

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE LIGAS Ti-Si-B

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Larissa Vieira Fernandes dos Santos (ETEP Faculdades, Bolsista PIBIC/CNPq)

larissa_vfs2@hotmail.com

Dr. Bruno Bacci Fernandes (LAP/INPE, Orientador)

brunobacci@yahoo.com.br

COLABORADORES

Dr. Rogério de Moraes Oliveira (LAP/INPE, Colaborador, rogerio@plasma.inpe.br)

Dr. Mário Ueda (LAP/INPE, Colaborador, ueda@plasma.inpe.br)

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos (UNESP, Colaborador, alfeu_ramos@hotmail.com)

Samantha de Fátima Magalhães Mariano (ETEP, Ex-Bolsista PIBIC/CNPq,
samantha@etep.edu.br)

M. C. Maxson Souza Vieira (LAP/INPE, Colaborador, maxson.vieira@plasma.inpe.br)

Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo (IAE/DCTA, Colaborador, frapi@iae.cta.br)

Guilherme Oliveira (ETEP, Ex-Bolsista PIBIC/CNPq, guilherme@etep.edu.br)

Julho de 2012

SUMÁRIO

CONTEÚDO

RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO	6
1.1. Objetivo.....	7
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	7
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
4. CONCLUSÕES	14
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	14

Lista de Figuras

Figura 1. Difractogramas das ligas tratadas e não tratadas por 3IPAT.....	10
Figura 2. Curvas de coeficiente de atrito versus revoluções para as amostras de Ti-Si-B não tratadas e tratadas.....	12
Figura 3. Foto de tratamento 3IPAT nas ligas de titânio.....	13
Figura 4. Imagem seccionada da prensa.....	13
Figura 5. Imagem explodida da prensa.....	13

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos materiais utilizados na prensa.....	9
Tabela 2 - Características da amostra.....	11
Tabela 3 - Taxa de desgaste para as amostras não tratadas e tratadas.....	11

1. INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas são amplamente utilizados na indústria aeroespacial e automotiva, em estruturas marítimas e equipamentos biomédicos. O alto custo de tais ligas restringe suas aplicações em algumas áreas. Assim, novos métodos vêm sendo investigados para reduzir os custos de produção destas ligas, por exemplo, a metalurgia do pó (MP). A MP é simples e economicamente viável quando comparada com outros processamentos convencionais, tais como a técnica de fusão a arco. Uma preocupação existente é a contaminação que pode ocorrer durante a moagem por incorporação de partículas a partir das ferramentas de moagem e do ar, o que geralmente aumenta a dureza e modifica a termodinâmica das fases.

A liga Ti-6Al-4V que é bastante utilizada há algum tempo tem uma temperatura máxima de trabalho de 500°C e pobres propriedades tribológicas. Várias ligas têm sido investigadas a fim de serem aplicadas em temperaturas mais altas, e dentre tais ligas estão as do sistema Ti-Si-B, que apresentam melhores propriedades de desgaste e temperaturas de trabalho superiores. Diferentes tecnologias de revestimento como a introdução de elementos de liga em revestimentos baseados em boretos de metais de transição têm sido estudadas para melhorar a resistência ao desgaste de ligas. O silício também diminui a rugosidade superficial e aumenta a resistência elétrica e dureza, enquanto o nitrogênio proporciona alta dureza. Filmes de Ti-B-N mostram um menor coeficiente de atrito e são mais resistentes a corrosão que o TiN.

A prensagem a quente é um processo de fabricação importante para metais e cerâmicas utilizadas em altas temperaturas. Pressão e calor são aplicados simultaneamente às amostras (em pó ou em formato prensado a frio) dentro de um molde de metal ou de cerâmica. A amostra pode ser aquecida diretamente com aquecimento por resistência ou por indução ou indiretamente por condução ou convecção. Quando comparada com o método convencional de sinterização, a prensagem a quente produz melhores propriedades mecânicas e microestruturas.

Os principais tipos de prensagem a quente são: Sinterização por faísca de plasma (SPS-Spark Plasma Sintering), prensagem uniaxial a quente e prensagem a quente por indução. Esta última será detalhada neste trabalho de pesquisa.

De maneira geral os benefícios da prensagem a quente com aquecimento por indução que justificam sua utilização são: (i) elevadas densidades de potência e aquecimento rápido; (ii) preciso controle da temperatura; (iii) possibilidade de aquecer regiões específicas; (iv) isolamento da bobina de aquecimento indutivo do sistema de vácuo ou da atmosfera inerte; e (v) aquecimento

por indução é um processo de aquecimento não-contato, o que garante uma menor contaminação do material.

1.1. Objetivo

A continuação deste trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química de ligas de Ti-Si-B obtidas a partir de pó que ainda não tinham sido implantadas com nitrogênio. Pretendemos criar a possibilidade de eliminação da fusão a arco para a produção de ligas Ti-Si-B.

A finalidade da implantação de íons de nitrogênio na superfície destes materiais é de melhorar suas propriedades físico-químicas e estudar outras possibilidades desta técnica.

A elaboração de uma patente e a apresentação dos resultados em congressos e revistas internacionais são outros objetivos da continuação deste trabalho.

O início do projeto de uma prensa a quente com aquecimento por indução foi adicionados às metas desta pesquisa, para tornar o INPE independente na produção de ligas de titânio, e numa próxima etapa de qualquer tipo de material.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos de confecção das ligas de titânio silício e boro, e da melhoria superficial por 3IP já foram descritos nos relatórios anteriores, bem como as técnicas utilizadas para caracterização desses materiais. Foi alterado o tempo de moagem de 1 hora para 10 horas, além disso, a técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi substituída pela perfilometria ótica para a medição de rugosidade.

Entretanto, os resultados destas novas ligas serão apresentados em relatórios subsequentes. O que será apresentado aqui é a análise das ligas produzidas a partir de pós que foram moídos por 1 hora e o início do projeto de construção de uma prensa a quente.

Para a construção da prensa, os materiais utilizados foram escolhidos conforme suas características destacadas e conforme a disponibilidade do INPE.

- Para compor a carcaça da prensa, o material escolhido foi o cobre por ser caracterizado como um bom condutor elétrico, bom condutor térmico, resistente à corrosão, facilmente soldável e dúctil.

- Um tubo de alumina foi um dos materiais selecionados para ser utilizado como isolante térmico na construção da prensa, que é um excelente isolante térmico e elétrico, apesar de possuir

uma condutividade térmica relativamente alta ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) para um material cerâmico. Além disso, é altamente resistente à abrasão e erosão em alta temperatura, quimicamente inerte e com excelente resistência a choques térmicos. No artigo utilizado como referência para a construção da prensa, o material utilizado foi a mulita, entretanto um dos objetivos é a redução dos custos, sendo assim o material escolhido foi a alumina já existente no INPE.

- A lã de vidro é um componente fabricado a partir de sílica e sódio, aglomerados por resinas sintéticas, foi escolhido para também ser utilizado como isolante térmico devido suas excelentes propriedades (leve e fácil de manusear e de cortar). Este material também é incombustível, o que evita a propagação das chamas e o risco de incêndio e não ataca as superfícies com as quais estão em contato. A proliferação de fungos ou bactérias não são favorecidas pelo uso da lã de vidro que não sofre deterioração, apodrecimento e sua capacidade isolante não diminui com o passar do tempo.

- A matriz será de grafite por ser um material que resiste a altas temperaturas e tem boa usinabilidade.

- O aço 1020 utilizado para compor o punção é caracterizado por uma combinação de boa resistência, ductilidade elevada e boa usinabilidade.

O método utilizado para o aquecimento da prensa será por indução, processo que é usado para tratar metais ou outros materiais condutores. O calor é gerado no interior da peça de trabalho pela circulação de correntes elétricas. Uma fonte de energia elétrica de alta frequência é usada para conduzir uma elevada corrente alternada através de uma bobina, conhecida como bobina de trabalho. A passagem da corrente através da bobina gera um campo magnético muito intenso, rápido e variável no seu interior. A peça de trabalho a ser aquecida é colocada dentro deste campo magnético que induz um fluxo de corrente na peça condutora. O arranjo da bobina e da peça de trabalho pode ser pensado como um transformador elétrico. A bobina de trabalho é como o primário em que a energia elétrica é alimentada, e a peça de trabalho é como uma única volta secundária que é o curto-circuito. Isto faz com que as altas correntes fluam através da peça de trabalho. Estas são conhecidas como correntes de Foucault.

Em adição a isto, a alta frequência utilizada em aplicações de aquecimento por indução dá origem a um fenômeno chamado efeito pele (casca) que obriga a corrente alternada a fluir em uma camada fina em direção à superfície da peça de trabalho. O efeito pele aumenta a resistência efetiva do metal para a passagem da corrente de grandes dimensões. Por isso, aumenta grandemente o efeito de aquecimento causado pela corrente induzida na peça de trabalho.

Tabela 1 – Propriedades dos materiais utilizados na prensa.

Propriedades\Materiais	Grafite	Alumina	Aço 1020	Cobre
Calor Específico	710	770 [(J/Kg.K)]	486 [J/(kg.K)]	390 [J/(kg.K)]
Coefficiente de Expansão Térmica	0,71 [10 ⁻⁵ (1/°C)]	7,9 . (10 ⁻⁶) 1/°C	11,9 [10 ⁻⁶ (1/°C)]	16,5 [10 ⁻⁶ (1/°C)]
Condutividade Térmica	129 W/(m°C)	33 (W/m.K)	51,9 (W/m.K)	389.6 (W/m*K)
Densidade	2,25 g/cm ³ .	3,98 g/cm ³	7,872 (1000.kg/m ³)	8,94 (g/cm ³)
Módulo de Elasticidade	8-15 Gpa	380 Gpa	209 Gpa	12000 (kg/mm ²)
Ponto de Ebulição	4027°C	2980 °C		2595 °C
Ponto de Fusão	3527 °C	2050°C	1500 °C	1083 °C
Resistência a Compressão	20-200 Mpa	3 Gpa		
Resistividade Elétrica	≈ 1000 [10 ⁻⁸ Ω m]	> 10 ¹⁴ ohm cm	1,59 . (10 ⁻⁷) m.Ω	1.59 * 10 ⁻⁷ Ohm*m

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das misturas de pó sem moagem apresentam picos intensos de Ti, Si e B, diferente das misturas moídas (estes resultados não são mostrados aqui). Os pós que foram moídos após apenas 1 hora de processamento não apresentam picos de B e os picos de Si quase desapareceram, com exceção da mistura Ti-16Si-4B em que os picos de Si e B desapareceram. É importante notar que os picos de Ti tiveram suas intensidades reduzidas e suas larguras aumentadas após este período para todas as misturas.

Análises anteriores de MEV dos pós moídos mostraram partículas com tamanhos muito grosseiros (até 1 mm) e morfologias irregulares. No entanto, a composição Ti-7,5Si-22,5B após moagem úmida apresentaram partículas com tamanhos menores do que 200 µm e em forma de floco.

Os difratogramas de raios X da região principal dos pós de Ti-Si-B sinterizados são apresentados na Figura 1. Verificou-se que todos os materiais (amostras tratadas e não tratadas) são compostos basicamente por cinco fases: titânio alfa, Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃, TiB e Ti₃Si. Para as composições de Ti-18Si-6B, a intensidade de pico de Ti aumentou ligeiramente após a sinterização sem o auxílio de compressão. No entanto, a intensidade da Ti₃Si foi reduzida, o que sugere a dissolução desta fase em novas fases. Essa mudança é consequência da temperatura de sinterização (1200°C), que é acima da temperatura de estabilidade do Ti₃Si. A liga Ti-16Si-4B apresentou praticamente as fases desejadas, mas Ti₃Si e TiB são encontrados devido contaminação e temperatura um pouco menor pelo processamento de prensagem a quente (1030°C). A formação de TiB no Ti-7,5Si-22,5B também foi prejudicada, provavelmente pelas mesmas razões

anteriormente expostas, além do curto tempo de moagem. Os difratogramas mostram um pico perto do pico principal de titânio para amostras tratadas, provavelmente devido à presença de uma camada rica em nitrogênio. A espectroscopia de elétrons Auger deverá ser realizada, como uma extensão deste trabalho, a fim de reforçar tal afirmação.

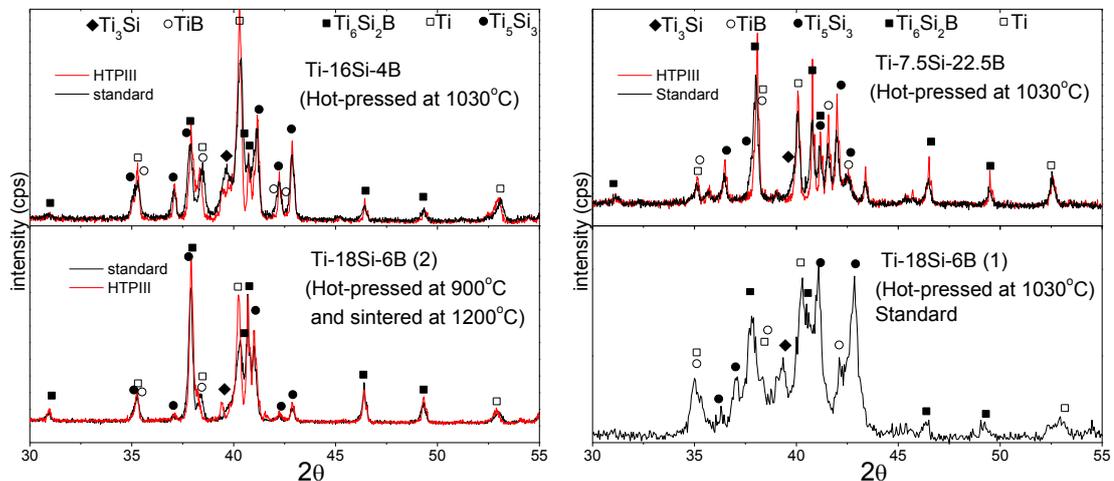


Figura 1. Difratogramas das ligas tratadas e não tratadas por 3IP de alta temperatura (3IPAT).

A topografia da superfície das amostras não tratadas e tratadas foi identificada pela técnica de perfilometria ótica. Os perfis de superfície das ligas Ti-18Si-6B e Ti-16Si-4B são semelhantes, sendo ambas as ligas mais heterogêneas e com uma rugosidade de superfície relativa elevada (acima de 100 nm). No entanto, a liga de Ti-7,5Si-22,5B mostra maior homogeneidade e rugosidade inferior (abaixo de 60 nm) quando comparada com as outras composições. Após 3IPAT, a rugosidade das ligas ricas em silício é aumentada para mais de 150 nm e a liga Ti-7,5Si-22,5B não apresenta alteração sobre esta característica.

A micrografia de MEV revela que a fase mais brilhante é a Ti_{SS} e é, obviamente, localizada nas regiões de grãos provenientes de áreas externas das partículas. Essa fase contém cerca de 7% de ferro, 1% de silício, 2% de níquel e 1% de cromo (% at.). A análise de EDS também indicou que o Ti alfa e a fase TiB dissolvem cerca de 2% (% at.) de silício. A fase mostrada na cor cinza escuro corresponde às fases intermetálicas Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , que têm uma ligeira diferença de peso atômico tornando difícil a sua identificação.

Nitrogênio foi detectado por EDS nas fases Ti alfa e Ti_{SS} , porém as fases intermetálicas não apresentam tal elemento em grande quantidade. Estas novas fases podem também ser observadas com as medições de MFA que mostram protuberâncias na superfície com morfologias semelhantes.

As imagens de MEV e medições de densidade (Tabela 3) revelaram que foram obtidas ligas muito densas com tamanho de grão de no máximo 60 nm. A densidade da liga Ti-18Si-6B (2) era de 3,6 g/cm³ antes da sinterização que também gerou crescimento de grão. Poderia ser inferida a ocorrência de uma densificação completa de tais ligas, mas com a contaminação por átomos pesados (ferro, níquel e cromo) e a presença de poros observados por análise de microscopia, não podemos afirmar este fato.

Tabela 2 - Características da amostra.

Composição da Amostra	Densidade Medida (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)
Ti-18Si-6B(1)		4.4
Ti-18Si-6B(2)	4.3	4.4
Ti-7.5Si-22.5B	4.4	4.5
Ti-16Si-4B	4.3	4.4

A Figura 2 mostra as curvas dos coeficientes de atrito para todas as ligas estudadas de Ti-Si-B, que apresentam diminuição significativa nos seus valores após o tratamento de 3IPAT. A liga Ti-16Si-4B não tratada mostrou um aumento no coeficiente de atrito de 1,5 vezes em comparação com a liga de Ti-6Al-4V padrão [24]. No entanto, após 3IPAT, o coeficiente e as taxas de desgaste foram significativamente reduzidos. Além disso, a liga de Ti-18Si-6B(2) mostra uma redução elevada na taxa de desgaste e no coeficiente de atrito após o tratamento em comparação com a amostra não tratada.

Tabela 3 - Taxa de desgaste para as amostras não tratadas e tratadas.

Composição da Amostra	Taxa de Desgaste – Não tratada (mm ³ /N.m)	Taxa de Desgaste – Tratada (mm ³ / N.m)
Ti-18Si-6B(1)	0.10	0.03
Ti-18Si-6B(2)	0.11	0.02
Ti-7.5Si-22.5B	0.03	0.02
Ti-16Si-4B	0.08	0.02

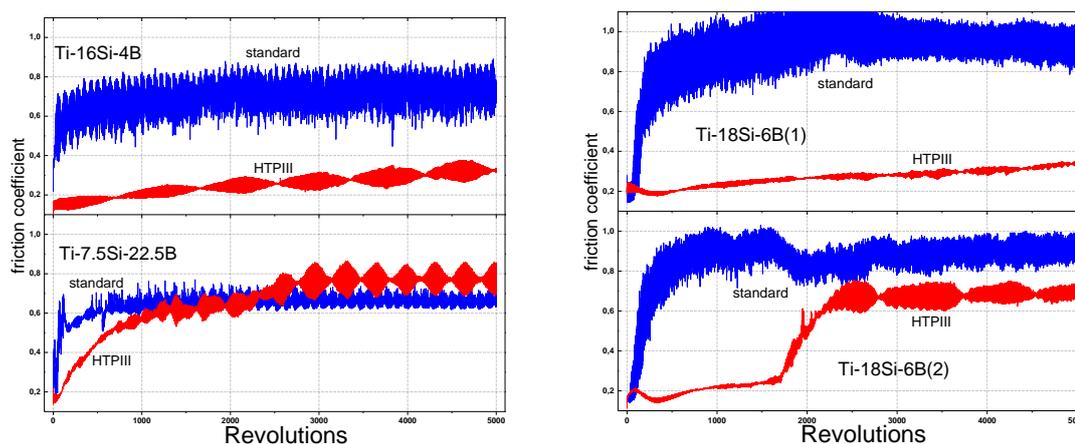


Figura 2. Curvas de coeficiente de atrito versus revoluções para as amostras Ti-Si-B não tratadas e tratadas.

As ligas ricas em silício apresentaram mecanismos de desgaste semelhantes as liga de Ti-16Si-4B [30]. Estas ligas apresentam trilhas com desgaste menos adesivo e abrasivo, quando comparadas com as amostras ricas em silício previamente relatadas [30]. Isto pode ser causado pelo maior teor de TiB na sua microestrutura.

Após o tratamento das superfícies por 3IPAT, as trilhas resultantes são significativamente reduzidas, e apenas desgaste abrasivo é observado por MEV operacional no modo de elétrons secundários

A Figura 3 mostra uma fotografia das amostras sendo tratadas por 3IPAT de nitrogênio. A cor roxa brilhante emitida pelo plasma é característica de um plasma de nitrogênio em que as amostras são imersas. A configuração experimental permite que toda a superfície das amostras esteja imersa no plasma de modo a que a implantação iônica 3D pode ser realizada. Uma limitação imposta pela configuração do processo presente é a dependência em frente à temperatura final alcançada pelas amostras de acordo com o seu tamanho. De fato, quanto mais maciça as amostras são mais elevada é corrente de elétrons conduzida pela fonte de elétrons. Um melhoramento do sistema de aquecimento deve ser realizado a fim de superar tal restrição substituindo o emissor termiônico de elétrons por um tipo de cátodo oco. Esta modificação permitiria o tratamento de substratos muito mais maciços, em vez de apenas pequenas amostras. No entanto, o sistema permite definir uma temperatura da amostra muito estável.

Geralmente, camadas muito espessas e modificadas são obtidas, devido ao aumento de difusão íons em direção à maior parte do material, o que é facilitado pela influência da temperatura elevada.

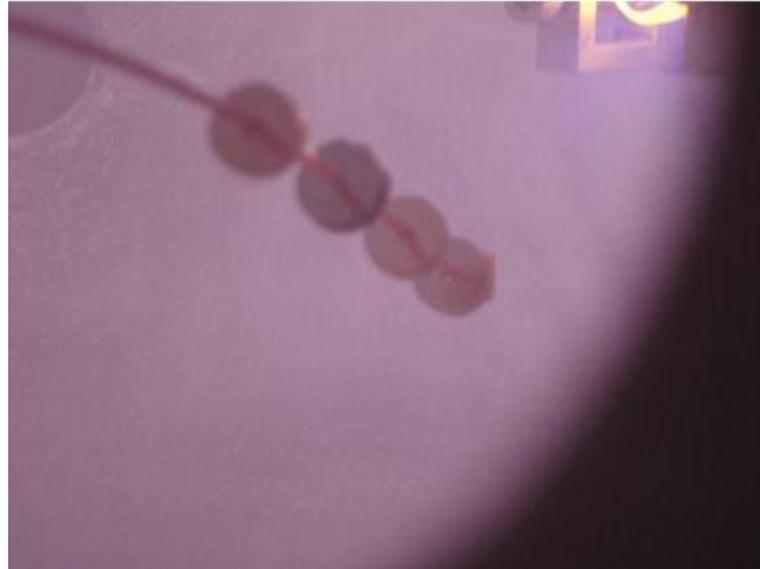


Figura 3. Foto de tratamento 3IPAT nas ligas de titânio.

O desenvolvimento inicial do projeto para a prensa foi desenhado através do *software* de CAD, *SolidWorks*, representado nas figuras 4 e 5. Primeiramente cada peça da prensa (punção, matriz, tubo, etc.) é desenvolvida, e as imagens das peças individuais não estão mostradas neste relatório. Após terminadas, através da função montagem, é iniciada a construção da prensa no *software*.

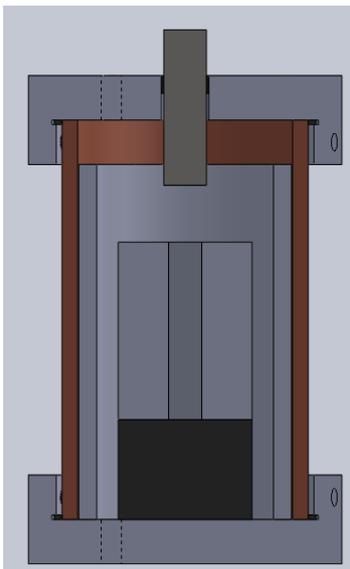


Figura 4. Imagem seccionada da prensa.

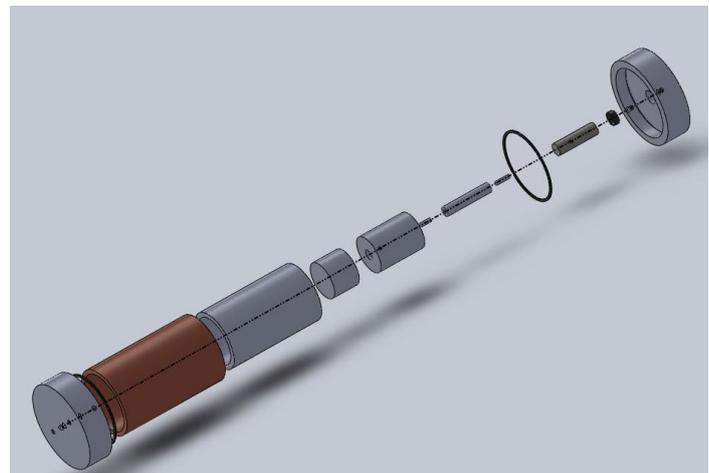


Figura 5. Imagem explodida da prensa.

4. CONCLUSÕES

Ligas Ti-Si-B produzidas por metalurgia do pó foram tratadas por implantação iônica em alta temperatura com uma nova configuração experimental que permite aquecimento auxiliar das amostras simultaneamente ao bombardeamento por íons de nitrogênio. O processo foi eficaz para melhorar significativamente as propriedades tribológicas de todas as amostras tratadas, pois ocorreu a redução dos seus coeficientes de atrito e de suas taxas de desgaste.

Apesar das análises de DRX revelarem a presença de Ti alfa, Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 , TiB, Ti_3Si e as fases de TiN, é necessária uma caracterização mais detalhada por DRX de incidência rasante e espectroscopia por elétrons Auger para verificar as diferentes fases formadas a partir da superfície. Os resultados de perfilometria óptica indicaram uma mudança na rugosidade das amostras devido à formação de filmes ricos em nitrogênio.

Entre as amostras sem tratamento, a composição Ti-7,5Si-22,5B apresentou as menores taxas de desgaste. No entanto, após implantação iônica, todas as ligas apresentaram redução semelhante nas taxas de desgaste, apesar das diferenças nos coeficientes de atrito, que devem ser avaliados com maior cuidado em trabalhos posteriores.

Após alguns estudos e testes, deverão ser realizadas algumas mudanças no projeto da prensa, como por exemplo, a implantação de mais um o'ring de borracha entre o punção e a tampa e a construção de uma tubulação de resfriamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHIAVERINI, V. Metalurgia do pó: técnica e produtos. 4ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

FERNANDES, B. B.; RAMOS, A. S.; NETO, C. M.; MELO, F. C. L.; FERNANDES, P. B.. Estudo das Ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B Confeccionadas por Moagem de Alta Energia e Prensagem a Quente. In: 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2007, Vitória, ES: 8p.

FERNANDES, B. B. Avaliação de propriedades físico-químicas de ligas Ti-Si-B produzidas por metalurgia do pó. 2010. 180f. Tese de Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Área

de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

MINEIRO, S. L. Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. 2007. 196 p. (INPE – 15156-TDI/1288). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: < <http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.32>> Acesso em: 06 de Agosto de 2010.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C.: Titanium: engineering materials and process (Spring, USA 2007).

LIU, Y.; CHEN, L. F.; TANG, H. P.; LIU, C. T.; LIU, B.; HANG, B. Y.: Mater. Sci. Eng. A Vol. 418 (2006), p. 25-35.

ANGELO, P. C.; SUBRAMANIAN, R.: Powder Metallurgy: science, technology and applications (PHI Learning Pvt. Ltd., India, 2008).

FERNANDES, B. B.; UEDA, M.; MELLO, C. B.; FERNANDES, P. B.; REUTHER, H.; RAMOS, A. S.: Intermetallics Vol. 19 (2011), p. 693-697.

G. LÜTJERING, J. C. WILLIAMS. Titanium: engineering materials and process, 2nd ed., Spring, NY, 2007, p.442.

F. H. FROES and D. EYLON. Int. Mater. Reviews 35 (1990).

G-99 Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus in ASTM Standards, 2000.

R.SESHADRI, B.DWARAKANATH RAO, V.NARAYANASWAMY and L.RANGARAJ. Advances in High Pressure Science & Technology (1991) sign p 392-399

FERNANDES, C.R., Obtenção de Ti6Al4V de grau médico no estado semi-sólido através de indução eletromagnética. 2009. Dissertação apresentada ao curso de pós graduação em tecnologia em saúde – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba