Das rotas de processo existentes para a obtenção de componentes por M/P, a consolidação direta utilizando 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. Neste trabalho foram estudados parâmetros de compactação e sinterização de pós de TiH_2 para produção de amostras das ligas de Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr. Com isso, pode-se ver que a presença de um pó pré-ligado de TiAl e a utilização de pós de TiH_2 de baixo tamanho de partícula ($<45\mu m$) diminui a quantidade de poros e aumenta a densificação das amostras.

1. Introdução

O titânio é um elemento com excelentes propriedades físicas sendo utilizado em aplicações nas áreas aeroespacial, química, biomédica e de arquitetura ^[1,2]. Dentre suas excelentes propriedades estão: sua elevada relação resistência/densidade, excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência mecânica em temperaturas relativamente altas ^[1,3].

A metalurgia do pó (M/P) é um conjunto de técnicas utilizadas para a produção de componentes metálicos ou cerâmicos por meio de produção do pó e da sua consolidação pela aplicação de pressão e calor em temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário^[4]. Por este motivo, a M/P é apontada como uma alternativa favorável para produção de componentes de titânio por apresentar uma série de vantagens, como a obtenção

de peças com dimensões próximas ao formato final (evitando desperdícios), homogeneidade microestrutural e porosidade controlada ^[5]. Das rotas previstas para a obtenção de peças por M/P, a consolidação direta utilizando pós de TiH₂, apresenta-se como uma técnica rentável e ambientalmente sustentável por suprimir a etapa de desidrogenação. Além disso, apresenta outras vantagens, como a maior densificação em função da saída do hidrogênio e porosidade mais fina e melhor distribuída ^[6].

Outro ponto forte do Ti em M/P é a obtenção de ligas deste, a partir dos pós elementares ou pré-ligados, pois mostra-se favorável por suas facilidades operacionais e por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas às dimensões finais (*near-net shape*). As ligas estudadas neste trabalho possuem diferentes aplicações tanto na área biomédica para fabricação de implantes ou outros materiais devido à baixa toxicidade dos elementos da liga (Ti13Nb13Zr), quanto em aplicações aeroespaciais (Ti6Al4V).

O objetivo deste trabalho é estudar os parâmetros de compactação e sinterização de pós de TiH₂ para a produção de amostras de Ti e das ligas Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr. O desenvolvimento deste trabalho faz parte do projeto “Consolidação direta de pós de hidreto de titânio”, financiado pela FAPESP (Processo Nº 2013/20868-5). No primeiro período foram estudados os parâmetros de compactação e sinterização do pó de TiH₂. Partindo dos parâmetros obtidos, nesta segunda etapa do trabalho serão apresentados os resultados referentes à obtenção de amostras das ligas Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr.

2. Material e métodos

Em relatórios anteriores foram realizados ensaios com o pó de TiH₂ em três faixas de tamanho de partícula (<355 µm; <150 µm e < 45 µm), para determinação das condições de compactação e sinterização das amostras. Os resultados revelaram a melhor condição obtida por meio da compactação de amostras cilíndricas a 800 MPa com a adição de lubrificante estearato de zinco (EZN) misturado ao pó de TiH₂ na concentração de 2,5 %. A partir destes parâmetros, foram realizados ensaios para a obtenção e caracterização de amostras das ligas Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr de acordo com as seguintes etapas:

2.1 Mistura de pós elementares

Primeiramente foram preparados 10 g de pós com os elementos, para cada tamanho de partícula de Ti (<325, <150 e <45 μm) sendo que, para preparo da liga de Ti6Al4V foram utilizados 0,4 g de V, 0,6 g de Al e 9,4 g de TiH₂, para a liga de Ti6Al4V com TiAl pré ligado foram utilizados 0,4 g de V, 1,25 g de TiAl e 8,7 g de TiH₂. Para a liga de Ti13Nb13Zr, foram utilizados 1,3 g de Zr, 1,3 g de Nb e 7,7 g de TiH₂. Após isso, estas misturas foram levadas a um misturador Y da marca Powdermix por aproximadamente 1 h. Após a completa mistura, foram preparadas amostras de aproximadamente 1,0 g de cada liga com 2,5 % de lubrificante estearato de zinco (EZN).

2.2 Compactação

As amostras de pó (1,0 g) foram compactadas em matriz cilíndrica de aço de diâmetro 10 mm, utilizando uma prensa hidráulica manual da marca Carver, modelo 3853, à pressão de 800 MPa.

2.3 Sinterização

Em seguida, as amostras foram sinterizadas em forno de alto vácuo (10^{-7} Torr) na temperatura de 1400 °C e tempo de patamar de 1 h.

2.4 Caracterização

As amostras das ligas Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr foram caracterizadas com relação às suas densidades sinterizadas, retração dimensional, microestrutura e microdureza. As análises dos teores de elementos intersticiais (O, N e C) não foram realizadas até a conclusão deste relatório devido ao fato do laboratório que realiza estas análises (AMR/LQCM) estar em reforma, com os equipamentos temporariamente fora de serviço.

As densidades a verde e sinterizada foram calculadas por meio da relação entre a massa e o volume das amostras, determinados com o auxílio de balança analítica e micrômetro digital, respectivamente. A retração dimensional das amostras foi calculada nas direções radial (R) e axial (A), por meio das equações:

$$R = \frac{(r_v - r_s)}{r_v} \quad (1)$$

$$A = \frac{(h_v - h_s)}{h_v} \quad (2)$$

Onde r e h representam, respectivamente, o raio e a altura das amostras cilíndricas. Os índices v e s correspondem às dimensões das amostras verdes e sinterizadas.

A caracterização microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio da marca LEO modelo 435 VPi - ZEISS. A preparação metalográfica das amostras envolveu o embutimento em baquelite; lixamento na sequência de lixas 120, 320, 400 e 600; polimento mecano-químico realizado em pano de feltro com ácido oxálico e ataque químico (reagente Kroll) na proporção de 3 mL HF: 6 mL HNO₃: 100 mL H₂O. As medidas de microdureza foram realizadas em um equipamento Micromet 2004, com carga de 0,2 kgf.

3. Resultados

3.1 Densificação

Após a sinterização das amostras, foi possível obter valores de densificação, que serão apresentados na Figura 1, e de retração radial (R) e axial (A), conforme se pode observar na Tabela 1.

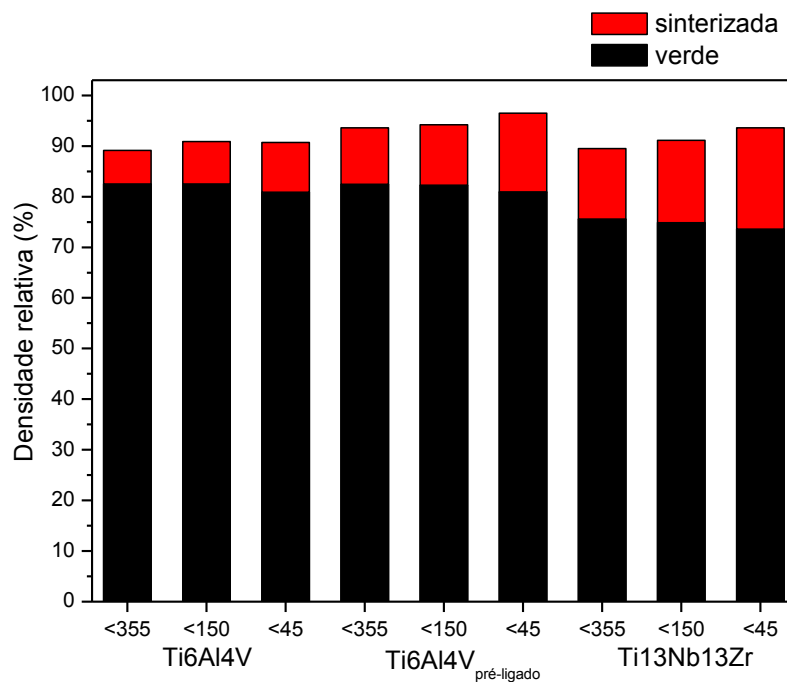


Figura 1. Densificação das ligas de Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr.

Tabela 1. Retrações dimensionais das ligas Ti6Al4V, Ti6Al4V (pré-ligado) e Ti13Nb13Zr.

| Liga | Tamanho de partícula (μm) | R | A |
|----------------------|--|-------|-------|
| Ti6Al4V | <325 | 0,088 | 0,071 |
| | <150 | 0,089 | 0,083 |
| | <45 | 0,095 | 0,092 |
| Ti6Al4V (pré-ligado) | <325 | 0,104 | 0,082 |
| | <150 | 0,106 | 0,086 |
| | <45 | 0,113 | 0,109 |
| Ti13Nb13Zr | <325 | 0,096 | 0,046 |
| | <150 | 0,103 | 0,065 |
| | <45 | 0,114 | 0,081 |

Na Figura 1, as densidades a verde da liga Ti6Al4V e Ti6Al4V (pré-ligado) obtidas foram semelhantes, em aproximadamente 82,5 %. Uma ligeira redução desses valores foi observada para o pó <45 μm . A densificação a verde da liga Ti13Nb13Zr foi inferior (75 %) pelo fato dessa liga conter uma porcentagem de TiH₂ (friável) menor, o qual é mais facilmente sujeito à fratura durante a compactação.

Na sinterização, a densificação da liga Ti6Al4V foi maior quando da utilização do pó pré-ligado de TiAl. Neste caso, a densidade relativa máxima atingida foi de 96,5 % para o pó mais fino, <45 μm . Para entender este caso, deve-se saber primeiramente que existem dois tipos de poros: o primeiro aparecer ao longo das interfaces originais entre partículas de hidreto, e o segundo aparece ao longo da interface entre hidretos e partículas de alumínio. Aparentemente, quando se produz um pré-ligado de TiAl, o Al se funde ao Ti totalmente, produzindo um material sem poros. Com isso, quando se utiliza um pré-ligado, consegue-se um material sem o segundo tipo de poro. Com isso, diminui-se a quantidade de poros e aumenta-se a densificação.

Apesar de não terem sido obtidos valores de densidade relativa superiores a 94 % para a liga Ti13Nb13Zr, a densificação destas amostras durante a sinterização foi superior à da liga Ti6Al4V. Da mesma forma, foi observado um aumento destes valores obtidos em função da redução do tamanho de partícula, devido ao aumento da área superficial, que favorece os processos difusivos de sinterização.

Na Tabela 1, pode-se dizer que as amostras sofrem uma retração dimensional média de aproximadamente 10 %. A retração radial foi superior à axial e, conforme observado na Figura 1, ambas aumentaram com a redução do tamanho de partícula. A retração axial das

amostras da liga Ti13Nb13Zr foi bem inferior à radial e também inferior aos valores de retração axial da liga Ti6Al4V.

3.2 Caracterização microestrutural

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, conforme as Figuras 2, 3 e 4 apresentadas a seguir.

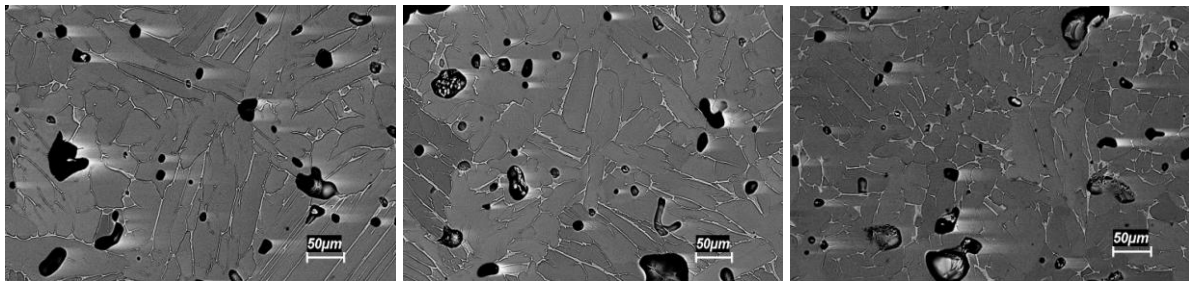


Figura 2. MEV das amostras de Ti6Al4V de <325, <150 e <45 μm , nessa ordem.

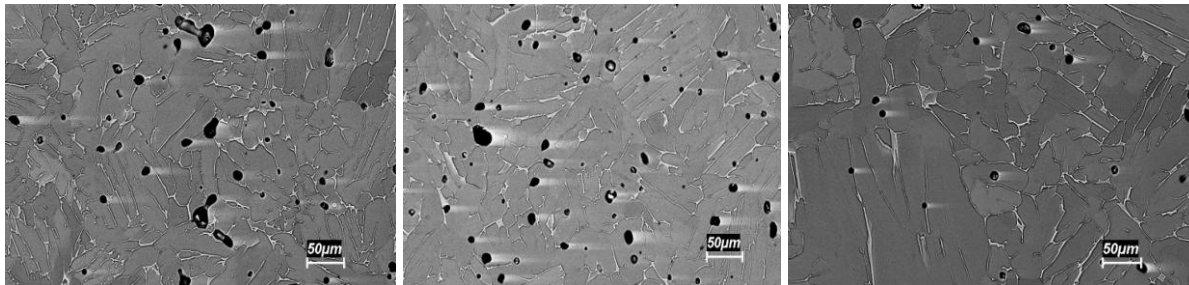


Figura 3. MEV das amostras de Ti6Al4V (PL) de <325, <150 e <45 μm , nessa ordem.

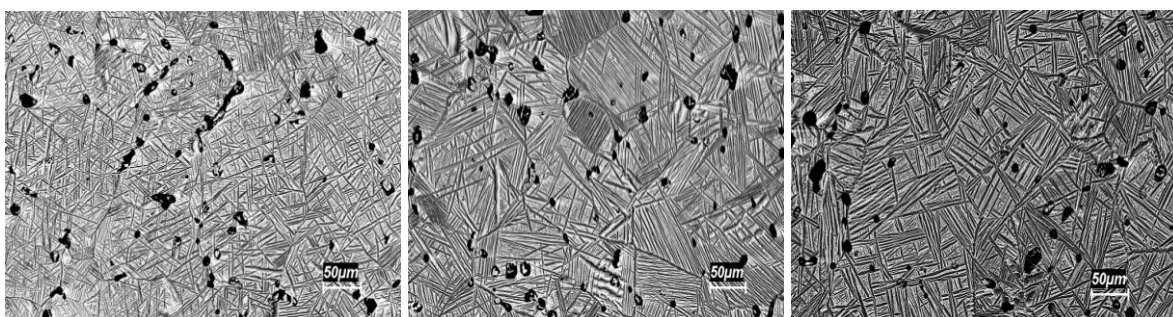


Figura 4. MEV das amostras de Ti13Nb13Zr de <325, <150 e <45 μm , nessa ordem.

A porosidade obtida é uma característica inerente à técnica de M/P. Apesar disso, na Figura 2, pode-se observar maior porosidade para as amostras correspondentes à utilização de pós mais grossos. Além disso, devido à alta temperatura de sinterização (1400 °C) há um aumento

no tamanho de grão e formação de poros maiores em detrimento dos poros menores e menos estáveis.

Na Figura 3 pode-se observar uma menor quantidade de poros, devido ao uso do pó pré-ligado de TiAl, conforme explicado anteriormente. A estrutura do Ti13Nb13Zr (Figura 4) é diferente das anteriores, porém pode-se perceber que a presença de poros também sofre uma redução conforme se diminui o tamanho de partícula.

Quanto à microestrutura, a liga de Ti6Al4V apresenta uma composição alfa-beta, de grãos alfa (Ti- α) e fase intergranular beta (Ti- β). A fase Ti- α apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta, enquanto a fase Ti- β apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado. Não foi observada a presença de Ti- α' (agulhas martensíticas), que surge quando a liga passa por um processo de resfriamento muito rápido. Já para a liga de Ti13Nb13Zr, sendo esta uma liga near- β (elevadas quantidades de elementos β -estabilizadores misturados a pequenas concentrações de α -estabilizadores), a matriz é composta por fase β apresentando precipitados de fase α na região de contornos de grão e no interior do grão na forma de agulhas, caracterizadas como estrutura de Widmanstätten. Também é possível observar a presença de grãos menores (regiões menores e mais escuras), comparativamente aos grãos de fase β , compostos exclusivamente de α .

Não foi observada nas Figuras 2, 3 e 4 a presença de precipitados de carbonetos de titânio em função do uso do lubrificante EZN. Isso pode indicar que o mesmo foi totalmente eliminado na etapa de sinterização à vácuo. No entanto, neste caso, a análise química é necessária para uma afirmação mais conclusiva.

Após a microscopia, foi feito um ensaio de microdureza Vickers para efeitos de comparação com as outras caracterizações (Tabela 2).

Tabela 2. Ensaio de microdureza Vickers.

| Liga | Tamanho de partícula (μm) | Dureza (HV) |
|----------------------|--|--------------|
| Ti6Al4V | <325 | 347 \pm 26 |
| | <150 | 360 \pm 33 |
| | <45 | 488 \pm 43 |
| Ti6Al4V (pré-ligado) | <325 | 449 \pm 58 |
| | <150 | 364 \pm 34 |
| | <45 | 480 \pm 49 |
| Ti13Nb13Zr | <325 | 531 \pm 83 |
| | <150 | 505 \pm 56 |
| | <45 | 458 \pm 54 |

Os valores de dureza apresentados na Tabela 2 não apresentaram um comportamento típico, a não ser pelo fato das amostras de Ti6Al4V preparadas com pós mais finos apresentaram valores superiores, e dos valores da liga Ti13Nb13Zr terem sido obtidos mais elevados que os da liga Ti6Al4V. Futuramente esses valores deverão ser relacionados aos teores de elementos intersticiais, contudo, devido à reforma do laboratório já mencionada, estes não puderam ser analisados até o momento.

Para o próximo período pretende-se realizar as análises químicas das amostras sinterizadas e a caracterização por difração de raios-x. Além disso, boa parte do tempo será dedicada à elaboração de artigos para congresso e publicação em revista internacional.

4. Conclusões

Com os resultados obtidos, percebeu-se que a utilização de um pó pré-ligado de TiAl diminuiu a porosidade da liga Ti6Al4V, aumentando a densificação. Pode-se observar também que a diminuição do tamanho de partícula do TiH₂ também influencia nas densidades e na porosidade das amostras, já que estes aumentam e diminuem, respectivamente.

As densidades relativas máximas das ligas Ti6Al4V e Ti13Nb13Zr foram obtidas em, respectivamente, 96,5 % e 94 % por meio do uso do pó de TiH₂ <45 µm, com 2,5 % de lubrificante EZN, compactado a 800 MPa.

As análises microestruturais das amostras sinterizadas não evidenciaram a contaminação por carbono em função do uso do lubrificante. Além disso, possibilitaram a comparação visual da presença de poros nas amostras e da composição microestrutural das ligas.

5. Divulgação dos Resultados

Até o momento foram apresentados os trabalhos:

GIROTTO, C. C.; HENRIQUES, V. A. R.; PETRONI, S. L. G. Study of the use of lubricants in the direct consolidation of titanium hydride powders. In: XIII Brazilian MRS Meeting. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, September 28th to October 2nd 2014, João Pessoa/PB. XIII SBPMat - Technical Digest and Final Program, CD, João Pessoa, 2014.

PETRONI, S. L. G.; GALVANI, E. T.; CAIRO, C. A. A.; GIROTTO, C. C.; HENRIQUES, V. A. R. Compaction and densification behavior of titanium hydride powder. Proceedings: Euro PM 2014, Congress & Exhibition, September 21st to 24th 2014, Salzburg, Austria. European Powder Metallurgy Association, CD, Shrewsbury, 2014.

Para o próximo período estão sendo elaborados: um artigo para apresentação em Congresso de M/P de Titânio na Alemanha, e outro para publicação em revista internacional.

Referências

- [1] LUTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. Titanium, Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [2] BOLZONI, L.; RUIZ-NAVAS, E.M.; NEUBAUER, E.; GORDO, E. Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders, *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, p. 672-679, 2012.
- [3] LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. Wiley-VCH, Köln, Germany, 2003.
- [4] BRAGA, N. A.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. A.; NETO, F. P. Aspectos relacionados à obtenção e à caracterização de titânio com porosidade tridimensional, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 3, p. 119-124, 2008.
- [5] FROES, F.H.; EYLON, D.; EICHELMAN, G.E.; BURTE, H.M. Developments in titanium powder metallurgy, *Journal of Metals*, v. 32, n. 2, p. 47-54, 1980.
- [6] ROBERTSON, I.M.; SCHAFFER, G.B. Comparison of sintering of titanium and titanium hydride powders, *Powder Metallurgy*, v. 53, n. 1, p. 12-19, 2010.