



OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO POR METALURGIA DO PÓ

Vinicius A. R. Henriques

Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Departamento de Engenharia de Materiais - C.P.116, Lorena-SP, 12600-000

César E. Bellinati

AMR - Divisão de Materiais - Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)

Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos -SP, 12228-904

Cosme R. M. da Silva

AMR - Divisão de Materiais - Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)

Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos -SP, 12228-904

Resumo. *O desenvolvimento de técnicas de fabricação de ligas de titânio tornou-se uma das tendências da tecnologia metalúrgica moderna. Desde a sua descoberta, o titânio tem despertado o interesse da indústria por apresentar propriedades excepcionais como excelente relação resistência mecânica/peso, alta resistência à corrosão, boas propriedades criogênicas, possibilidade de trabalhar-se em altas temperaturas e elevada biocompatibilidade. Apesar de seu grande potencial, os elevados custos de fabricação dos componentes à base de titânio limitaram a sua utilização às indústrias aeroespacial, química e naval e mais recentemente na área de implantes. Nos últimos anos, desenvolveram-se novas técnicas de manufatura (“near-net shape”) que tornaram o mercado deste metal mais competitivo. Desta forma o processo de obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó, a partir dos pós elementares ou pré-ligados, mostra-se uma alternativa viável, em razão de menores custos e maiores facilidades operacionais. Este trabalho tem por objetivo a produção e caracterização de ligas de titânio obtidas por metalurgia do pó e determinar qual a influência de alguns parâmetros de processo (temperatura, pressão de compactação, taxa de aquecimento e composição química dos pós elementares) na microestrutura final da liga, visando sua utilização em aplicações diversas, tais como, no setor aeroespacial e em próteses biocompatíveis.*

Palavras-chave: *Metalurgia do pó, Ligas de titânio, Prensagem a quente sob vácuo.*

1. INTRODUÇÃO

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas recentemente no sentido de reduzir-se os custos de fabricação de componentes à base de titânio. A tendência atual se baseia nos processos de obtenção de peças próximas as suas formas finais (“near-net shape”). Dentre

estes processos a metalurgia do pó (M/P) se destaca em razão de menores custos de fabricação, maiores facilidades operacionais, elevada homogeneidade estrutural, controle exato da composição química do material e a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas às dimensões finais.

2. PRODUÇÃO DE PÓS DE TITÂNIO

O método mais conhecido e utilizado para a produção de titânio metálico é o processo Kroll, que envolve a redução de cloreto de titânio (TiCl_4) pelo magnésio, obtendo-se como produto final a esponja de titânio. O CTA desenvolveu forte linha de pesquisa em titânio durante a década de 70 e desde então detém a tecnologia de obtenção de esponja (Rover et al, 1970).

A partir da moagem da esponja de titânio obtém-se um pó com morfologia e granulometria irregulares, contendo relativamente alto teor de cloreto e impurezas ($\cong 2\%$). Este pó produz peças a baixos custos, entretanto, os níveis de porosidade resultantes comprometem as propriedades mecânicas o que inviabiliza a sua utilização em aplicações não aeroespaciais (Rover et al., 1970).

O titânio possui grande afinidade pelos elementos oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e a resistência. Como esses intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto a temperatura ambiente como a baixas temperaturas, para aplicações com solicitação extrema ou sub-zero, é recomendado o uso de ligas ELI (“extra-low interstitial”), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos.

Em razão da extrema reatividade do titânio fundido, os pós não podem ser facilmente produzidos pelos processos de atomização, normalmente empregados em metais menos reativos como o alumínio. Este fato levou ao desenvolvimento de inúmeros processos nos quais somente ocorre fusão local, como o processo de obtenção de pós por eletrodo rotativo (REP). Nesses processos pode ocorrer a introdução de inclusões nos pós pré-ligados, particularmente tungstênio o que levou ao desenvolvimento da utilização de plasma (PREP). São obtidos pós esféricos de alta pureza, que proporcionam peças com elevada densificação e excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, este é um processo de elevado custo e só se justifica quando utilizado em aplicações que exigem alta confiabilidade, como na área aeroespacial (Andersen et al., 1980).

O processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) tem sido usado há alguns anos para preparar pós de ligas de zircônio de alta qualidade utilizados em aplicações nucleares. É um método de produção de pós metálicos que parte da fragilização dos metais pela ação do hidrogênio, obtendo-se pós angulares com baixo nível de elementos intersticiais (Arunachalan, 1982).

A produção de pós via rota HDH é preferencialmente aplicável ao titânio, zircônio e nióbio, em razão destes metais serem capazes de absorverem grandes quantidades de hidrogênio a elevadas temperaturas. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio a temperatura ambiente nesses materiais é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita na forma de um hidreto friável. O hidreto metálico é facilmente quebrável. Aquecendo-se o pó hidrogenado em vácuo há a migração do hidrogênio para fora do metal, deixando-o no estado desidrogenado (Mallick, 1975).

No processo HDH pode ser utilizado uma grande variedade de materiais, tais como, lingotes, barras, sucatas e cavacos de usinagem. Entretanto, em razão do período finito de tempo necessário para o hidrogênio difundir dentro do titânio, materiais leves como cavacos de usinagem são considerados ideais. O baixo custo dos pós hidrogenados (US\$ 11.00/kg)

combinado com a alta densificação obtida após prensagem torna atrativa a sua utilização (Andersen et al., 1980). A morfologia dos diversos pós de titânio é mostrada na Figura 1, a seguir.

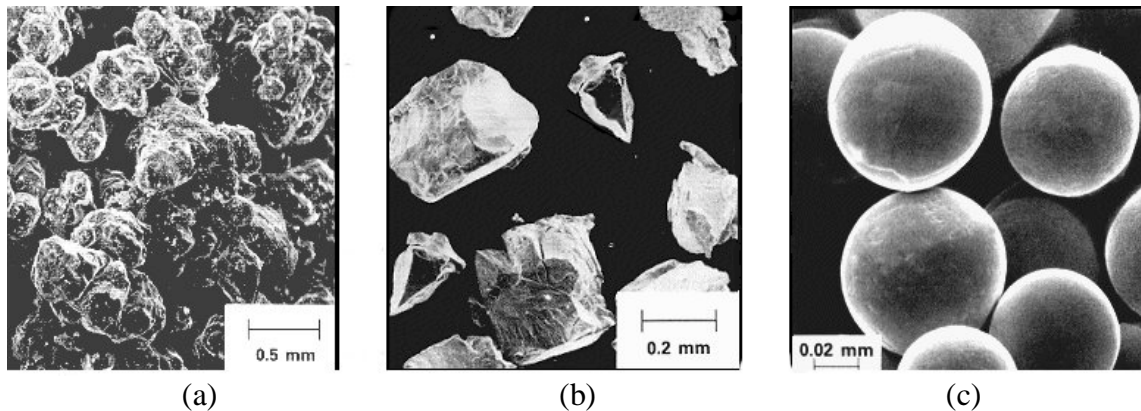


Figura 1- Morfologia dos pós de titânio (MEV). (a) pó oriundo da esponja, irregular e poroso. Aumento 1000x; (b) pó angular obtido pelo processo HDH. Aumento 1500X; (c) pó esférico obtido pelo processo de eletrodo rotativo (REP). Aumento 1500X.

3. PROCESSO

A técnica de fabricação de peças por metalurgia do pó envolve basicamente duas etapas: a produção do pó e a compactação (sinterização) da mistura. Os pós devem ser manipulados de modo que a forma final especificada seja obtida, o que envolve tecnologias de moldagem e fabricação de matrizes. A etapa de compactação visa melhorar a densificação e é geralmente exercida por uma carga de pressão uniaxial ou isostaticamente, usando um meio líquido ou gasoso. A pressão pode ser aplicada a elevadas temperaturas, assim como na temperatura ambiente (a frio). Em alguns casos, um recozimento a altas temperaturas se faz necessário para melhorar-se a densificação ou para a completa homogeneização do material, podendo ser seguido por um ciclo adicional de compactação a quente. Tratamentos térmicos algumas vezes são necessários para otimizar-se as propriedades mecânicas do compactado final (Froes, 1985).

Sendo a M/P um processo de produção em série para a fabricação de componentes de alta precisão dimensional, do ponto de vista econômico, compete em custo com qualquer outro método de produção (fundição, conformação mecânica, embutimento, etc.). A seguir, são apresentadas as vantagens mais importantes do processo de fabricação de peças, produtos e componentes estruturais por metalurgia do pó (Zapatta, 1987).

- Perda mínima de matérias-primas;
- Controle exato da composição química do material;
- Temperatura de sinterização mais baixa que nos processos de fusão, o que constitui importante vantagem técnica: fornos de concepção mais simples e menor reatividade dos materiais;
- Fabricação de componentes com estreitas tolerâncias dimensionais e de formas complexas,
- Fabricação de componentes e peças de alta pureza;
- Homogeneidade estrutural e de propriedades,
- Versatilidade, diferentes peças podem ser fabricadas com o mesmo equipamento (prensa), trocando apenas o ferramental;
- Bom ou excelente acabamento superficial das peças;

- Pode-se conseguir elevada densificação (85-99% da teórica) nos produtos, obtendo-se propriedades físicas e mecânicas comparáveis aos produtos fundidos ou conformados mecanicamente, possibilitando a selagem da porosidade superficial e posteriores recobrimentos;
- Processo produtivo de fácil automação; e
- Uso mais eficiente de matérias-primas e de energia, favorecendo o menor custo nas diversas etapas produtivas.

Uma característica importante da metalurgia do pó em titânio é que qualquer dos óxidos de titânio, extremamente estáveis, formados em uma partícula de pó, no curso da manufatura, permanecerá por completo no processamento subsequente. Desta forma, o processo de obtenção dos pós de titânio são limitados àqueles que proporcionam pequena ou nenhuma oxidação das partículas (Donachie, 1988).

A técnica que utiliza pós pré-ligados “prealloyed” (PA) e a que utiliza a mistura dos pós elementares “blended elemental” (BE) são as mais utilizadas na obtenção de ligas e componentes de titânio por M/P (Froes, 1998).

Para a produção de peças de alta integridade são geralmente necessários pós pré-ligados, limpos e esféricos, prensados isostaticamente a quente. No entanto os altos custos envolvidos em todos esses processos inviabilizam a obtenção de componentes não aeroespaciais (Moody et al., 1993).

A técnica da mistura dos pós elementares visa eliminar os altos custos de processo e possui as seguintes vantagens (Babrová, 1994) :

- menor custo do pó, podendo ser utilizados pós oriundos do processo HDH ou mesmo finos de esponja de titânio.
- a mistura dos pós elementares pode ser compactada a frio, em razão do baixo limite de resistência do pó de titânio puro. Pós pré-ligados são muito resistentes e como normalmente são utilizados pós esféricos (PREP) há uma menor ancoragem das partículas. A combinação destes fatores prejudica a compactação a frio a pressões convencionais.

A sinterização da liga sob pressão favorece a obtenção de uma microestrutura com baixa porosidade. Durante o aquecimento da amostra, o alumínio se funde e penetra através dos poros. Como esse fluxo de alumínio é controlado por capilaridade, o alumínio líquido tende a ocupar os espaços deixados pelos poros menores existentes na microestrutura do compactado. No caso da sinterização sob pressão, esses poros restantes tendem a desaparecer durante o processo (Lograsso & Koss, 1988).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os primeiros experimentos, após a reativação do projeto titânio pelo CTA, envolvendo técnicas de metalurgia do pó, utilizaram pós de titânio oriundos de esponja. Os resultados obtidos apresentaram alta porosidade, microestrutura não homogênea, elevada dureza e fragilidade. Isto ocorreu devido à distribuição granulométrica e ao elevado teor de intersticiais, principalmente oxigênio, contidos no pó de titânio (Henriques et al., 1998).

A partir dos resultados obtidos tornou-se clara a necessidade da utilização de pós de titânio de granulometria baixa e uniforme, com menores níveis de intersticiais, para que as ligas produzidas apresentassem propriedades mais homogêneas. Desta forma, utilizou-se o processo HDH em virtude de seu menor custo, baixo teor de oxigênio introduzido e por proporcionar elevada densificação após prensagem.

A técnica desenvolvida pelo CTA e DEMAR utiliza a mistura dos pós elementares “blended elemental” (BE) seguido por seqüência de prensagens uniaxial a frio, isostática a frio e uniaxial à quente sob vácuo. Inicialmente, objetivou-se a obtenção de amostras de titânio

comercialmente puro (CP) e da liga Ti-6Al-7Nb, de aplicação cirúrgica em implantes. Realizou-se uma completa caracterização microestrutural, visando determinar qual a influência de alguns parâmetros de processo (temperatura, pressão de compactação, taxa de aquecimento e composição química dos pós elementares) na microestrutura final da liga.

Para a obtenção de pós de titânio pelo processo HDH, foram recolhidos cavacos a partir da usinagem de lingotes de titânio comercialmente puro (CP). Os lingotes foram produzidos no CTA pela fusão da esponja via feixe de elétrons (EB). Os cavacos obtidos foram lavados em solvente orgânico e secos ao ar. A etapa de hidrogenação foi realizada a 500°C em forno vertical sob vácuo durante 3 horas, com pressão de 10⁵ Pa (manométrica). Após o resfriamento, obteve-se um material bastante quebradiço, friável, sendo posteriormente moído em cadinho de nióbio sem atmosfera protetora.

A etapa de desidrogenação constou de aquecimento desde a temperatura ambiente, com pressão de < 1 Pa, em vácuo dinâmico até 500°C. O início da queda do vácuo deu-se em torno de 300°C, mantendo-se em cerca de 10 Pa. As partículas obtidas por esse processo apresentaram uma morfologia angular.

A obtenção do pó de titânio pelo processo HDH, representa um avanço na pesquisa deste metal no Brasil, por proporcionar a independência dos fornecedores externos e o desenvolvimento de pesquisas de forma racional e sistemática. O pó de nióbio utilizado foi obtido por esta mesma rota, porém com temperaturas de hidrogenação e desidrogenação iguais a 800°C. Toda a etapa de produção dos pós de titânio e nióbio pelo processo HDH foram realizadas nos departamentos do DEMAR/FAENQUIL e o pó de alumínio utilizado foi fornecido pela Valimet Inc. A Tabela 1 mostra as principais características desses pós.

Tabela 1- Características dos pós utilizados na preparação da liga Ti-6% Al-7% Nb.

Característica	Ti	Nb	Al
Tamanho médio de partículas (µm)	3,97	9,33	33,01
Morfologia	angular	angular	esférica
Temperatura de fusão (°C)	1670	2468	660

Efetuuou-se, primeiramente, a pesagem dos pós precursores em balança analítica, para uma carga total de 25 gramas procedendo-se a seguir a moagem e mistura por 15 minutos em agitador mecânico. Após a mistura, os pós foram prensados uniaxialmente a frio por uma prensa manual, sob pressão de 40 MPa, em matrizes cilíndricas de 20mm de diâmetro, com camisa flutuante. As matrizes foram lubrificadas com estearina antes de cada prensagem, para reduzir-se o atrito e facilitar a retirada das amostras.

Após essa etapa, as amostras obtidas foram compactadas isostaticamente a frio em uma prensa, com capacidade de 100 toneladas. As amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas no vaso de pressão cilíndrico da prensa, sendo aplicada uma pressão de 300 MPa por 30 segundos.

Por fim, as amostras de titânio (CP) e da liga Ti-6Al-7Nb foram colocadas em moldes de grafite com 20 mm de diâmetro e prensadas uniaxialmente a quente, em vácuo de 10⁻² torr, com pressões de compactação na faixa entre 10 e 25 MPa, no intervalo de temperaturas entre 1000 e 1500°C. As taxas de aquecimento variaram entre 10 e 30°C/min. Após atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram nesse patamar por 1 hora. Utilizou-se uma prensa uniaxial a quente com capacidade de 30 MPa e temperatura máxima de 2000°C. Foi realizada uma pintura no interior das matrizes de grafite, com uma suspensão de nitreto de boro em álcool etílico, para evitar-se a contaminação das amostras pelo carbono.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura. O lixamento das amostras seguiu a seqüência convencional de lixas. O polimento mecano-químico foi realizado em ácido oxálico. O ataque químico utilizado foi o Kroll, na seguinte proporção: 3ml HF: 6ml HNO₃: 100ml H₂O. As medidas de microdureza foram realizadas com carga de 0,2 kgf. A análise da massa específica das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes.

As amostras contendo apenas pó de titânio apresentaram, após prensagem a quente a 1500°C, uma estrutura monofásica α , ausência de segregações e baixa porosidade (Figura 2), comprovando a eficiência do processo.

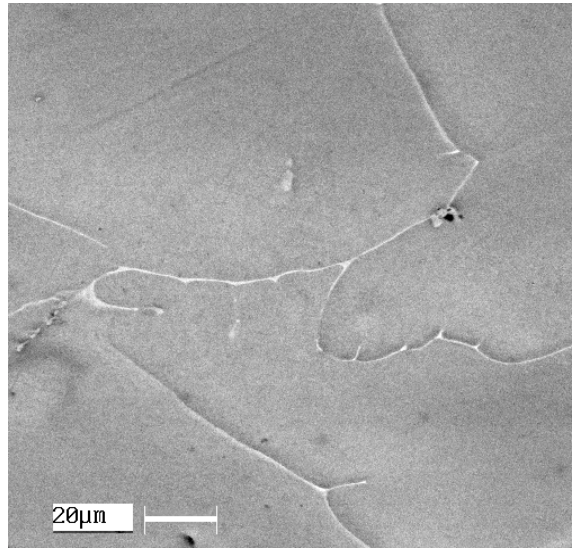


Figura 2- Microestrutura da amostra contendo apenas pó de titânio hidrogenado, após prensagem uniaxial a quente a 1500°C. MEV. Aumento: 1000x.

As amostras da liga Ti-6Al-7Nb apresentaram uma estrutura tipicamente Widmanstätten, bifásica ($\alpha+\beta$), com baixa porosidade e densidade variando entre 99,3 e 99,8% da densidade teórica. A análise dos resultados indica uma evolução microestrutural significativa com o aumento da temperatura de prensagem e com a diminuição da taxa de aquecimento. Os valores de dureza variaram em função da temperatura de sinterização, situando-se no intervalo entre 400-420 HV, enquanto a dureza de barras dessa liga forjada a quente é de 350 HV (Semlitsch et al, 1992).

As amostras prensadas a 1500°C, com pressão de 20MPa e taxa de aquecimento de 20°C/min, apresentaram os melhores resultados, quando comparadas à microestrutura encontrada em amostras comerciais. Nelas encontra-se uma microestrutura tipo Widmanstätten em toda a extensão, densamente distribuída (Figura 3). Nas micrografias referentes à microestrutura tipo Widmanstätten, a fase α apresenta coloração escura enquanto a fase β , presente entre as plaquetas da fase α , é a mais clara.

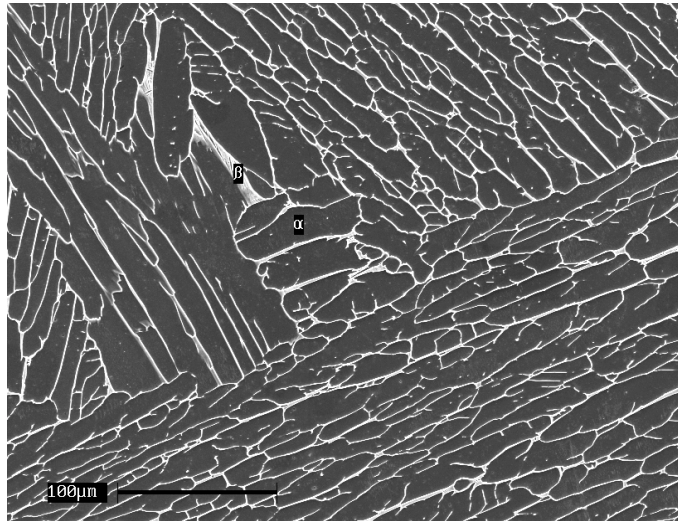


Figura 3– Microestrutura da amostra prensada a 1500°C com pressão de 20MPa e taxa de aquecimento de 20°C/min. MEV. Aumento: 1500x.

As amostras prensadas em temperatura mais baixas (abaixo de 1300°C) não apresentaram uma estrutura do tipo Widmanstätten em toda a extensão da amostra. Como pode-se observar na Figura 4, a região bifásica ($\alpha+\beta$) encontra-se distribuída homogeneamente na forma de ilhas imersas numa matriz de Ti- α . Nesta fase encontram-se dissolvidas pequenas quantidades de Al e Nb. Estes resultados indicam que não houve tempo suficiente para que todas as espécies se difundissem e formassem a estrutura bifásica $\alpha+\beta$ em toda a extensão da amostra.

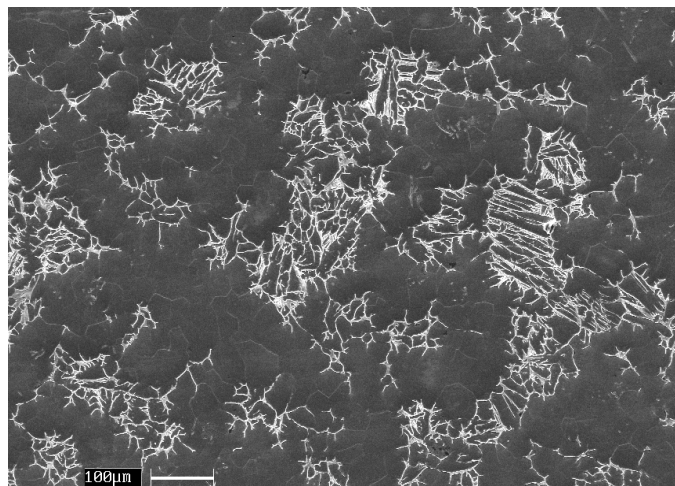


Figura 4– Microestrutura da amostra prensada a 1100°C com pressão de 20MPa e taxa de aquecimento de 20°C/min. MEV. Aumento: 250x.

Um dos principais problemas na obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó é o controle do teor de intersticiais. Teores elevados de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono endurecem a liga, diminuindo sua resistência à fadiga e a tenacidade à fratura. Portanto, foram realizadas análises químicas de gases no pó de titânio utilizado (HDH) e nas amostras obtidas após compactação a quente do titânio (CP) e da liga Ti-6Al-7Nb. Os resultados, mostrados na Tabela 2, revelam um teor muito baixo de intersticiais, próximo ao grau ELI.

Tabela 2- Análise quantitativa de elementos intersticiais

Amostra	% O	% C	% N	% H
Pó de Ti (HDH)	0,0034	0,07	0,002	0,00204
Titânio (CP)	0,045	0,10	0,0048	0,0087
Ti-6Al-7Nb	0,046	0,09	0,0051	0,0082

5. CONCLUSÃO

1- É possível a obtenção de ligas de titânio, a menores custos, pela sinterização sob pressão dos pós elementares (prensagem uniaxial a quente). As amostras apresentaram baixa porosidade e microestrutura adequada.

2- A obtenção de pós de titânio pelo processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) mostrou ser uma técnica eficiente e abre uma nova perspectiva para a produção de componentes à base de titânio no país.

3- Os resultados indicam que a microestrutura tipo Widmanstätten é obtida em toda a extensão da amostra com o aumento da temperatura de prensagem e redução da taxa de aquecimento.

4- Amostras prensadas a 1500°C com pressão de 20MPa e taxa de aquecimento de 20°C/min apresentaram os melhores resultados. Temperaturas mais elevadas e/ou tempos maiores no patamar levam apenas ao crescimento de grão.

5- Os valores de dureza observados nas amostras estão dentro da faixa utilizada em peças fabricadas comercialmente por metalurgia do pó.

6- Os baixos teores de intersticiais nas amostras prensadas demonstram a eficiência do processo, principalmente pela baixa introdução de oxigênio no sistema, o que prejudicaria as propriedades mecânicas, principalmente a resistência à fadiga e a tenacidade à fratura.

REFERÊNCIAS

- Andersen, P.J., Alber, N.E. and Thellmann, E.L. P/M Titanium, 1980, Reduces aerospace componentes Costs, Precision Metals, n. 104.
- Arunachalan, V.S., 1982, Powder Metallurgy of Titanium, in Titanium and Titanium Alloys, Ed. William, J.C. and Belov, A.F., v. 3.
- Bobrová, E., 1994, Production and Properties of Titanium Powders using HDH-Method, Powder Metallurgy, v.2.
- Froes, F.H., 1998, Titanium and Other Light Metals, Journal of Metals, v.50, n.7.
- Henriques, V.A.R., Bellinati, C.E., Da Silva, C.R.M. e Neto, C.M., 1998, Obtenção de ligas Ti-Al-Nb por metalurgia do pó, Anais do 7º Congresso e exposição internacionais de tecnologia da mobilidade- SAE BRASIL 98, São Paulo- SP.
- Lograsso, B.K. & Koss, D.A., 1988, Densification of titanium powder during hot isostatic pressing, Metallurgical Transactions A, v.19A, n.8.
- Mallik, R.K., 1975, Progress in Powder Metallurgy, Ed. Smith, G.D., Metal Powder Industry Federation.
- Moody, N.R., Garrison, W.M., Smugersky, J.E. and Costa, J.E., 1993, The role of inclusion and pore content on the fracture toughness of powder-processed blended elemental titanium alloys, Metallurgical Transactions A, v. 24A, n.6.
- Rover, C.F.S., Guimarães, P.R. e Ferrante M., 1971, A redução do TiCl₄ pelo Mg na obtenção de esponja de Titânio na Usina Piloto do CTA, Metalurgia v.27, nº 158.
- Semlitsch, M.F, Weber, H., Streicher, R.M. and Shön, R., Biomaterials, 1992, vol. 13, n. 11.
- Zapata, W.C. Estado Atual da Metalurgia do Pó, 1987, Metalurgia-ABM, v.43, nº 361.

PRODUCTION OF TITANIUM ALLOYS BY POWDER METALLURGY

***Abstract.** The metallurgy of the titanium and its alloys have been developed along the last 50 years. Titanium is a very light metal with a very useful range of mechanical properties, exceptionally high corrosion resistance and can be used over a wide range of temperatures. Despite of their great potential, the high production cost of titanium based parts has limited their use to the aerospace and chemical industries. In the last years, new manufacturing techniques ("near-net shape") turned the market of this metal more competitive. This way, the production of titanium alloys by powder metallurgy, starting from the elementary or prealloyed powders, is a viable route due at the smaller costs, larger operational means and for allowing the production of parts with complex geometry and close to the final dimensions. This work has for objective the production and characterization of titanium alloys obtained by powder metallurgy and to determine which the influence of some process parameters (temperature, pressing, heating rate and chemical composition) in the final alloy microstructure, seeking their use in several applications, such as, in the aerospace parts and hip prostheses.*

Key words : Powder Metallurgy, Titanium alloys , Vacuum hot pressing .