

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Ligações no estado sólido de γ -TiAl

Liliana Isabel da Silva Duarte

Licenciada em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos
requisitos do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Dissertação realizada sob supervisão de

Professora Doutora Filomena Viana

do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Dezembro de 2005

*"O que sabemos é uma gota, o
que ignoramos é um oceano."*

Isaac Newton

Ao Fernando, e aos meus pais.

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento à *Prof. Dr.ª Maria Filomena Viana*, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEMM/FEUP), pela sua dedicação, acompanhamento e orientação neste trabalho. Muito obrigada pelas suas sugestões, sempre muito pertinentes, e pela sua amizade, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço igualmente a colaboração do *Prof. Dr. Manuel Fernando Vieira*, do DEMM/FEUP. As suas críticas construtivas e a sua amizade ao longo destes anos foram um pilar importante para o desenvolvimento do meu trabalho.

Gostaria de agradecer a colaboração prestada na elaboração deste trabalho:

- *ao Grupo de Materiais Metálicos e ao DEMM/FEUP*, por me acolherem, apoiarem e disponibilizarem os equipamentos necessários;
- à *Prof. Dr.ª Maria Teresa Vieira*, do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, por facilitar o acesso às infra-estruturas dos laboratórios do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies. À *Dr.ª Ana Sofia Ramos* e à *Eng.ª Rosa Calinas*, pelo apoio prestado na realização dos mais diversos ensaios nomeadamente na realização dos revestimentos;
- *ao Instituto de Materiais do Centro de Investigação - GKSS em Hamburgo*, nomeadamente ao *Dr. Mustafa Koçak* pela maneira como me recebeu disponibilizando os equipamentos do laboratório e prestando sempre apoio. Agradeço também, pelo apoio prestado, a todas as pessoas do laboratório.
- à *FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia* e *FEDER* pelo financiamento atribuído ao Projecto BPD/677/2001.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente me ajudaram na realização deste trabalho e em especial a dois grandes amigos, Marta Mendes e Nuno Lourenço, pelo apoio e pela cumplicidade, tanto nos bons como nos maus momentos.

Por fim, agradeço à minha família pelo apoio sempre presente, principalmente ao meu marido, pela sua compreensão.

A todos, muito obrigada!

Índice

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO.....	iii
1 - Revisão bibliográfica.....	1
1.1 Intermetálicos TiAl.....	1
1.2 Características estruturais das ligas à base de TiAl.....	7
1.2.1 Fase γ -TiAl.....	7
1.2.2 Fase α_2 -Ti ₃ Al.....	8
1.3 Ligas à base de γ -TiAl.....	9
1.3.1 Influência de elementos de liga.....	9
1.3.2 Composições químicas mais usuais.....	12
1.3.3 Microestrutura das ligas γ -TiAl.....	13
1.3.4 Aplicações das ligas γ -TiAl.....	17
1.4 Processos de ligação para as ligas intermetálicas γ -TiAl.....	19
1.4.1 Processos de ligação por difusão.....	20
1.4.1.1 Ligação por difusão no estado sólido.....	22
1.4.1.2 Ligações por difusão no estado sólido para as ligas γ -TiAl.....	28
2 - Materiais e Técnicas experimentais.....	37
2.1 Materiais.....	37
2.2 Produção dos revestimentos.....	38
2.3 Processamento das ligações por difusão.....	41
2.4 Caracterização microestrutural das ligações.....	43
2.4.1 Microscopia electrónica.....	44
2.4.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento.....	47
2.4.1.2 Microscopia Electrónica de Transmissão.....	48
2.5 Caracterização mecânica das interfaces.....	50

3 - Apresentação dos Resultados.....	53
3.1 Caracterização microestrutural.....	53
3.2 Caracterização mecânica.....	71
4 - Discussão dos Resultados.....	75
5 - Conclusões.....	85
6 - Perspectivas para Trabalhos Futuros.....	87
Referências bibliográficas.....	93

Resumo

O presente estudo incidiu no desenvolvimento de uma metodologia para o processamento de ligações por difusão no estado sólido de ligas γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb, utilizando camadas nanométricas alternadas de titânio e alumínio como intercamada. O principal objectivo deste trabalho é produzir uniões por difusão no estado sólido a baixas temperaturas, usufruindo da elevada reactividade superficial e difusividade das multicamadas, depositadas por pulverização catódica magnetron nas superfícies a ligar.

As ligações foram processadas a temperaturas entre 600 e 1000°C, com um tempo de estágio de 60 minutos, sob uma pressão de 50MPa e vácuo de 10⁴mbar. Foram testados revestimentos monocamada, bicamada e multicamada com períodos de 390, 20 e 4nm.

As ligações foram caracterizadas do ponto de vista microestrutural por microscopia óptica, microscopias electrónica de varrimento e de transmissão. A composição química foi analisada por espectroscopia de dispersão de energias de raios-X tanto em microscopia electrónica de varrimento como de transmissão. A difracção electrónica também foi utilizada na identificação das fases presentes na interface. A caracterização mecânica foi efectuada por ensaios de ultramicr dureza, em ligações de amostras revestidas com multicamadas de 4nm.

As ligações obtidas com recurso a monocamadas, bicamadas e multicamadas com período de 390nm, processadas a 600°C, fissuram durante o arrefecimento, traduzindo a inadequação destes revestimentos.

Para as amostras revestidas com multicamadas com período de 20 e 4nm, a utilização de uma camada espessa de titânio, nas superfícies em contacto durante a ligação, revelou-se essencial para promover a união às temperaturas de 600 a 800°C. Os resultados obtidos a 600°C são, mesmo assim, inconsistentes e altamente dependentes das condições experimentais.

As ligações a 900 e 1000°C apresentam uma intercamada de grãos nanocristalinos que assegura a ligação entre as duas partes de TiAl. Os grãos destas intercamadas são essencialmente de γ -TiAl apesar de terem sido também detectados grãos de α_2 -Ti₃Al.

Os resultados indicam que estas multicamadas são “ligas de adição” com um elevado potencial de aplicação na ligação por difusão no estado sólido dos aluminetos de titânio a baixa temperatura.

Abstract

This study describes joining experiments on γ -TiAl alloys, Ti-47Al-2Cr-2Nb, by solid-state diffusion bonding using alternating nanometric layers of titanium and aluminium as filler material. Taking advantage of the improved diffusivity of these nanometric layers the production of bonds using lower temperatures is evaluated.

Joining was processed at temperatures ranging from 600 to 1000°C, for 60 minutes, under 50MPa and a vacuum better than 10^{-4} mbar. The filler material was deposited by D.C. magnetron sputtering on the matching surfaces of γ -TiAl samples. Thin films monolayer, bilayer and multilayers with 390, 20 and 4nm periods were tested.

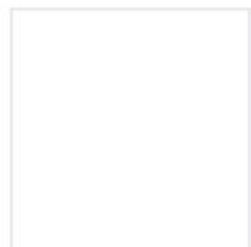
Microstructural characterization of the interfaces was performed by optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy. Chemical compositions were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy in the scanning and transmission electron microscopes. Electron diffraction experiments were used to identify the phases at the interface. Ultramicrohardness test were performed at interface to evaluate the mechanical characteristics.

Joints of samples with the monolayer, bilayer or multilayer with 390nm period, fracture on cooling from joining temperature when processed at 600°C. For samples with multilayers of 20 or 4nm, a thick titanium layer at the two matching surfaces is essential to promote bonding at 600 and 800°C. At 600°C results are inconsistent and highly dependent on experimental conditions.

Experiments at 900 and 1000°C produce joints with an interlayer of nanocrystalline grains that assures the bonding. The interlayer nanocrystalline grains are essentially γ -TiAl even if some α_2 -Ti₃Al grains were identified.

The results indicate that these nanometric layers are promising filler alloys for solid-state diffusion bonding of titanium aluminides at low temperatures.

Motivação para o estudo



Motivação para o estudo

Para que o desenvolvimento de novos materiais estruturais, como os intermetálicos TiAl, se efectue de uma forma efectiva é necessário o desenvolvimento de técnicas de processamento apropriadas para cada tipo de aplicação. Sendo o factor custo muito importante para a comercialização de um produto, interessa o desenvolvimento de técnicas de processamento de baixo custo que facilitem a inserção dos novos materiais no mercado.

As ligas à base do composto intermetálico γ -TiAl são bastante apelativas para as indústrias aeronáutica, aeroespacial e automóvel porque apresentam um conjunto de propriedades, como baixa densidade e níveis elevados de resistência mecânica específica a alta temperatura, competitivo quando comparado com o de materiais estruturais tradicionalmente utilizados. O desenvolvimento de técnicas de ligação adequadas é uma das etapas essenciais para que o mercado considere as ligas γ -TiAl como materiais prontos a serem utilizados industrialmente.

O trabalho apresentado nesta dissertação insere-se num projecto que visa o estudo e desenvolvimento de processos de união entre ligas à base do composto intermetálico γ -TiAl. O projecto envolve grupos de investigadores do GMM/IMAT (Grupo de Materiais Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP), no qual me insiro, do ICEMS-Coimbra (Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra) e do CIICS (Centro de Investigação em Interfaces e Comportamento de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho). O grupo da Universidade do Minho centra a sua actividade no estudo de processos de ligação por brasagem/difusão e o grupo de ICEMS-Coimbra e o GMM/IMAT na ligação por difusão no estado sólido, mediante a utilização de uma intercamada, constituída por camadas nanométricas alternadamente constituídas por titânio e por alumínio, depositadas sobre a liga γ -TiAl por deposição catódica magnetron.

A possibilidade de ligar TiAl por difusão no estado sólido, utilizando altas temperaturas e pressões de processamento, está comprovada na bibliografia. A utilização desta multicamada é uma metodologia prometedora para obter ligações no estado sólido: a elevada reactividade superficial e difusividade das multicamadas permite associar às vantagens das ligações por difusão o processamento em condições menos exigentes (baixas temperaturas e pressões e, ainda, tempos curtos).

Os principais objectivos do trabalho proposto são (i) a obtenção de ligações sãs entre ligas à base de γ -TiAl, (ii) a avaliação da influência das características da multicamada, tais como número e espessura das camadas nanométricas de titânio e alumínio, na qualidade da ligação, (iii) o estudo da influência da temperatura de processamento nas características microestruturais das interfaces e nas propriedades mecânicas das ligações e, finalmente, (iv) contribuir para o desenvolvimento de um processo de ligação inovador entre componentes de TiAl, utilizando baixas pressões e/ou temperaturas de processamento, sendo capaz de aumentar o campo de aplicações industriais dos intermetálicos à base de titânio e alumínio.

1-Revisão bibliográfica



1- Revisão Bibliográfica

1.1 Intermetálicos TiAl

Os compostos intermetálicos, compostos ordenados entre dois ou mais metais, tem sido objecto de uma intensa investigação desde os finais da década de 80. Estes intermetálicos possuem um conjunto de propriedades, altos pontos de fusão, baixas densidades e elevadas resistências a altas temperaturas, que os tornam “materiais avançados” para aplicações a temperaturas elevadas [1]. Dos compostos intermetálicos podemos destacar os aluminetos (TiAl, NiAl e FeAl) como as ligas que foram objecto de I&D mais intenso e que, conseqüentemente, atingiram um grau de maturidade que lhes permite começar a competir em determinadas aplicações com os materiais tradicionais.

As ligas à base de TiAl, sobre as quais faremos uma breve revisão, tornaram-se particularmente interessantes porque podem substituir materiais ditos tradicionais nas aplicações de engenharia em que uma redução substancial do peso dos componentes é determinante [1]. O desenvolvimento dos aluminetos de titânio tem sido orientado para aplicações nas indústrias aeronáutica, aeroespacial e automóvel.

As ligas à base do alumineto de titânio TiAl, para além de possuírem uma baixa densidade ($3,7 - 4,0 \text{ g.cm}^{-3}$), conservam ainda a sua resistência mecânica assim como a resistência à oxidação, corrosão e à fluência a temperaturas elevadas; este tipo de propriedades torna-as cobiçáveis para desempenhos a temperatura de trabalho da ordem dos 800°C [2-5].

Para as situações onde se requer uma selecção de materiais para aplicações estruturais, especialmente no caso de materiais ditos “novos”, deveremos avaliar associadamente diferentes critérios, tais como a relação das propriedades físicas com as propriedades mecânicas dos materiais.

Na figura I.1 estão apresentados dois exemplos de critérios associados para algumas ligas estruturais: módulo de Young vs densidade e módulo de Young vs resistência.

Quando analisamos na figura I.1(b) a relação entre o módulo de Young e a resistência mecânica à temperatura ambiente, podemos afirmar que a posição das ligas intermetálicas TiAl são comparáveis às dos aços, às ligas de titânio e às ligas de níquel [2]. No entanto, examinando o gráfico apresentado na figura I.1(a), do módulo de Young vs densidade, podemos verificar que alguns dos intermetálicos, incluindo as ligas de TiAl, tendem a exibir uma combinação de propriedades intermédias entre as ligas estruturais e os cerâmicos estruturais [2].

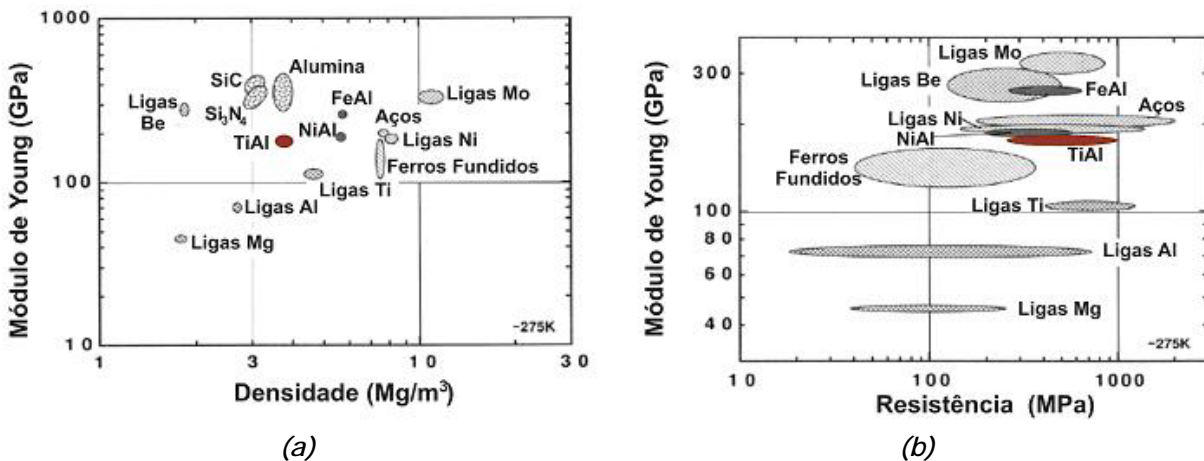


Figura I.1 - Comparação, à temperatura ambiente, do módulo de Young com (a) densidade e (b) resistência, para vários metais estruturais e intermetálicos [2].

Na óptica das propriedades mecânicas, os intermetálicos exibem tipicamente valores que são menores ou iguais aos das ligas de titânio e ligas de níquel, figura I.2(a). As propriedades dos intermetálicos só se revelam interessantes, relativamente a outros metais estruturais, quando a densidade do material é considerada.

Quando comparamos o módulo específico com a resistência mecânica específica podemos verificar que os aluminetos igualam ou excedem todas as ligas estruturais com a única exceção das ligas à base de berílio, ver figura I.2(b).

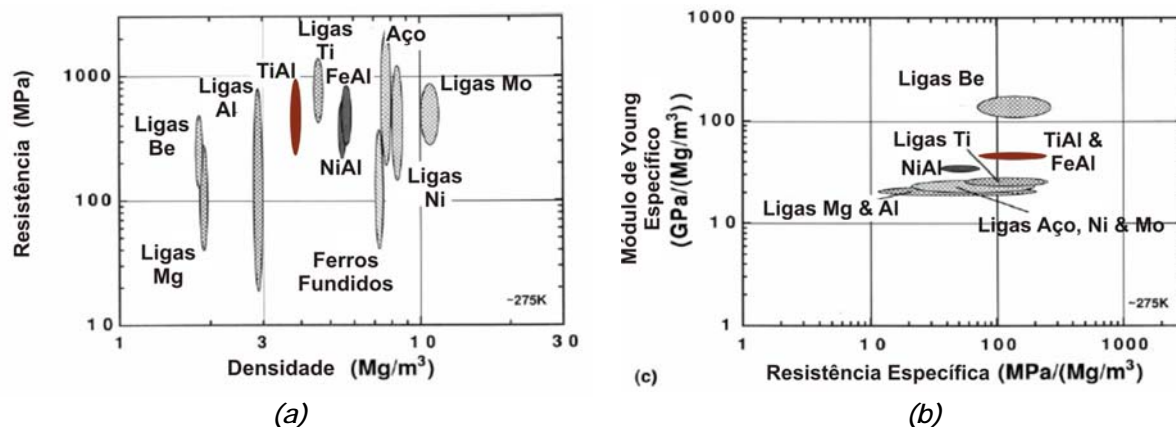


Figura 1.2 - Comparação, à temperatura ambiente, (a) da resistência mecânica com a densidade e (b) módulo de Young específico em função da resistência mecânica específica, para vários metais estruturais e intermetálicos [2].

O efeito da temperatura no módulo de Young específico de materiais para aplicações a temperaturas elevadas pode ser observado na figura 1.3(a). O desempenho dos intermetálicos é superior ao de outros materiais estruturais. Por exemplo, o módulo de Young específico para as ligas γ -TiAl é de cerca de 50 a 70% superior aos das ligas de titânio e mantêm esses níveis de rigidez para toda a gama de temperaturas. Este tipo de comportamento ilustra bem as oportunidades de aplicação dos aluminetos de titânio [2].

A resistência mecânica específica das ligas γ -TiAl excede os valores das superligas de níquel e até mesmo das ligas de titânio, para temperaturas maiores que 227°C (500°K), como é mostrado pela figura 1.3(b) [2].

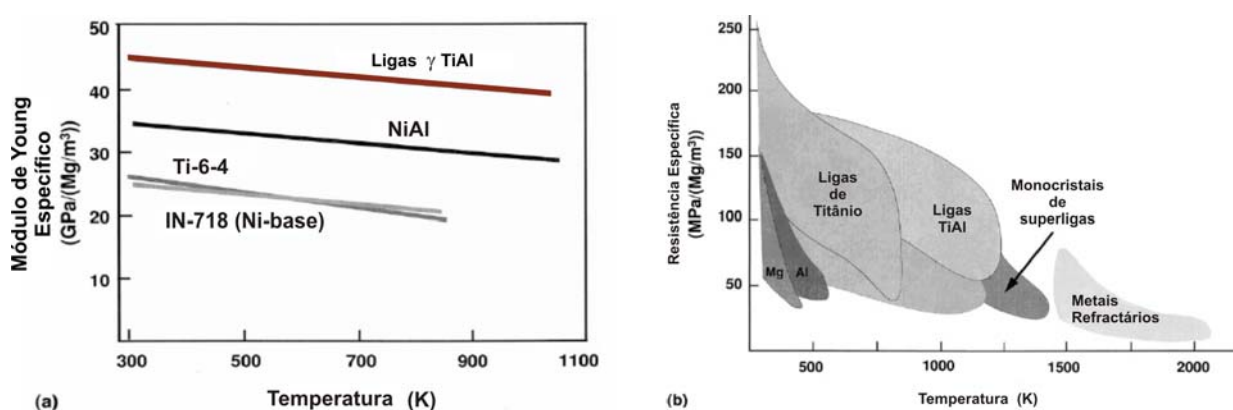


Figura 1.3 - (a) Módulo de Young específico em função da temperatura para as ligas de γ -TiAl e de outros materiais estruturais e (b) resistência mecânica em função da temperatura [2].

Na tabela 1 apresenta-se um resumo das principais propriedades das ligas à base de TiAl, das ligas de titânio e das superligas de níquel. Como podemos ver as ligas à base de TiAl representam um compromisso interessante entre as ligas clássicas à base de titânio e as superligas à base de níquel [1].

Tabela 1.1 - Propriedades das ligas convencionais de titânio, aluminetos de titânio e das superligas de níquel. [1, 6, 7]

Propriedades	Ligas à base de Titânio	Ligas α_2 (Ti ₃ Al)	Ligas γ (TiAl)	Ligas (TiAl ₃)	Superligas de Níquel
Estrutura cristalina	HC/CCC	DO ₁₉	L1 ₀	DO ₂₂	CFC/L1 ₂
Massa Volumica (g.cm ⁻³)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	3,4	8,3
Módulo de Young à temperatura ambiente (GPa)	96-117	100-145	160-176	-	206
Tensão convencional de proporç. 0,2% à temperatura ambiente (MPa)	380-1150	700-990	400-650	-	800-1200
Resistência à tracção à temperatura ambiente (MPa)	480-1200	800-1140	450-800	-	1250-1450
Extensão após rotura à temperatura ambiente (%)	10-20	2-5	1-4	-	3-5
Extensão após rotura a alta temperatura (%)	12-50	10-20	10-60	-	10-20
Dureza Vickers	100-280	180-350	180-450	465-760	-
Temperatura limite de fluência (°C)	600	760	1000	-	800-1090
Temperatura limite de oxidação (°C)	600	650	900	1000	1090
Condutividade térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-	7	22	-	11

A baixa ductilidade, da ordem de 1 a 4%, e a reduzida tenacidade à fractura, 12 a 35 MPa.m^{-1/2}, à temperatura ambiente são as grandes desvantagens das ligas intermetálicas [1, 2, 8, 9].

A baixa ductilidade é justificada pela natureza planar do escorregamento e pelo reduzido número de possíveis sistemas de escorregamento nos intermetálicos puros. Nos últimos anos tem sido feitas tentativas de melhoria da ductilidade à temperatura ambiente pela adição de elementos de liga que visam aumentar o número de sistemas de escorregamento [10, 11].

Para caracterizar os aluminetos de titânio é essencial uma análise do diagrama de equilíbrio binário Ti-Al, representado na figura I.4.

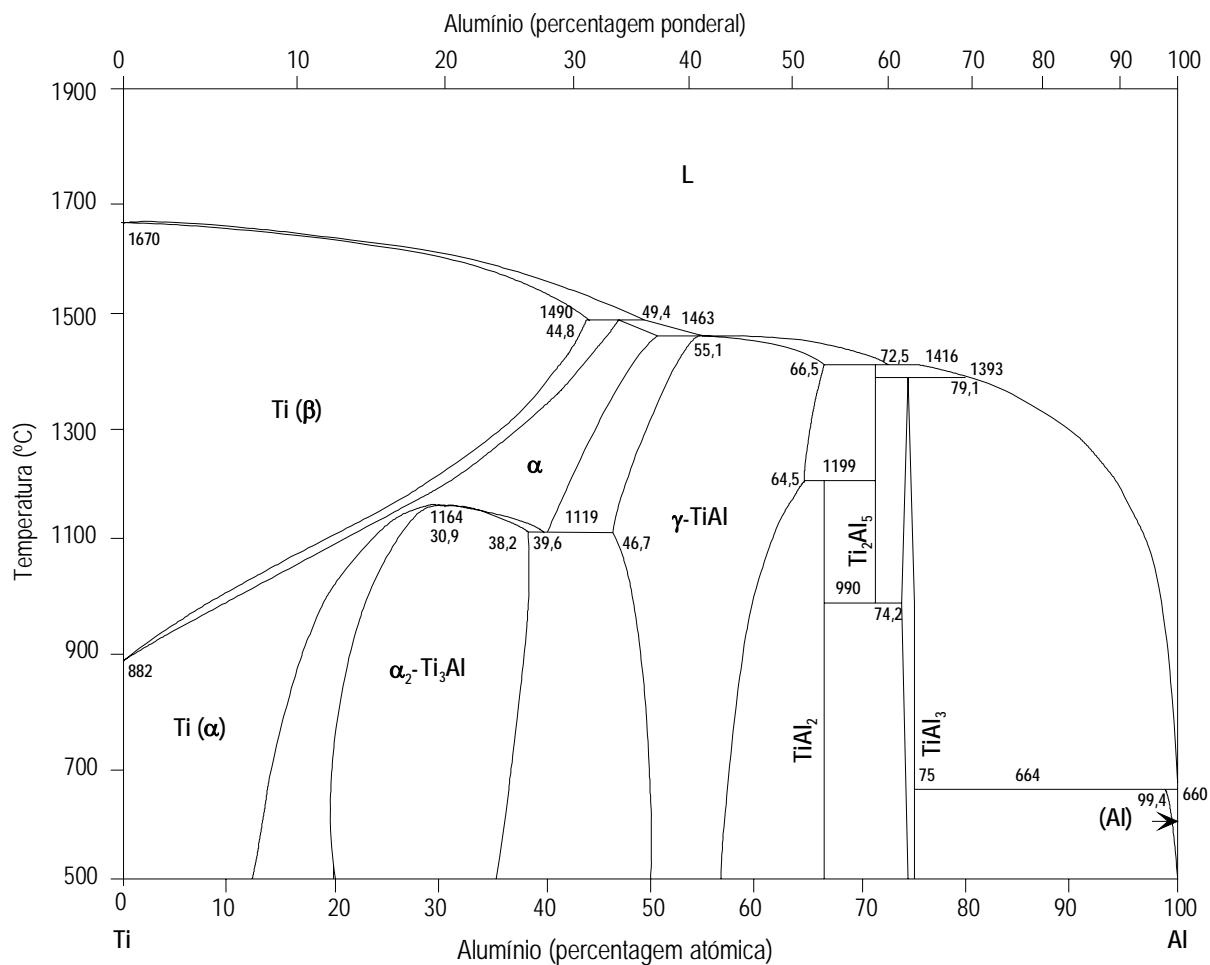


Figura 1.4 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário titânio-alumínio [12].

A figura 1.4 é uma versão recente de um diagrama que tem sofrido constantes alterações. O efeito das contaminações a que o sistema está sujeito pode ser o principal motivo das diversas versões propostas para o diagrama de equilíbrio Ti-Al. De facto, a presença de elementos intersticiais, sobretudo do oxigénio, modifica os domínios físicos do sistema Ti-Al.

Pela análise do diagrama podemos observar a existência de diversos compostos tais como: fase desordenada β -Ti de estrutura cúbica de corpo centrado, fase desordenada α -Ti de estrutura hexagonal compacta, fase ordenada α_2 -Ti₃Al de estrutura hexagonal compacta (D0₁₉), e fase ordenada γ -TiAl de estrutura tetragonal (L1₀). A definição dos limites de estabilidade da fase γ também não tem sido consensual.

Os domínios α_2 -Ti₃Al, α_2 -Ti₃Al + γ -TiAl e γ -TiAl estendem-se por uma gama alargada de teores de alumínio, cuja amplitude varia com a temperatura, como está evidenciado no diagrama da figura I.4.

As estruturas das fases mais importantes do diagrama estão representadas na figura I.5. Na tabela I.2 sintetiza-se alguns dos dados relativos à estrutura cristalina destas fases das ligas Ti-Al. Dos quatro compostos intermetálicos, Ti₃Al, TiAl, TiAl₂ e TiAl₃ que estas ligas podem apresentar à temperatura ambiente só destacamos, pela sua importância industrial, o Ti₃Al e o TiAl.

Tabela I.2 - Alguns dados relativos à estrutura cristalina de algumas das fases do sistema Ti-Al [13 - 15]

Fase	Símbolo da Estrutura	Estrutura cristalina	Grupo espacial	Notação de Pearson	Parâmetros de malha (nm)	
					a	c
α -Ti	A3	HC	P6 ₃ /mmc	hP2	0,29508	0,46885
β -Ti	A2	CCC	Im3m	cI2	0,33132	-
α_2 -Ti ₃ Al	D0 ₁₉	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	hP8	0,5640-0,5783	0,4619-0,4760
γ -TiAl	L1 ₀	Tetragonal de faces centradas	P4/mmc	tP4	0,3975-0,4015	0,4062-0,4097

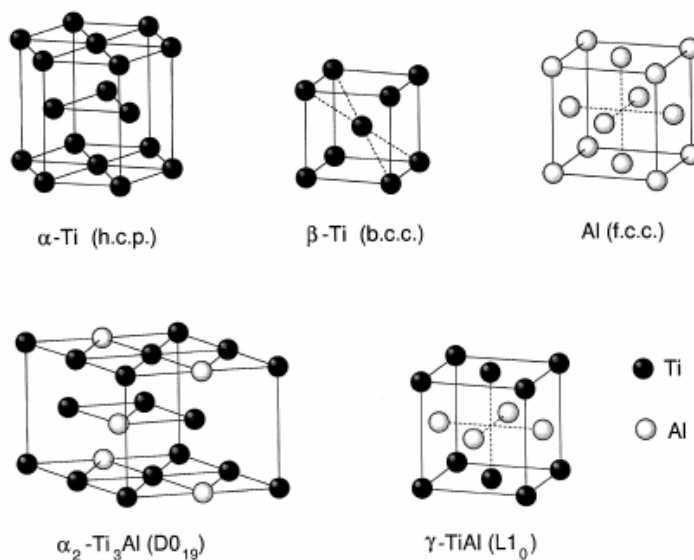


Figura I.5 - Representação esquemática das estruturas cristalinas das fases do diagrama de equilíbrio Ti-Al [16].

1.2 Características estruturais das ligas à base de TiAl

A família de aluminetos de titânio é essencialmente composta por três fases principais (Figura I.4):

- Ti_3Al também designado como fase α_2 ordenada;
- TiAl (designado por γ) ordenado até ao ponto de fusão;
- $TiAl_3$ ordenado.

Como já referido, nesta revisão só serão abordadas com detalhe as duas primeiras fases.

1.2.1 Fase γ -TiAl

A fase γ é estável para uma gama de composição entre os 48% (patamar eutectóide a 1125°C) e 69% de alumínio (patamar peritético $\gamma+L \rightarrow \delta$ a 1380°C) e preserva o seu carácter ordenado até ao ponto de fusão que é da ordem dos 1450°C. Na figura I.6 apresentamos a estrutura cristalina da fase γ que é tetragonal ordenada ($L1_0$). A sequência de empilhamento na direcção [001] é constituída por planos de átomos de titânio alternados com planos de átomos de alumínio. As sequências de empilhamento nas direcções [100] e [010] são constituídos de uma alternância de planos mistos de composição estequiométrica TiAl. O valor do parâmetro de malha a está compreendido entre 0,397 e 0,401 nm e o do parâmetro c entre 0,406 e 0,410 nm [17].

O grau de tetragonalidade é mínimo, sendo a relação de c/a da ordem dos 1,01 a 1,02 para a composição estequiométrica exacta de TiAl. Esta relação c/a cresce com o aumento do teor de alumínio podendo atingir o valor máximo de 1,03. Este valor é também afectado pela adição de eventuais elementos de liga. Na figura I.6 está representada igualmente a posição dos locais octaédricos preferenciais para a inserção dos elementos intersticiais H, C, N e O. Na estrutura $L1_0$, podem ser considerados dois tipos de posição, Ti_2Al_4 e Ti_4Al_2 , que são diferentes por causa do envolvimento químico que oferecem aos elementos intersticiais.

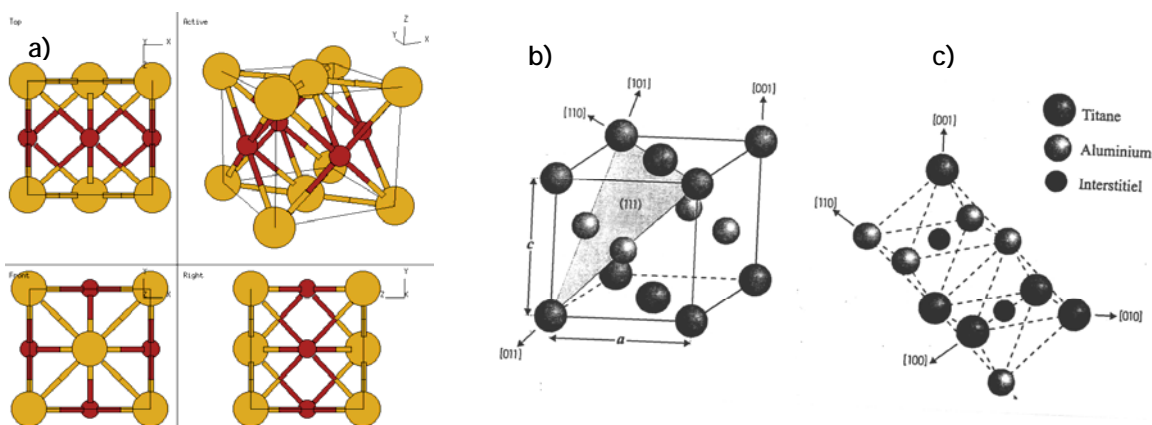


Figura 1.6 - (a) Representação do modelo de esferas da estrutura tetragonal de faces centradas $L1_0$, da fase ordenada γ -TiAl. (b) O modelo representa a célula unitária assim como as direcções e os planos de escorregamento possíveis para esta estrutura. (c) O modelo representa os dois locais octaédricos Ti_2Al_4 e Ti_4Al_2 susceptíveis de acolher os elementos intersticiais [18, 19].

1.2.2 Fase α_2 -Ti₃Al

A fase α_2 é estável numa gama de composições compreendida entre 22% e 39% at. de alumínio (patamar eutectóide) até ao ponto de congruência $\alpha \leftrightarrow \alpha_2$, ao qual corresponde uma composição da ordem dos 32% at. alumínio e uma temperatura de 1180°C. Na figura 1.7 está representada a estrutura da fase α_2 -Ti₃Al.

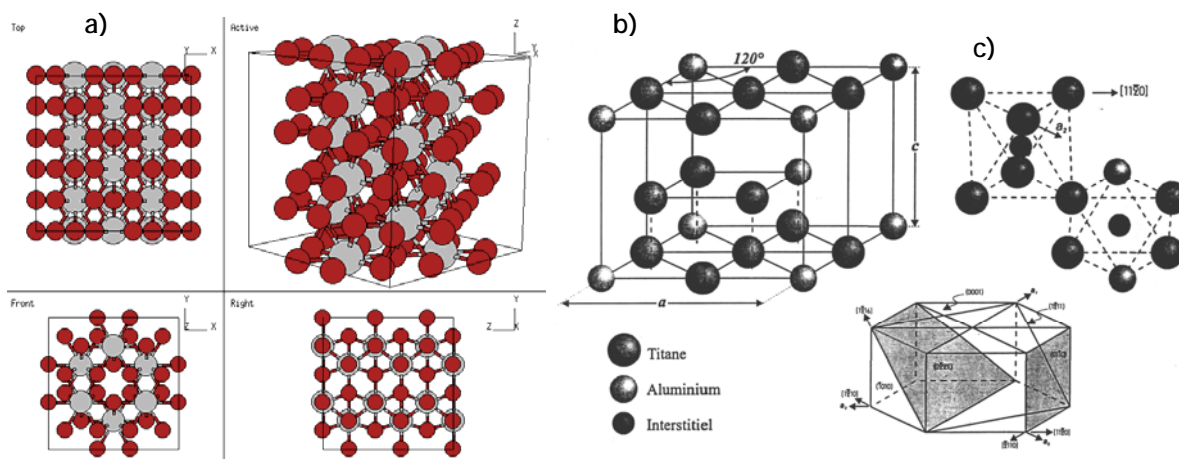


Figura 1.7- Representação do modelo de esferas da estrutura hexagonal ordenada $D0_{19}$ da fase α_2 -Ti₃Al em (a). Em (b) o modelo representa a célula unitária assim como as direcções e os planos de escorregamento possíveis da estrutura. (c) O modelo representa os dois sítios octaédricos Ti_6 e Ti_4Al_2 susceptíveis de acolher os elementos intersticiais. [18, 19].

A estrutura desta fase resulta de um ordenamento na rede hexagonal compacta da fase α -Ti. A malha elementar contém 2 átomos de alumínio e 6 de titânio. Dentro da célula hexagonal completa há três malhas elementares: os planos densos (0001) são compostos por Ti_3Al ; ao longo da direcção normal ao plano ($\bar{1}010$), a sequência de empilhamento é constituída por uma alternância de planos de átomos de titânio com planos de composição estequiométrica TiAl.

Os parâmetros cristalinos da fase α_2 estão relacionados com os da fase α -Ti pela relação $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$ e $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$. Assim o valor do parâmetro a está compreendido entre 0,564 e 0,578 nm e o do parâmetro c entre 0,462 e 0,476. Por analogia com a fase γ , a figura I.7 apresenta os dois locais octaédricos presentes na estrutura $D0_{19}$ da fase α_2 . O tamanho das posições octaédricas na estrutura $L1_0$ da fase γ ou na $D0_{19}$ da fase α_2 é sensivelmente idêntico. De referir que a diferença do envolvimento químico dos locais octaédricos dá origem a variações de solubilidade do oxigénio entre as fases γ e α_2 . Por exemplo, o limite de solubilidade do oxigénio é de 250 ppm na fase γ e 2% na fase α_2 .

1.3 Ligas à base de γ -TiAl

1.3.1 Influência de elementos liga

A adição de diferentes elementos de liga pode modificar as características microestruturais dos materiais e os compostos intermetálicos não fogem à regra.

Os elementos de liga são adicionados a ligas binárias com teores em alumínio próximos dos 48 (% atómica) [20]. Esta composição resulta de ter sido evidenciado que nas ligas à base de TiAl, em que a ductilidade é um factor crítico, são estas as ligas que mostraram uma extensão após rotura à temperatura ambiente máxima (cerca de 2,5 %), figura I.8.

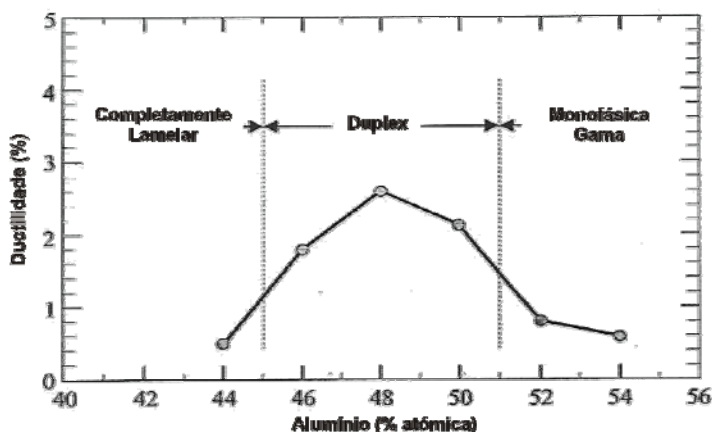


Figura 1.8 - Influência da composição na extensão após rotura das ligas à base de TiAl [21].

A razão deste comportamento ainda não foi completamente elucidada. De acordo com Tsujimoto e Hashimoto [22], a forte ligação covalente que existe no γ -TiAl tende a evoluir para uma ligação metálica com a diminuição do teor em alumínio. Denquin [17] sugere que as impurezas intersticiais (oxigénio, carbono e azoto) se concentram na reduzida fracção volúmica de fase α_2 o que, reduzindo a quantidade de impurezas na fase γ , melhora a ductilidade da liga. No que diz respeito ao oxigénio, é referido que o teor de oxigénio intersticial deve ser inferior a 300 ppm para promover a alteração dos mecanismos de deformação e aumentar a ductilidade da liga [23-25].

O efeito do oxigénio tem sido objecto de numerosos estudos e é reconhecido um duplo efeito: o aumento do teor em oxigénio promove um aumento da resistência mecânica e, nalguns casos, da resistência à fluência mas, também, uma diminuição da ductilidade. A adição de oxigénio pode aumentar a tensão de cedência em cerca de 1,5 vezes por endurecimento por solução sólida e por dispersão de partículas α_2 - Al_2O_3 [26] mas, por outro lado, a extensão após rotura diminui cerca de 2,7 a 1,9 vezes com o aumento do teor de oxigénio de 0,03 para 0,08 (% atômica).

As actuais ligas γ -TiAl apresentam composições químicas muito mais complexas do tipo Ti-(45-49)Al-(1-3)X1-(1-4)X2-(0,1-1)X3 [23], em que os elementos de liga adicionados são classificados em três grupos designados por X1, X2 e X3. Em

seguida faz-se uma abordagem aos distintos efeitos destes grupos de elementos de liga.

Os elementos do tipo X1 são adicionados para aumentar a ductilidade em ligas bifásicas e, geralmente, refinam o tamanho de grão das ligas γ -TiAl. Por exemplo, uma adição de 1 a 3 (% atômica) de V, Cr, Mo, Cr+Mn ou V+Cr duplica a ductilidade à temperatura ambiente da liga Ti-48Al. A adição de manganês aumenta a ductilidade devido à activação de mecanismos de deformação por maclagem na fase γ [27]. O aumento da ductilidade resultante da adição de crómio faz-se por mudanças microestruturais intrínsecas, em particular, diminuindo a tetragonalidade e volume de célula unitária $L1_0$ da fase γ -TiAl [28], reduzindo a fracção de volume da fase α_2 -Ti₃Al [29] e refinando o tamanho de grão [28]. Finalmente, uma investigação recente [cf. 23] mostrou que adições da ordem dos 1,5 (% atômica) de molibdénio melhora a ductilidade à temperatura ambiente de uma forma mais eficaz que as adições de crómio ou manganês. A introdução dos elementos do grupo X1 não tem efeitos benéficos já que diminui a resistência à oxidação destas ligas; é por esta razão que um aumento da ductilidade das ligas γ -TiAl requer adições de outros elementos tais como o nióbio (grupo X2), para melhorar a resistência à oxidação [23, 30].

Os elementos do tipo X2 são eficazes na melhoria da resistência mecânica e à oxidação das ligas. A adição de 1 a 2 (% atômica) de nióbio nas ligas de TiAl tem um efeito evidente na melhoria da resistência à oxidação; é por esta razão que quase todas as ligas de TiAl têm adições de nióbio nesta ordem. A adição deste elemento é determinante para a possibilidade de utilizar estas ligas a temperaturas de cerca de 800°C sem revestimentos. Os elementos que tem um efeito similar ao do nióbio são o tântalo, o tungsténio e o molibdénio. Os elementos deste grupo têm ainda como função promover o endurecimento por solução sólida. O aumento da resistência à fluência também é promovido pela adição de elementos como o nióbio e o tântalo, isto porque estes elementos dificultam a difusão [23,25].

As pequenas adições de elementos que pertencem ao grupo X3 tem o objectivo de melhorar uma ou um conjunto de propriedades específicas. O carbono e o azoto

umentam a resistência à fluência. O silício tem como finalidade melhorar a resistência à oxidação e também à fluência [25]. Finalmente, Martin *et al.* [31] notaram que a presença de tungstênio em solução sólida na liga TiAl + W melhora a resistência à fluência para a gama de temperatura de 550 a 850°C. Além disso, o tungstênio promove um aumento da resistência mecânica e à oxidação mas baixa a ductilidade à temperatura ambiente [23].

1.3.2 Composições químicas mais usuais

Tendo em conta a função de cada elemento de liga, e com o intuito de favorecer uma ou mais propriedades mecânicas, foram desenvolvidos diferentes tipos de ligas. Algumas das composições químicas mais vulgares são em seguida apresentadas.

A primeira geração de ligas, desenvolvida na década de 80, com a composição química Ti-47Al-1V-0,3C, privilegiava a ductilidade e a resistência à fluência mas o conjunto de propriedades exibidas não eram adequadas para componentes de motores [32].

Uma segunda geração de ligas, Ti-48Al-2(Cr ou Mn)-2Nb, foi desenvolvida para melhorar a ductilidade o comportamento à oxidação. A liga com a composição química Ti-48Al-2Cr-2Nb apresentou o melhor conjunto de propriedades enquanto que a liga Ti-46,2Al-2Cr-3Nb-0,2N apresentava o melhor balanço entre as propriedades de oxidação e resistência mecânica [33].

Os esforços seguintes, que tomavam estas composições como base, tinham como objectivo o desenvolvimento de ligas, designadas por XDTM, com menores tamanhos de grão. O desenvolvimento das ligas XDTM, obtidas por processos de fundição e apresentando microestruturas lamelares, passou pela adição de elementos como o boro, carbono e silício para afinar o tamanho de grão [34, 35]. Como exemplo, pode ser destacada a liga Ti-47Al-2Nb-2Mn+0.8%vol. TiB₂ que exhibe elevada existência à fluência sem significativa diminuição de ductilidade [36].

A adição de elementos de liga refractários, como rênio e tungstênio, é uma outra alternativa para conferir a estas ligas uma boa resistência à fluência. Isto

conduziu ao desenvolvimento de ligas com uma composição química do tipo Ti-46,6Al-2Re-0,8Si [37].

1.3.3 Microestrutura das ligas γ -TiAl

As microestruturas de ligas bifásicas, para uma composição química baseada em Ti-(45-49)Al são classificados em quatro grupos: *quase- γ* , *microestruturas duplex*, *quase lamelar* e *completamente lamelar*. Estas microestruturas desenvolvem-se de acordo com os diferentes tratamentos térmicos realizados às temperaturas T2, T3, T4 e T5 representadas na figura I.9 [38].

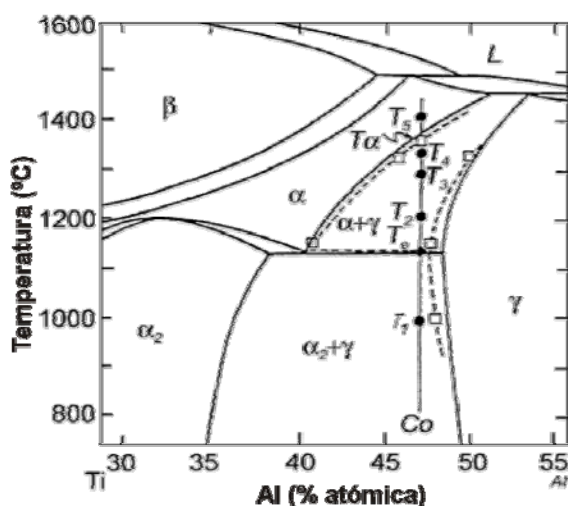


Figura I.9 - Secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al onde estão representadas as temperaturas de tratamento para obter as diferentes microestruturas para a liga Ti-48Al [21, 23, 38].

A microestrutura *quase- γ* , ver exemplo na figura I.10(a), é obtida depois de ser ter realizado um recozimento a uma temperatura T2, um pouco acima da temperatura eutécticoide (Te). Em geral, esta microestrutura não é uniforme, sendo constituída por uma grãos grosseiros de γ e cordões de grãos finos de γ ancorados por finos precipitados de partículas de α_2 [23].

A microestrutura *duplex*, ver exemplo na figura I.10(b), também é produzida por um tratamento térmico a uma temperatura no domínio $\alpha_2+\gamma$ mas, neste caso, é escolhida uma temperatura que conduza à formação de uma fracção de volume das fases α_2 e γ semelhante (temperatura T3). O crescimento competitivo entre os grãos α_2 e γ conduz a uma microestrutura final fina [23].

A microestrutura *quase lamelar*, ver exemplo na figura I.10(c), consiste predominantemente em grãos grosseiros lamelares de α_2 e γ . Este tipo de estrutura é obtido através de um recozimento a uma temperatura no domínio $\alpha+\gamma$, ligeiramente inferior à linha de solvus, representado na figura I.9 por T4 [23].

A microestrutura *totalmente lamelar*, ver exemplo na figura I.10(d), é obtida depois de um tratamento de recozimento no domínio α , a uma temperatura T5, ligeiramente superior à temperatura de solvus de α . Os grãos da microestrutura totalmente lamelar são compostos por lamelas alternadas de α_2 e γ . A elevada difusividade a esta temperatura conduz a um rápido crescimento de grãos de α e estas estruturas são visivelmente grosseiras [21, 23].

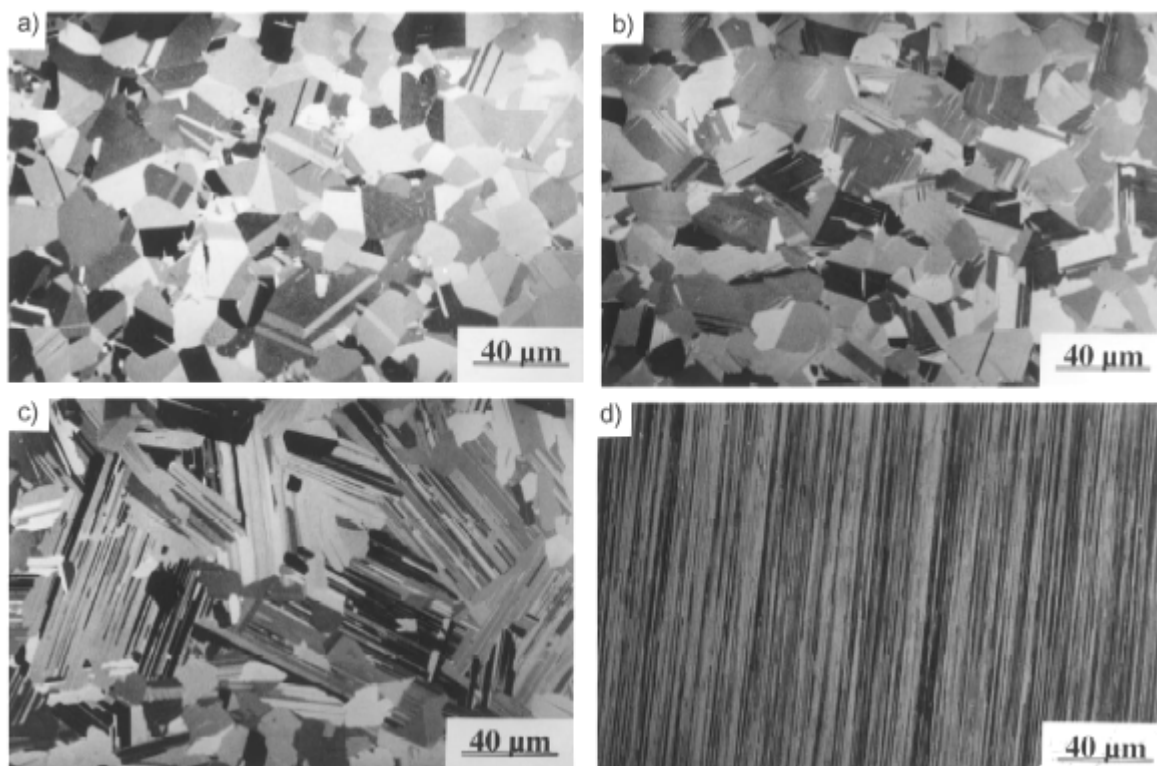


Figura I.10 - Micrografias de diferentes microestruturas da liga Ti-48Al-2Cr: (a) quase- γ ; (b) duplex; (c) quase lamelar; e (d) completamente lamelar [39].

As propriedades mecânicas do γ -TiAl dependem principalmente da composição química inicial e da microestrutura da liga mas, também, do modo de deformação nas fases presentes (α_2 e γ) e da possibilidade da transferência de escorregamento entre as duas fases [40].

A influência da microestrutura nas propriedades mecânicas destes intermetálicos está ilustrada nas figuras 1.11 e 1.12.

A figura 1.11 ilustra curvas tensão-deformação à temperatura ambiente da liga Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb tratada de modo a apresentar os quatro tipos de microestrutura acima referidos. Da análise da figura ressalta que a máxima resistência mecânica se consegue com uma estrutura quase lamelar (curva D) enquanto que a microestrutura duplex combina o valor mais elevado de extensão após rotura com um valor razoável da resistência mecânica (curvas E e F). As microestruturas completamente lamelares $\alpha_2+\gamma$ exibem o pior comportamento mecânico à temperatura ambiente (resistência e ductilidade mais baixas).

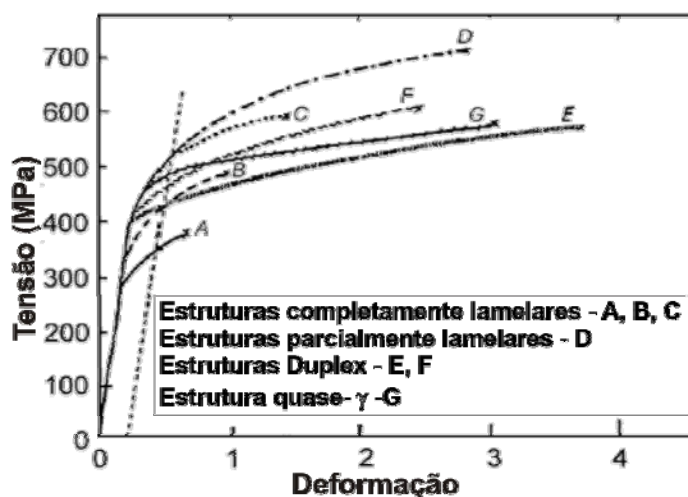


Figura 1.11 - Influência da microestrutura nas curvas tensão-deformação da liga Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb. O tamanho de grão das estruturas lamelares decresce de A para B e de B para C [41, 42].

As propriedades das estruturas lamelares podem ser melhoradas, maior resistência e ductilidade, reduzindo o tamanho de grão, como pode ser constatado analisando as curvas A, B e C da figura 1.11. Este efeito do tamanho de grão é extensivo às outras microestruturas [32] e a afinação do tamanho de grão tem sido conseguida quer por tratamentos térmicos quer por adição de elementos que funcionem como afinadores de grão durante a solidificação, nomeadamente boro [43].

No entanto, a diminuição do tamanho de grão deve ser ponderada com cuidado porque compromete quer a resistência à fluência quer a tenacidade destas

ligas [23]; para uma microestrutura lamelar a tenacidade aumenta com o tamanho de grão até 500 μm tornando-se independente para tamanhos de grão superiores. Nestas estruturas, um factor determinante nos valores de tenacidade é o espaçamento entre lamelas tendo sido estabelecida [41, 44] uma relação do tipo Hall-Petch entre a tenacidade (K) e o espaçamento lamelar (λ): $K = K_0 + k \lambda^{-1/2}$, onde K_0 é a tenacidade intrínseca.

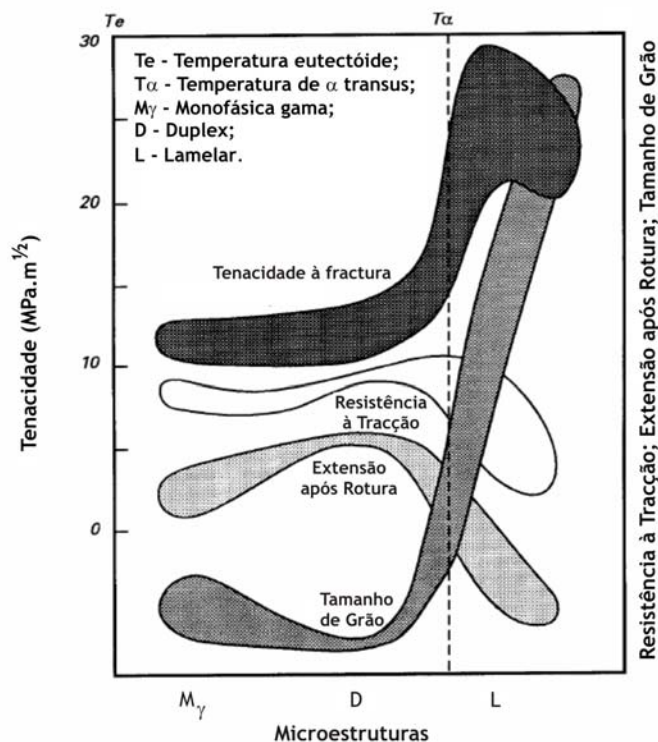


Figura 1.12 - Representação esquemática da relação entre as diferentes microestruturas das ligas à base de TiAl e algumas características [45, 46].

A selecção da microestrutura de uma dada liga mais conveniente para o comportamento em serviço deve também ser adequada às condições de trabalho do material. A figura 1.12 torna claro que é necessário estabelecer um compromisso entre, por um lado, a resistência mecânica e ductilidade e, por outro, a tenacidade. Os mais altos graus de tenacidade (e de resistência à fluência [21]) podem ser obtidas graças a uma microestrutura totalmente lamelar cujo tamanho de grão é relativamente elevado. Por outro lado, o diagrama evidencia a necessidade do desenvolvimento de ligas com um compromisso interessante entre composição, microestrutura e morfologia, a fim de obter um comportamento mecânico específico.

1.3.4 Aplicações das ligas γ -TiAl

Apesar de o seu uso à escala industrial ainda não ser tão efectivo quanto o expectável, os estudos realizados apontam no sentido do composto intermetálico γ -TiAl poder vir a ser usado industrialmente com grande sucesso, particularmente nas indústrias aeronáutica e automóvel. As ligas à base de TiAl podem ter aplicações na gama de temperaturas entre os 500°C e 800°C. Os compostos à base de γ -TiAl são potenciais candidatos para substituir as superligas em aplicações de alta temperatura em motores de aquecimento, pás de turbinas e compressores, válvulas de exaustão e componentes usados na aeronáutica e na indústria automóvel.

Diversos fabricantes de motores de automóveis e aeronaves estudam a viabilidade da introdução de γ -TiAl nos seus componentes. A Rolls-Royce considera os compressores de elevada pressão e as pás de turbinas como as mais promissoras aplicações para as ligas γ -TiAl. Também a Mitsubishi foi pioneira no desenvolvimento de rotores de turbo-compressores produzidos por fundição como se pode ver um na figura I.13 [47,48].

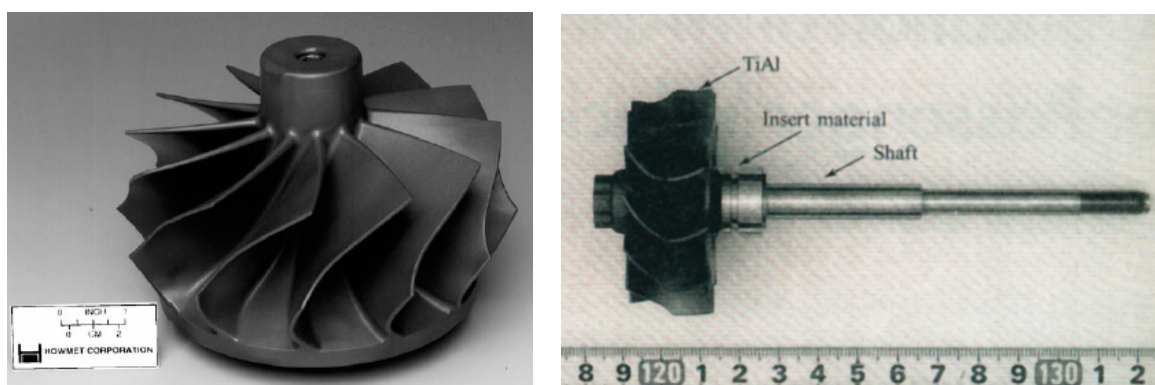


Figura I.13 - Turbo-compressor para a indústria automóvel obtido por fundição e desenvolvido pela Mitsubishi [47, 48]

A SNECMA desenvolve estudos nos materiais intermetálicos à base de γ -TiAl para as pás de turbina, como exemplifica a figura I.14.

Assim, o estudo dos materiais intermetálicos, nomeadamente dos aluminetos de titânio, pode ser vital para as indústrias de elevado desempenho, que demandam novos materiais mais leves e resistentes mecânica e termicamente (“lighter, stronger, stiffer and hotter”).



Figura 1.14 - Representação de um modelo de uma turbina com as futuras aplicações dos aluminetos de titânio [49].

O uso de γ -TiAl em grande escala vai depender do aumento da reduzida ductilidade à temperatura ambiente, pelo que os estudos desenvolvidos se têm centrado na melhoria desta propriedade, tentando manter os valores de resistência mecânica e química. Além disso, é necessário reduzir os custos de processamento, de modo a que o uso de componentes à base de γ -TiAl seja economicamente viável¹.

Na indústria aeroespacial a utilização de materiais com propriedades tais como elevada resistência a alta temperatura, durabilidade, baixa densidade, assim como a elevada estabilidade térmica e resistência a oxidação, são sem dúvida propriedades essenciais para satisfazer algumas das propriedades para esta indústria. Por isso a NASA tem desenvolvido projectos onde inclui as ligas γ -TiAl nos seus protótipos. A Plansee AG desenvolveu um processo de laminagem que possibilita a produção de chapa de γ -TiAl a preços aceitáveis, figura 1.15(a). Esta empresa, em parceria com a Pratt and Whitney, desenvolveu processos de conformação e de união que foram utilizados, pela BF Goodrich Aerospace, na elaboração de estruturas para protótipos em ligas de γ -TiAl, figura 1.15 (b) [47,48].

¹ Um estudo recente [50] indica que, na indústria automóvel, os custos de produção de válvulas de TiAl tem diminuído e, em algumas situações, são já competitivos.

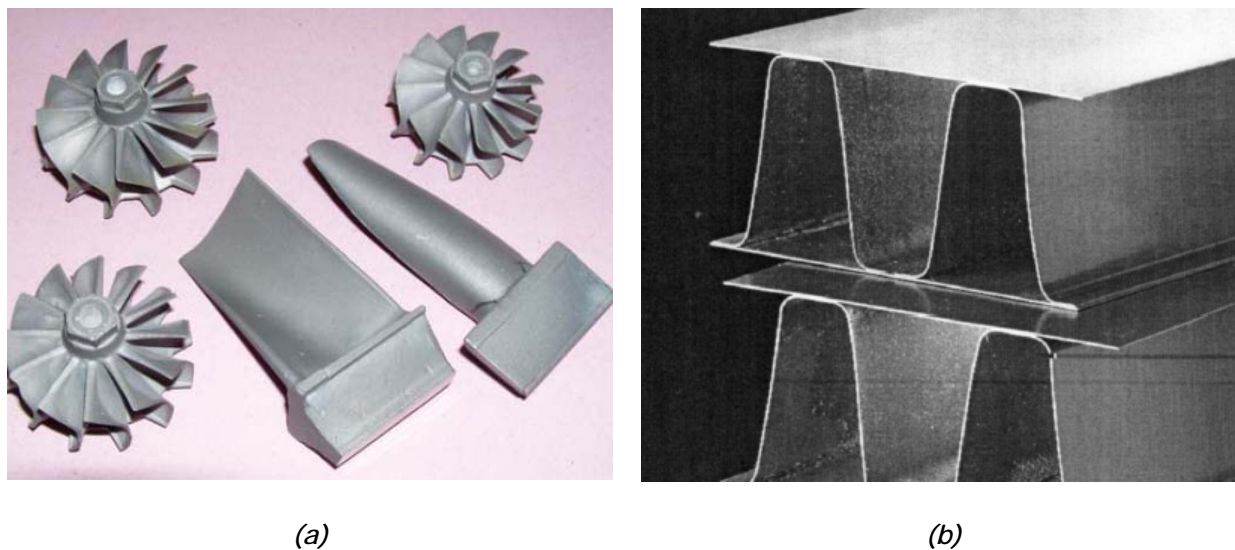


Figura 1.15 - (a) Pás de compressor para altas pressões e (b) Estruturas desenvolvida para a indústria aeroespacial elaboradas pela Goodrich Aerospace para o projecto Glenn da Nasa [47,48]

No entanto, também estas aplicações estão muito dependentes dos desenvolvimentos de processos de ligação tanto entre as ligas γ -TiAl como entre estas ligas e outros materiais, como, por exemplo, os aços, as superligas e os materiais cerâmicos.

1.4 Processos de ligação para as ligas intermetálicas γ -TiAl

A atractividade de novos materiais aumenta com o desenvolvimento de tecnologias industriais de produção e ligação para que os componentes estruturais produzidos nestes materiais tenham boas propriedades no desempenho em serviço. O mesmo se passa para as ligas de γ -TiAl.

Curiosamente os processos de ligação de intermetálicos γ -TiAl não tem sido objecto de uma investigação tão intensa como a dedicada ao desenvolvimento e caracterização mecânica e microestrutural da liga. No entanto, diversos processos de ligação tem sido testados para ligar estes materiais (para uma revisão sobre este tema, consultar [25, 51]).

Os processos de ligação por fusão (TIG, soldadura por feixe de electrões, soldadura por laser e soldadura por arco plasma) que têm sido utilizados para unir os

aluminetos de titânio não têm apresentado resultados muito animadores [46, 51]. A fissuração geralmente observada é o resultado de uma conjugação de factores: baixa ductilidade destas ligas, altas tensões residuais de origem térmica e formação de fases ainda mais frágeis na zona de diluição.

Dos processos de ligação por fusão é a soldadura por feixe de electrões que tem sido objecto de mais estudos [52-58] que referem a significativa susceptibilidade para a fissuração destas ligas e a necessidade de um controlo extremamente apertado de todo o processo, com taxas de aquecimento/arrefecimentos críticas e pré-aquecimentos do material, para obter uma ligação sã entre ligas de TiAl.

Os resultados mais animadores para unir estes intermetálicos foram obtidos com processos de ligação por difusão e estes processos serão objecto de uma especial atenção. O sucesso das ligações obtidas com estes processos, quando comparados com os processos de ligação por fusão, resulta de eles não induzem tensões térmicas tão elevadas na zona de ligação e as fases formadas não se revelarem tão frágeis o que diminui significativamente a fissuração da zona ligada.

1.4.1 Processos de ligação por difusão

Os vários processos de ligação por difusão diferem pelas diferentes pressões e temperaturas usadas durante o processo, pelo tempo de ligação, pelo tipo de energia que promove a difusão aplicada (energia mecânica, eléctrica e/ou térmica) e pela intervenção ou não de uma camada intermédia no processo [59]. Como exemplos de processos de ligação por difusão com aplicação na união de γ -TiAl, podemos referir a soldadura por fricção, a soldadura por difusão e a brasagem por difusão.

A ligação por difusão toma lugar quando duas superfícies a unir são sujeitas a pressões e temperaturas elevadas por um período de tempo. A difusão dá-se ao longo da interface e forma-se uma ligação. O processo de ligação por difusão pode efectuar-se com o recurso a uma camada intermédia. Esta intercamada, que pode fundir durante a ligação, é utilizada para promover a ligação pois a sua introdução promove pelo menos uma das seguintes alterações no processo; diminui a pressão

e/ou a temperatura, reduz o tempo de ligação, modifica as fases formadas na interface e/ou acomoda as diferenças de expansão (quando se unem materiais diferentes). A intercamada pode ser utilizada sob a forma de uma folha ou de um revestimento [8, 25].

Existem diversas classificações dos processos de ligação por difusão no estado sólido [8, 59-61] mas, tendo em conta os factores mencionados acima, podemos dizer que a ligação por difusão pode ser dividida em três grupos, sendo eles:

1. *Ligação por difusão no estado sólido;*
2. *Ligação por difusão com uma fase transiente líquida ou brasagem por difusão;*
3. *Ligação por difusão assistida por deformação plástica (superplastic forming-diffusion bonding e friction stir-welding).*

A possibilidade de alcançar uma ligação através da soldadura por fricção para os aluminetos de titânio foi apontado por Threadgill [62] e Miyashita e Hino [63] mas é um processo com relativo sucesso; as únicas referências bibliográficas recentes indicam que só está a ser testado na ligação de TiAl a aço [64, 65] e que é necessária uma intercamada de cobre para prevenir a fissuração da interface.

A brasagem por difusão foi aplicada com aparente sucesso para produzir ligações em γ -TiAl [25, 66-73]. Com estes processos, e com uma adequada selecção do material de adição, é possível obter ligações sem fissuração na interface, sem porosidade aparente e com propriedades mecânicas semelhantes às do material de base. No entanto, os materiais unidos por estes métodos ainda só foram testados à temperatura ambiente e uma série de ensaios às temperaturas de serviço dos componentes é ainda necessária para validar os resultados. Estes ensaios são primordiais porque estes processos de ligação levam à formação de fases com composição química significativamente diferente da do material de base e com um comportamento a altas temperaturas que ainda não está caracterizado.

Os processos de difusão no estado sólido são o outro método de ligação que se configura como promissor para ligar os aluminetos de titânio. Como o trabalho

realizado no âmbito deste mestrado está centrado na ligação por este processo, far-se-á, em seguida, uma breve descrição deste processo de ligação.

1.4.1.1 Ligação por difusão no estado sólido

O processo de ligação por difusão no estado sólido é um processo de ligação totalmente conduzido no estado sólido, como o nome indica, capaz de unir diferentes tipos de metais e diferentes combinações de materiais tais como metais e cerâmicos. A ligação por difusão no estado sólido é processada sob condições de vazio ou numa atmosfera protectora, com a ajuda de uma fonte de calor e com aplicação de pressão uniaxial ou isostática [8].

Este tipo de processo pode ser aplicado para unir pequenos e grandes componentes. O processo é baseado na formação de uma ligação, controlada por mecanismos de difusão, entre as duas superfícies a unir com uma deformação mínima a nível macroscópico. Este processo requer um bom acabamento da superfície para manter um bom contacto das partes a unir e contribuir para uma deformação plástica homogénea. Tipicamente, os valores de rugosidade (Ra) recomendados para o acabamento da superfície são da ordem dos 0,4 μ m a 0,8 μ m sendo a preparação da superfície mais crítica em processos em que se utilizam pressões uniaxiais e menos exigente quando se aplicam pressões isostáticas a quente; além disso, as superfícies devem ser bem limpas para minimizar as contaminações das ligações [60].

Quando se pretende unir materiais dissimilares na fase sólida (e em particular ligações metal/cerâmico), é possível usar uma ou mais intercamadas de outros materiais para ajudar o processo de união dos materiais minimizando a distribuição de tensões pós-ligação.

Normalmente os materiais metálicos não apresentam superfícies limpas, como é apresentado na figura 1.16, o que dificulta o processo de difusão e implica a necessidade de uma limpeza profunda antes do processo de ligação por difusão. Estas contaminações podem ser o resultado de processos de oxidação, camadas quimicamente aderentes à superfície ou outro tipo de sujidades (partículas sólidas,

produtos líquidos, tais como óleos, e gases absorvidos). Mesmo com uma cuidada limpeza é muito difícil eliminar todas estas alterações superficiais e, como a sua formação é frequentemente muito rápida, é conveniente que as superfícies sejam limpas imediatamente antes da realização do processo de ligação para minimizar estes efeitos [61].

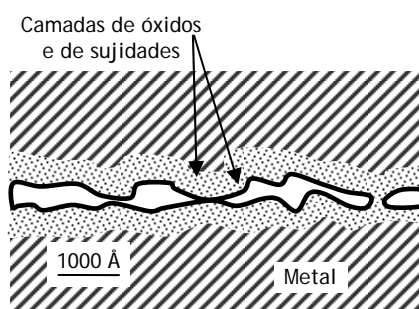


Figura I.16 - Características da superfície do metal, onde se mostra a rugosidade e os contaminantes presentes na superfície [61].

Para que o processo de ligação por difusão tenha sucesso, as superfícies a unir devem estar em contacto mecânico íntimo pelo que se deve promover a rotura e a dispersão dos contaminantes da superfície.

De um maneira geral pode-se dizer que a ligação por difusão no estado sólido está completa quando terminam duas fases:

- (i) o filme de óxido destrói-se ficando assim as superfícies metálicas expostas produzindo um contacto íntimo entre superfícies;
- (ii) a ligação é estabelecida por interdifusão atômica, recristalização e/ou pelo crescimento dos grãos na interface da ligação.

A figura I.17 mostra a sequência do processo de ligação no estado sólido, realçando a importância do estado da superfície inicial. Para formar uma ligação entre os materiais é necessário que ambas as superfícies dos materiais a ligar estejam bem limpas e que as superfícies sejam planas para que se dê o contacto atômico [61].

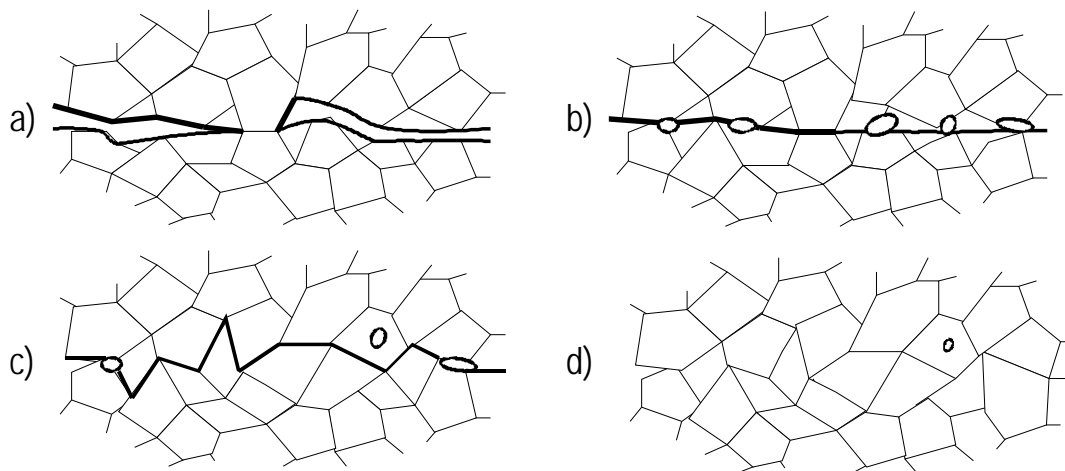


Figura 1.17 - Mecanismo de ligação por difusão no estado sólido: (a) ponto de contacto inicial entre microsaliência; (b) aumento da área de contacto por deformação plástica e fluência das microsaliências; (c) eliminação da maioria dos poros e migração da fronteira de grão da interface; (d) continuação da difusão em volume, eliminação ou diminuição dos poros [25, 62].

O processo de ligação por difusão no estado sólido, é descrito por um modelo que se processa em três estágios, correspondentes às figuras 17 (b), (c) e (d):

Estágio I - Deformação das microsaliências;

Estágio II - Transporte de massa controlado por difusão;

Estágio III - Migração da interface.

No primeiro estágio, o mecanismo que tem lugar é a deformação das microsaliências porque, mesmo para os melhores acabamentos superficiais, o material exhibe sempre uma rugosidade superficial. O contacto dos materiais faz-se através destas asperezas e a área de contacto representa uma pequena fracção da área total de ligação. A carga aplicada é distribuída por esta pequena área de contacto o que provoca tensões locais elevadas, que ultrapassam a tensão de cedência do material, e provocam a deformação plástica das microsaliências. A deformação plástica, e conseqüente aumento de área de contacto, prossegue com a elevação da temperatura porque a diminuição progressiva da tensão (resultado do aumento de área) é compensada pela diminuição da resistência do material. Durante o estágio a temperatura elevada, a deformação das microsaliências passa a ser controlada por mecanismos de fluência mas, progressivamente, a deformação por fluência deixa de ter significado já que à medida que a área de contacto

umenta a tensão diminui. No fim deste estágio, a zona de ligação deve ser uma superfície plana interrompida pela área de poros (associados às maiores depressões existentes entre as áreas das microsaliências) [25, 62].

Durante o segundo estágio, a difusão assume um papel primordial e muitos dos poros desaparecem em consequência da activação de mecanismos de difusão (difusão em volume e nas fronteiras de grão) ou por deformação plástica. Simultaneamente, os grãos migram para uma configuração de equilíbrio, diminuindo a energia interfacial, tornando a interface menos plana e nítida e deixando alguns dos poros dentro dos grãos. A maioria dos poros é eliminada neste estágio [25, 62].

No terceiro estágio prossegue a “migração” da interface e a maioria dos poros restantes é eliminada pela difusão em volume. No entanto, e à medida que a fronteira de grão interfacial migra, os poros remanescentes ficam encurralados no interior dos grãos, deixando de estar em contacto com as fronteiras de grão e a sua eliminação é agora o resultado apenas de difusão em volume. A eliminação total dos poros remanescentes não produz uma melhoria significativa das propriedades mecânicas da ligação [25, 62].

Estes três estágios, assim como os mecanismos dominantes em cada um, podem sobrepor-se. Este modelo é consistente com várias observações experimentais:

1 - A temperatura é a variável mais influente e, juntamente com a pressão, determina a extensão do contacto durante o primeiro estágio e, também, a taxa de difusão que domina a eliminação dos poros durante os segundo e terceiro estágio do processo de ligação.

2 - A pressão só é necessária durante o primeiro estágio do processo de ligação para produzir uma grande área de contacto à temperatura de ligação. A remoção de pressão só é prejudicial ao processo se for prematura.

3 - Uma superfície inicial rugosa afecta a ligação, geralmente de uma forma desfavorável, deixando poros grandes que podem não ser eliminados durante as fases posteriores do processo de ligação.

4 - O tempo exigido para a formação da ligação depende essencialmente da temperatura e pressão utilizadas; o tempo necessário não é uma variável independente [25, 62].

Tal como já foi referido, a temperatura, a pressão e o tempo são os parâmetros principais deste processo de ligação.

Os efeitos quantitativos da temperatura no processo de ligação por difusão são explicados pela teoria da difusão. A difusividade, D , pode ser expressa em função de temperatura absoluta, T , como: $D = D_0 \cdot e^{-Q/kT}$, onde D_0 é a constante de proporcionalidade, Q a energia de activação para a difusão e k a constante de Boltzmann. A partir desta equação, torna-se evidente que num processo controlado por difusão a cinética das transformações cresce exponencialmente com o aumento da temperatura. Assim, pequenas variações de temperatura produzem mudanças significativas na cinética do processo.

Em geral, a temperatura à qual a ligação por difusão no estado sólido tem lugar deve ser superior a $0,5 T_m$ (onde T_m é a temperatura absoluta de fusão). A ligação por difusão pode ser melhorada se forem utilizadas temperaturas da ordem dos $0,6$ a $0,8 T_m$ [62].

A duração do ciclo térmico necessário para assegurar a ligação é função da temperatura máxima. A distância de difusão, x , pode ser expressa por: $x^2 \propto Dt$, sendo D o coeficiente de difusão à temperatura de ligação e t o tempo. Desta equação ressalta que o quadrado da distância de difusão varia linearmente com o tempo e exponencialmente com a temperatura, i.e., variações de temperatura têm um efeito muito mais marcante na cinética do processo do que variações semelhantes de tempo.

Os tempos utilizados à temperatura de ligação podem variar de 1 a 60 ou mais minutos e dependem dos materiais envolvidos no processo, das propriedades exigidas à ligação e de outros parâmetros de união. Os factores de produção influenciam o tempo necessário para o processo de ligação por difusão [62].

A pressão, que afecta vários aspectos do processo, é dos parâmetros primordiais nestes processos de ligação aquele mais difícil de precisar [8, 62]. A pressão necessária para alcançar uma boa ligação está relacionada com a temperatura e tempo; a temperatura e a pressão são normalmente seleccionadas para produzir ligações em tempos aceitáveis.

A fase inicial da formação da ligação metálica é afectada pela deformação induzida pela aplicação da pressão. Pressões elevadas produzem sempre melhores ligações porque aumentam a área de contacto por deformação plástica localizada. No entanto, as pressões normalmente usadas devem ser inferiores às que causariam macrodeformação nos materiais.

O equipamento de processo de ligação por difusão e a geometria da ligação podem condicionar os valores da pressão de ligação. Do ponto de vista económico e produtivo são sempre desejadas baixas pressões no processo de ligação por difusão, isto porque as altas pressões requerem sempre equipamentos mais caros, maior controlo e geralmente envolvem procedimentos mais complexos [62].

O processo de ligação por difusão tem várias vantagens quando comparado com outros processos de soldadura, assim como também algum número de limitações distintas. Algumas das vantagens deste processo são [25,62]:

- 1 - Podem ser produzidas ligações com propriedades e microestruturas semelhantes às do material de base;
- 2 - Podem ser unidos componentes com o mínimo de distorção e não sendo necessárias operações de maquinagem;
- 3 - Podem ser unidos materiais dissimilares que não são soldáveis através de processos de fusão ou por processos que requerem simetria axial, como a soldadura por fricção;
- 4 - Um grande número de ligações pode ser realizado em simultâneo;
- 5 - Não são encontrados defeitos que normalmente estão associados com as soldaduras que englobam fusão.

Como limitações mais importantes do processo, podem ser indicadas as seguintes [25,62]:

- 1 - O ciclo térmico normalmente é mais longo do que nas soldaduras convencionais e no processo de brasagem;
- 2 - Os custos dos equipamentos são normalmente altos (necessidade de aplicar temperatura e pressão em simultâneo num ambiente restritivo de vazio ou sob uma atmosfera protectora), o que pode limitar o tamanho máximo dos componentes que podem ser produzidos;
- 3 - O processo não é adaptável a taxas de produção altas, embora várias peças podem ser unidas em simultâneo;
- 4 - A superfície dos materiais a unir requer um cuidado acabamento.

1.4.1.2 Ligações por difusão no estado sólido para as ligas γ -TiAl

A bibliografia da especialidade demonstra a possibilidade de unir ligas γ -TiAl entre si pelo processo de ligação por difusão no estado sólido. De seguida será apresentado um resumo das experiências relatadas.

Nakao *et al.* [74, 75] investigaram ligações por difusão para as ligas Ti-52Al sem usar intercamadas e obtiveram bons resultados para as condições de processamento a temperatura de 1200°C, com uma pressão de 15MPa durante 60 minutos. No entanto, os autores reportam a formação de óxidos na zona da interface (formação de TiO₂ e Al₂TiO₅) e a necessidade de realizar tratamentos térmicos pós-ligação (1300°C-2h) para promover a recristalização na zona de ligação e aproximar as propriedades dos materiais ligados das típicas do material de base.

Yan *et al.* [76, 77] estudaram as ligações por difusão das ligas Ti-45Al e Ti-48Al. Estudos da microestrutura da ligação mostram que as interfaces são quase indiscerníveis quando esta se efectua a temperaturas iguais ou superiores a 1100°C, em parte devido à recristalização que ocorre durante o tratamento. Os autores reconhecem a importância da camada recristalizada na qualidade da junta, em concordância com o citado por Nakao *et al.* [74, 75], e concluem que a formação

desta tem início com a deformação das microsaliências na linha de ligação. Os resultados obtidos em ensaios de corte demonstraram que, para altas temperaturas (acima de 1100°C) e pressões de ligação (acima de 20MPa), a resistência ao corte da ligação é comparável à do material de base. Os autores também investigaram o uso de várias intercamadas de Ti, Cr, V, Mn e Nb, depositadas por pulverização catódica e com espessuras de 0,5 a 1,5µm, para tentar obter ligações sãs a mais baixas temperaturas e pressões. Embora estas intercamadas diminuam a temperatura necessária para obter juntas sãs em cerca de 100°C, quando comparadas com as ligações sem intercamadas, é necessário neste caso realizar um tratamento térmico pós-ligação a temperaturas da ordem dos 1400°C para adquirir propriedades mecânicas semelhantes aos materiais de base.

Godfrey *et al.* [51, 78-80] investigaram as ligações por difusão da liga Ti-48Al-2Mn-2Nb (% atômica) utilizando uma pressão constante de 10 MPa a temperaturas de 1200-1400°C e com tempos de 15 e 45 minutos. Os estudos foram efectuados partindo de um material base com diferentes microestruturas (completamente lamelar, duplex e quase γ). Os resultados mostraram que as microestruturas lamelares e duplex tem um crescimento de grão relativamente mais rápido na interface do que as microestruturas quase γ . Em todos os casos, as microestructuras da interface são essencialmente constituídas por grãos maclados com um tamanho de cerca de 10 a 20 µm. Quando as ligações são efectuadas a temperaturas mais altas e com os materiais de microestrutura completamente lamelares estas evidenciam uma leve porosidade na interface. As análises por dispersão de energia de raios-X não revelaram a presença de alterações na composição química ou a formação de outra camada interfacial. Os autores referem alterações da microestrutura do material de base, especialmente no caso da estrutura lamelar, devido às altas temperaturas utilizadas no processamento da ligação.

Glatz e Clements [81] realizaram ligações por difusão da liga Ti-47Al-2Cr-0,2Si (% atômica). Este estudo revelou que podem ser alcançadas ligações livres de defeitos utilizando temperaturas de ligação de 1000°C com pressões na gama de 20 a 40MPa e tempos de estágio de 1 e 3 horas. As ligações obtidas apresentavam

grãos mais finos na interface do que no material de base, também foi detectada a formação de finas partículas de α_2 -Ti₃Al. As ligações foram caracterizadas mecanicamente através de ensaios de tracção realizado à temperatura de ambiente e a 700°C. Os resultados destes ensaios de tracção mostraram que as resistências das ligações são comparáveis aos valores do material de base.

Um trabalho de Çam e Koçak [82] incidiu no estudo de ligações por difusão no estado sólido da liga Ti-47Al-4,5(Cr, Mn, Nb, Si, B) (% atômica). As ligações foram produzidas a temperaturas desde 950 a 1100°C, com pressões de 20, 30 e 40MPa e com tempos de estágio de 1 e 3 horas. Foram obtidas ligações livres de defeito para todas as condições estudadas. A qualidade das ligações foi avaliada através de ensaios de corte à temperatura ambiente; as ligações obtidas nas condições de processamento de 1000 e 1100°C para 3 h e com pressões de 40 e 20MPa, respectivamente, foram as que apresentaram melhores valores de resistência ao corte mas sempre inferiores aos do material de base. Os tratamentos térmicos pós-ligação, realizados a temperaturas de 1430°C durante 30 minutos, melhoraram, para todos os casos, a qualidade das ligações com os valores da resistência ao corte a igualarem os do material de base. Na figura I.18 é apresentado um exemplo de uma ligação obtida a 1100°C/20MPa/3horas após a ligação (a) e após tratamento térmico posterior (b).

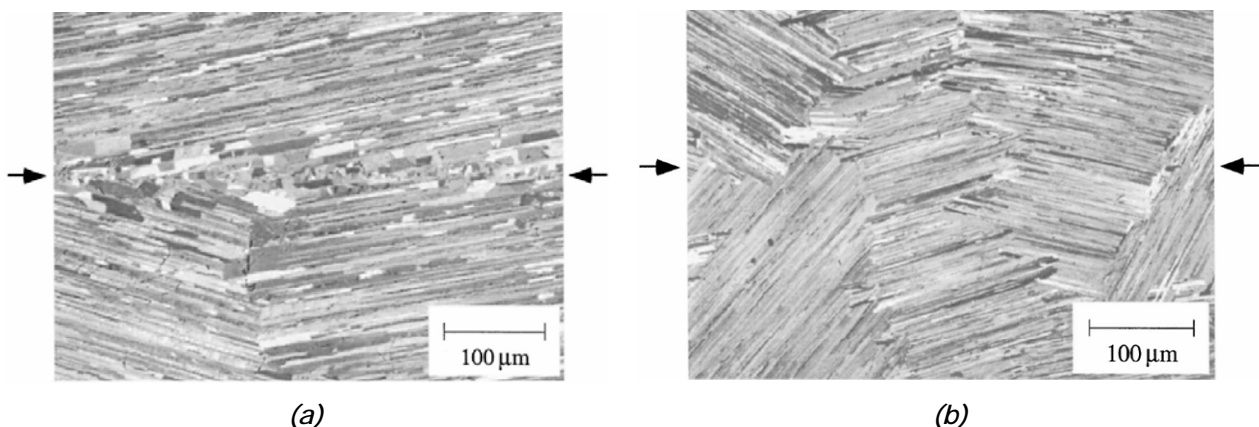


Figura I. 18 - Exemplo de uma ligação obtida para as condições de processamento de 1100°C, 20MPa durante 3horas após ligação (a) após ligação e (b) pós tratamento térmico. As setas indicam a zona de ligação [82].

Noutro trabalho Çam *et al.* [83] continuaram os estudos de ligação por difusão numa nova geração de ligas de γ -TiAl com carbono, Ti-48Al-3.7(Nb,Cr,C). Nestas experiências foram usadas temperaturas de 950°C e 1000°C, pressões de 5, 10 e 20MPa e tempos de estágio de 1, 3 e 5 horas. Os autores conseguiram obter ligações para a nova geração de ligas γ -TiAl sem porosidade e fissuração. Em todas as ligações foi observada a formação da fase frágil α_2 junto das interfaces. Os resultados indicaram ainda que a performance da ligação é melhorada com o aumento das condições de ligação com os valores mais altos para a resistência ao corte obtidos para 1000°C/10MPa/5h e 1000°C/20MPa/3h. Foi observada ainda que a presença da fase frágil α_2 nas interfaces, formada em todas as ligações, prejudica a qualidade da união. O tratamento térmico pós-ligação faz desaparecer a linha de ligação e melhora a resistência ao corte da ligação.

A possibilidade de unir os intermetálicos γ -TiAl a outros materiais é um objectivo que tem vindo a ser estudada por diversos autores com algum sucesso.

Glatz e Clements [81] são os primeiros a apresentar resultados sobre juntas dissimilares, tendo estudado a ligação da liga Ti-47Al-2Cr-0,2Si (% atómica) a uma liga de titânio (Ti-6Al-4V). As ligações obtidas entre estas duas ligas eram livres de defeitos e foram obtidas para uma temperatura de 1000°C, com a aplicação de uma pressão de 20MPa durante 3 horas. Para os ensaios realizados à temperatura ambiente a fractura ocorre na liga γ -TiAl enquanto nos ensaios realizados à temperatura de 700°C a fractura ocorre pela liga Ti-6Al-4V.

Holmquist *et al.* [84, 85] analisaram a possibilidade de unir γ -TiAl a outros materiais. Primeiro estudaram as ligações por difusão entre as ligas Ti-33Al-2Fe-1.8V-0.1B (% ponderal) e a liga Ti-6Al-4V que foram processadas por pressão isostática a quente a temperaturas de 900°C, 940°C e 980°C com uma pressão de 200 MPa durante 1 hora [84]. Foi possível obter ligações sem poros nem fissuras e com uma interface com cerca de 10 μ m de largura. Ensaio mecânicos realizados à temperatura ambiente demonstraram que a fractura ocorre pela interface e próximo do TiAl (zona onde existem grãos grosseiros de γ e α_2). Posteriormente, os autores estudaram a ligação por difusão entre as ligas Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-

0,35Si-0,06C (% ponderal) e Ti-33Al-2Fe-1,8V-0,1B (% ponderal) à temperatura de 900°C aplicando uma pressão isostática a quente de 200MPa durante 1 hora [85]. Foram obtidas ligações sãs, de que se apresenta um exemplo na figura I.19, e com uma espessura de aproximadamente 5 a 7 μ m. Os ensaios de resistência à tracção mostraram que a resistência das ligações é semelhante à resistência da liga γ -TiAl à temperatura ambiente, a 400°C e a 600°C. Os ensaios de fluência revelaram alguns problemas na zona de ligação porque é nessa região que a fractura ocorre em resultado da formação de poros que coalescem e se ligam entre si.

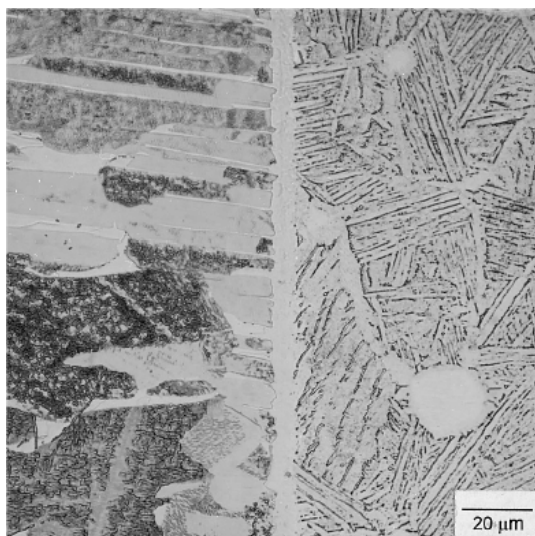


Figura I.19 - Ligação obtida por difusão entre a liga Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C (à esquerda) e a liga Ti-33Al-2Fe-1,8V-0,1B (à direita). A ligação é sã com uma espessura de cerca de 5 a 7 μ m e foi realizada com as seguintes condições de processamento 900°C/200MPa/1h [85].

Çam *et al.* [86] também analisaram a ligação entre as ligas γ -TiAl e a Ti-6Al-4V. Neste trabalho foram usadas temperaturas de processamento entre 825 e 875°C, tempos de estágio entre 15 e 45 minutos e uma a pressão constante de 5MPa (à excepção do ensaio de 850°C durante 15 minutos em que se usou uma pressão de 8MPa). Neste trabalho foram igualmente obtidas juntas sãs entre estas ligas. Em todas as ligações foi detectada a presença da fase frágil α_2 junto da interface e foi detectada alguma porosidade para a ligação efectuada com a temperatura mais baixa e tempos curtos (825°C/5MPa/15min). A resistência da ligação está fortemente relacionada com a porosidade da interface e com a espessura da camada da fase α_2 que é cerca de 1,5 a 2 μ m.

A ligação por difusão da liga Ti-48Al-2Nb-2Cr (% atômica) aos aços foi estudada por He *et al.* [87, 88]. Inicialmente as ligações foram levadas a cabo a temperaturas de 850 a 1100°C de 1 a 60 minutos sobre uma pressão de 5 a 40MPa. A estrutura da ligação obtida apresenta intermetálicos muito frágeis (Fe_2Al , FeAl , Ti_3Al e TiC) o que conduz a uma ligação com fracas propriedades mecânicas [87]. Para tentar ultrapassar esta limitação, He *et al.* [88] usaram intercamadas de titânio/vanádio/cobre. Estas intercamadas consistiam em folhas com espessura de 30 μm para o titânio e o cobre e 100 μm para o vanádio. As ligações foram processadas a temperaturas de 800 a 1100°C, com uma pressão de 5 a 30MPa e tempo de estágio entre 5 minutos e 1 hora. Neste caso foram obtidas na interface TiAl/Ti duas camadas, uma de $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ e uma solução sólida titânio, que promoveram um aumento da resistência da ligação. Na interface não se detectaram compostos intermetálicos nem outras fases frágeis, e a resistência da ligação é muito próxima da que é típica do TiAl. A resistência máxima é obtida para temperaturas de ligação de 1000°C porque à temperatura de 1100°C o cobre funde e a intercamada deixa de estar presente.

Sendo os cerâmicos considerados com um dos materiais estruturais mais promissores para aplicações a alta temperatura, o desenvolvimento de uma tecnologia de ligação por difusão entre o TiAl e os cerâmicos pode abrir novas oportunidades de aplicação. Assim os estudos em ligações por difusão de ligas γ -TiAl com cerâmicos tem vindo a ser desenvolvido e um dos estudos foi publicado por Huijie *et al.* [89, 90]. Estes autores estudaram ligações entre SiC e TiAl processadas a 1300°C e 1400°C, com tempos de estágio compreendidos entre 15 minutos e 8 horas e pressão de 35MPa. As interfaces resultantes eram compostas por três camadas de reacção, TiC , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ e $\text{TiAl} + \text{TiAl}_2$, partindo da liga SiC para a liga TiAl. Esta estrutura das camadas da reacção é independente da temperatura e do tempo mas aumenta de espessura com o aumento destes parâmetros. O aumento de espessura destas camadas de reacção com o tempo explica, segundo os autores, a diminuição da resistência mecânica da ligação com o tempo de estágio. Conclusões semelhantes sobre as camadas de reacção formadas foram recentemente apresentadas por outros autores [91].

Uma variante do processo de ligação por difusão é a ligação por difusão utilizando como fonte de aquecimento um feixe de electrões (*electron beam diffusion bonding*), nesta técnica somente a região a unir é aquecida, tendo assim uma poupança de energia. O processo foi investigado para diversas ligas de titânio e também para os aluminetos de titânio. Baeslack *et al.* [93] estudaram as ligações entre a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb utilizando esta técnica. As ligações foram realizadas utilizando uma pressão de 7,5 MPa tendo sido utilizada uma potência e um tempo de aplicação do feixe de forma a permitir um processamento a cerca de 1200°C. As ligações obtidas nestas experiências eram livres de defeitos e nos ensaios de resistência à flexão as amostras fracturam pelo material de base. Um trabalho mais recente em que é utilizada a mesma técnica [94] refere problemas muito graves de susceptibilidade à fissuração e distorção durante a soldadura devido aos gradientes térmicos instalados. Só foi possível unir pequenos componentes e com um controlo muito apertado do processo.

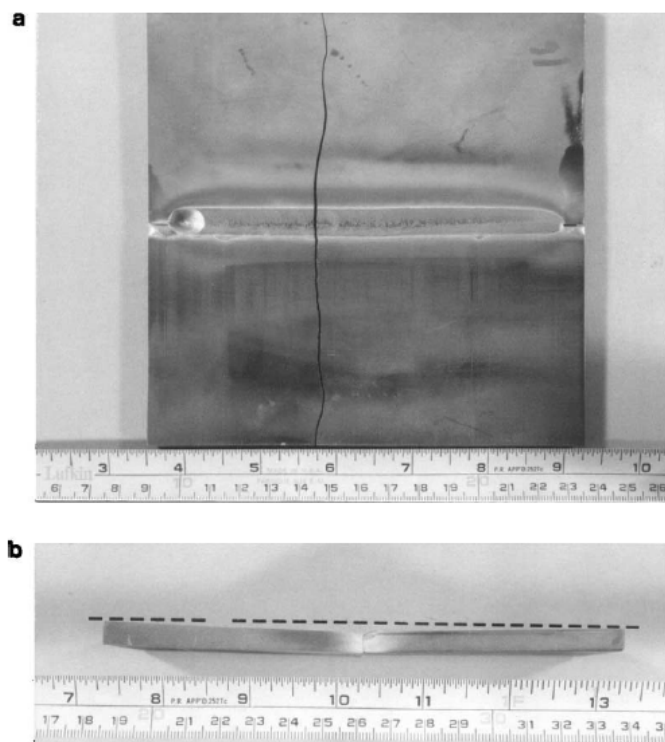


Figura 1.20 - Fissuração (a) e distorção (b) observadas na ligação por difusão utilizando como fonte de aquecimento um feixe de electrões da liga Ti-45Al-2Nb-2Mn+0,8TiB2 ligada [94].

Em resumo, apesar do esforço desenvolvido na tentativa de unir os intermetálicos γ -TiAl entre si e a outros materiais e de algum sucesso obtido utilizando diversas técnicas, ainda é necessário desenvolver muito trabalho até se estabelecer um processo de ligação que produza consistentemente juntas sãs, que não altere significativamente a microestrutura do material de base e que assegure bons resultados mecânicos quer à temperatura ambiente quer à temperatura de serviço. É neste esforço global que este trabalho se insere.

2 - Materiais e técnicas experimentais



2 - Materiais e Técnicas Experimentais

Tal como referido atrás, o objectivo deste trabalho é utilizar revestimentos multicamadas, depositados sobre as ligas intermetálicas à base de γ -TiAl, para promover a ligação no estado sólido deste tipo de intermetálicos. Assim, em seguida vamos descrever os materiais e as técnicas experimentais utilizadas na produção dos revestimentos multicamadas sobre as ligas intermetálicas, no processamento das ligações e na caracterização microestrutural e mecânica das ligações.

2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas duas ligas baseadas no composto intermetálico γ -TiAl. As composições químicas destas ligas estão apresentadas na tabela II.1.

A liga TiAl-1, proveniente da *Crucible Research*, foi elaborada por pulverometalurgia a partir de pós elementares obtidos por atomização gasosa e apresenta, maioritariamente, uma microestrutura duplex, consistindo numa mistura de grãos monofásicos de γ -TiAl e de grãos lamelares compostos por lamelas das fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al.

A microestrutura da liga TiAl-2 é constituída essencialmente por grãos monofásicos de γ -TiAl e por uma pequena percentagem de grãos lamelares compostos por lamelas das fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al.

Tabela II.1 - Composição química das ligas de TiAl²

TiAl	(% atómica)			
	Ti	Al	Cr	Nb
TiAl - 1	50,90	45,09	1,95	2,06
TiAl - 2	45,98	49,12	1,75	3,15

² Todas as composições químicas apresentadas ao longo do texto são expressas em % atómicas.

2.2 Produção dos revestimentos

A produção dos revestimentos utilizados neste trabalho, como foi referido na motivação para o estudo, foi realizada no laboratório ICEMS pela Dr. Ana Sofia Ramos.

As amostras γ -TiAl foram cortadas com um disco diamantado com as dimensões de aproximadamente 10 x 7 x 3mm.

Uma das superfícies de cada amostra foi polida com lixas de carboneto de silício com granulometrias de 180 até 1200 mesh e posteriormente com uma suspensão de pó de diamante de 3 e 1 μ m. Após o polimento, as amostras foram limpas em ultrasons, em banhos de acetona e álcool, e por fim secas sob um fluxo de ar quente. Após a limpeza as amostras foram colocadas na câmara do equipamento de deposição.

A deposição dos filmes finos multicamada sobre as faces polidas das amostras de TiAl foi realizada por pulverização catódica magnetrão, em corrente contínua, utilizando o equipamento Hartec representado na figura II.1 [95].

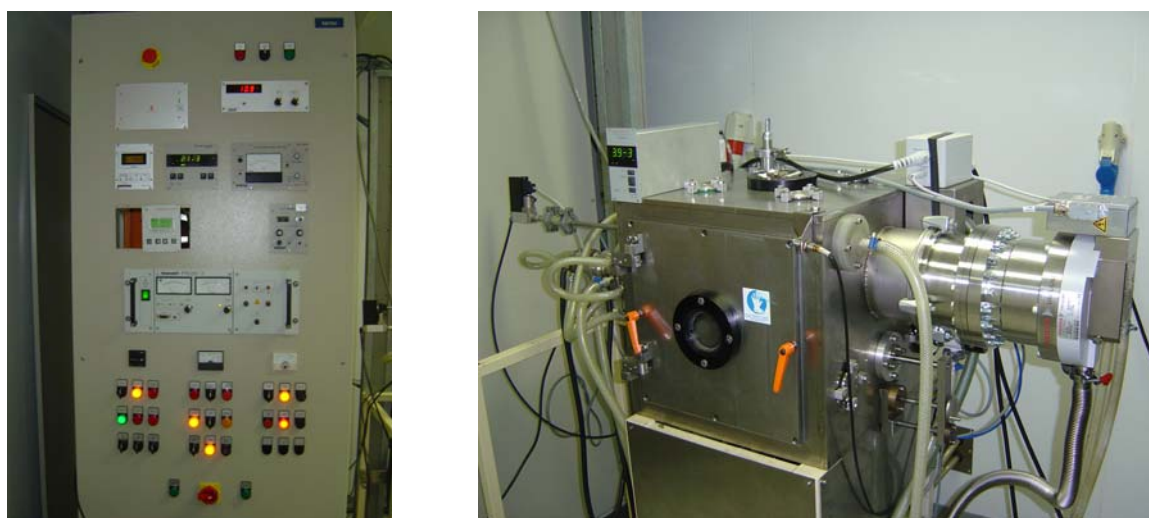
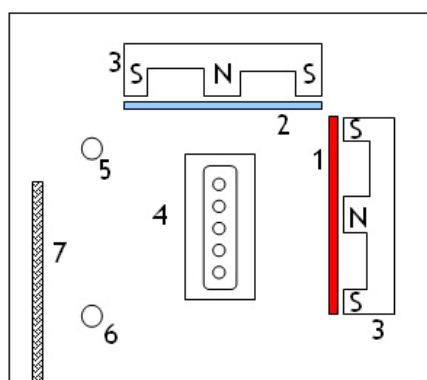


Figura II.1 - Equipamento de pulverização catódica do Instituto de Ciência e Engenharia dos Materiais e Superfícies (ICEMS).

O equipamento de pulverização catódica é constituído por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição e um canhão de iões. O esquema representativo da câmara de deposição é apresentado na figura II.2, os alvos de titânio e de alumínio

foram colocados nas posições 1 e 2 dispostos segundo um ângulo de 90° com os respectivos magnetrões acoplados (3) [95].



Legenda:

- 1 - Alvo de Titânio
- 2 - Alvo de Alumínio
- 3 - Magnetrão
- 4 - Suportes porta-substratos
- 5 - Entrada de Metano
- 6 - Entrada de Azoto
- 7 - Ânodo / cátodo

Figura II.2 - Esquema do interior da câmara de deposição [adaptado da referência 95].

Após a colocação das amostras no porta-substratos (número 4 da figura II.2), a câmara de deposição foi evacuada até atingir uma pressão final de 5×10^{-4} Pa. De seguida, e depois de introduzido argon até perfazer uma pressão de $1,5 \times 10^{-1}$ Pa, foi efectuada a limpeza da superfície dos substratos recorrendo ao canhão de iões. Esta limpeza consistiu num aquecimento por bombardeamento electrónico, seguido de um ataque por partículas Ar^+ . Os filmes foram depositados, após se desligar o canhão de iões, por co-deposição de titânio e alumínio a uma pressão de 3×10^{-1} Pa. A polarização do substrato foi ajustada de modo a garantir uma boa adesão dos filmes ao substrato durante a deposição dos filmes [95]. Durante a deposição, os alvos de titânio e alumínio operaram em simultâneo, estando o suporte porta-substratos em rotação dentro da câmara. A variação da velocidade de rotação dos substratos permitiu a produção de filmes multicamada com diferentes períodos. O período (Δ) é definido como sendo a espessura do filme com uma camada de alumínio e uma de titânio. Neste trabalho foram utilizados filmes multicamada com períodos de 4, 20 e 390 nm, um filme bicamada ($1,2 \mu\text{m}$ Al e $0,8 \mu\text{m}$ de Ti) e filmes monocamada de alumínio e de titânio. Na figura II.3(a) apresenta-se uma microestrutura, observada por microscopia electrónica de varrimento, de um revestimento multicamada com um período aproximadamente de $1,1 \mu\text{m}$ [96]. Na figura III.3(b) é apresentada uma microestrutura, observada em microscopia

electrónica de transmissão, de um revestimento multicamada com um período de 4nm [97]. Todos os filmes depositados começavam com uma camada de titânio, com excepção do filme bicamada. Alguns dos filmes, de período de 4 e de 20nm, começavam e acabavam com um filme mais espesso de titânio, de 20 e 50nm.

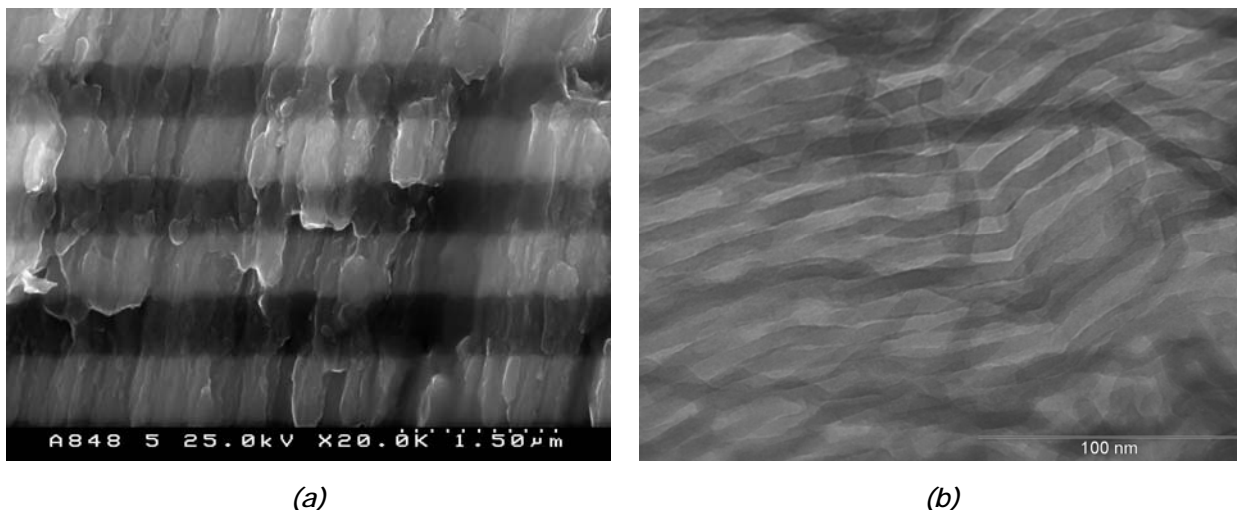


Figura II.3 - (a) Microestrutura em MEV da uma multicamada de Ti e Al [96], (b) Imagem em MET das multicamadas de Ti e Al com um período de 4nm [97].

A cada amostra correspondem duas metades revestidas com filmes de características iguais. Os filmes foram depositados com teores de alumínio entre 44 e 48% e com uma espessura total entre 2 e 3 μ m. As características dos filmes estão resumidas na tabela II.2. Na tabela são apresentados os valores médios seguidos do desvio padrão entre parêntesis.

Tabela II.2 - Características das multicamadas depositadas nas amostras a unir.

Nº de amostras	Período (nm)	Al (%)	Espessura média (μ m)
2	390	43,7	2,2
6	20,57 (0,98)	45,04 (1,52)	2,04 (0,05)
30	3,88 (0,34)	46,05 (2,18)	2,60 (0,74)

Os filmes monocamada, de titânio e de alumínio, tinham uma espessura total de cerca de 3 e de 2,7 μ m, respectivamente. O filme bicamada era constituído por uma camada de alumínio com 1,2 μ m de espessura e uma camada superficial de titânio com 0,8 μ m de espessura.

2.3 Processamento das ligações por difusão

Após a deposição dos filmes multicamada nas superfícies, as amostras com as duas superfícies revestidas eram colocadas em contacto como exemplifica na figura II.4(a).

As experiências de ligação foram realizadas num forno vertical, cujo esquema está representado na figura II.4(b), a este sistema encontrava-se acoplado um sistema de vazio, constituído por uma bomba rotativa e uma bomba turbo-molecular, que proporciona um nível de vazio da ordem dos 10^{-4} mbar. As amostras são colocadas entre dois punções de molibdénio, através dos quais se aplica a pressão. O conjunto encontra-se dentro de um tubo de quartzo em torno do qual se fecha o forno. O forno utilizado é um forno de radiação de infravermelhos.

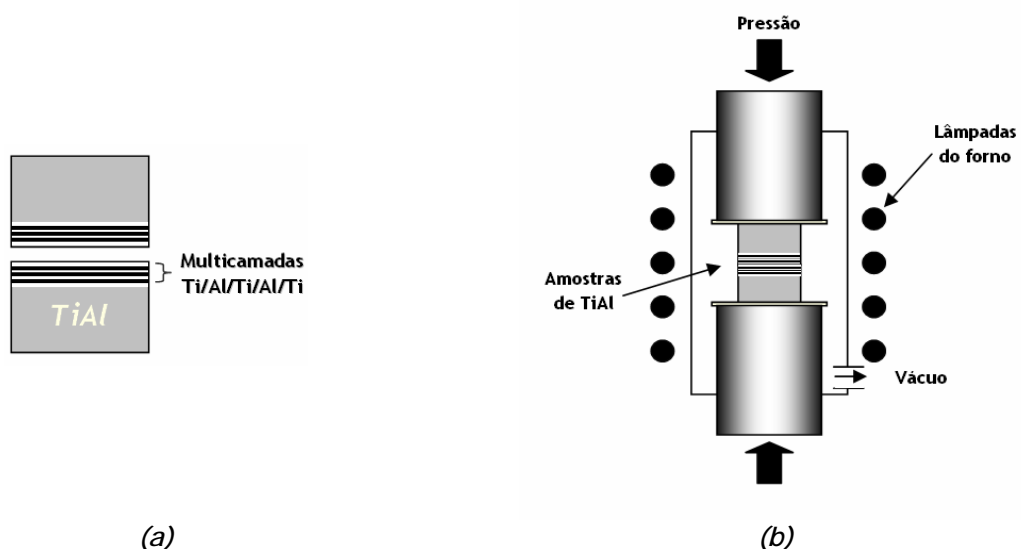


Figura II.4 - Ilustração esquemática (a) das amostras de TiAl com as multicamadas e (b) do forno vertical utilizado nos ensaios de ligação por difusão.

Os ciclos térmicos do processamento das ligações são representados na figura II.5. Após atingir um nível de vazio de cerca de 10^{-4} mbar as amostras foram aquecidas até à temperatura máxima de 600, 700 e 800°C seguindo-se um estágio de 60 minutos e posterior arrefecimento até à temperatura ambiente. As taxas de aquecimento e arrefecimento utilizadas para estas temperaturas foram de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O sistema de vácuo só era desligado quando as amostras atingiam a temperatura ambiente.

Para as experiências realizadas a temperaturas mais elevadas (900 e 1000°C), o tempo de estágio foi mantido em 60 minutos, no entanto, as taxas de aquecimento e arrefecimento passaram a ser de 20°C.min⁻¹. Estes ensaios foram realizados no laboratório GKSS em Hamburgo ³.

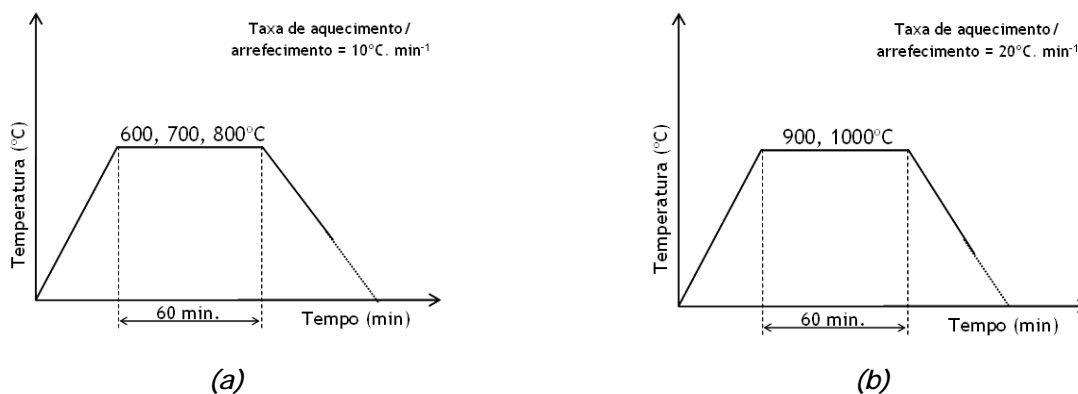


Figura 11.5 - Esquema representativo dos ciclos térmicos utilizados.

Durante o aquecimento e estágio foi aplicada e mantida uma pressão de 50MPa, durante o arrefecimento a pressão não foi controlada o que levou à sua diminuição devido à contracção do conjunto amostras/punções de molibdénio associada à diminuição da temperatura. Esta pressão foi utilizada para todos os ensaios à excepção de um ensaio realizado sob uma pressão de 25MPa.

O resumo das condições de processamento de todas as ligações ensaiadas neste trabalho é apresentado na tabela III.3.

Tabela 11.3- Condições do processamento das ligações para os diferentes revestimentos.

Revestimento	Nº amostras ensaiadas	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Estágio (min)
Momocamadas	2	600	50	60
Bicamada	1	600	50	60
Multicamadas com $\Lambda \approx 390$	2	600	50	60
Multicamadas com $\Lambda \approx 20$	5	600	50	60
	1	800	50	20
Multicamadas com $\Lambda \approx 4$	22	600	50	60
	2	700	50	60
	2	800	50	60
	1	900	25	60
	2	900	50	60
	1	1000	50	60

³ GKSS - Instituto de Materiais do Centro de Investigação de Geesthacht, Hamburgo na Alemanha.

2.4 Caracterização microestrutural das ligações

A caracterização microestrutural das interfaces foi efectuada por microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microscopia electrónica de transmissão (MET). A caracterização química das interfaces foi realizada por espectroscopia de dispersão de energias (EDS), sendo a energia do feixe de electrões de 15KeV no caso das análises realizadas em MEV.

Após o processo de ligação, as amostras unidas foram cortadas perpendicularmente à interface com um disco diamantado. Em seguida procedeu-se à montagem das amostras em resina epoxi de forma a permitir a observação da secção transversal da ligação. Algumas das amostras iniciais foram montadas com uma inclinação para permitir uma melhor observação da interface, estas amostras aparecem referenciadas no texto.

A preparação metalográfica das amostras para a observação em MO e em MEV foi efectuada por polimento mecânico. O polimento foi realizado com lixas de carboneto de silício até uma granulometria de 1200 mesh, de seguida com suspensão de pó de diamante de 15 μ m e, finalmente, com suspensão de sílica coloidal.

Para a observação em MO as amostras foram atacadas com o reagente *Kroll modificado*: 4% HNO₃, 6%HF, 23%H₂O₂ e 67% H₂O (% volúmica).

As amostras para a observação em MET foram cortadas transversalmente com cerca de 0,5mm de espessura, polidas mecanicamente em ambas as faces até se conseguir uma espessura inferior a 0,1mm. Posteriormente, cortaram-se círculos com um diâmetro de 3mm através da técnica de corte por ultra-sons. O polimento final e o furo das lâminas finas foram efectuados por polimento electrolítico numa solução de 60% metanol, 35% etilenoglicol e 5% de ácido perclórico, utilizando uma voltagem de 50V.

2.4.1 Microscopia electrónica

As técnicas de microscopia electrónica recorrem à utilização de um feixe de electrões para iluminar a amostra, em oposição à microscopia óptica que recorre a um feixe de fótons na gama do visível. A utilização de um feixe electrónico de comprimento de onda, diâmetro e abertura angular muito reduzidos, permite obter um poder resolvente e uma profundidade de campo muito superiores aos obtidos em microscopia óptica [98].

O impacto de um feixe de electrões sobre uma amostra resulta na emissão de diversas radiações. As interacções entre os electrões do feixe incidente e os átomos de amostra podem originar a emissão de diferentes sinais, representados na figura II.6 [99].

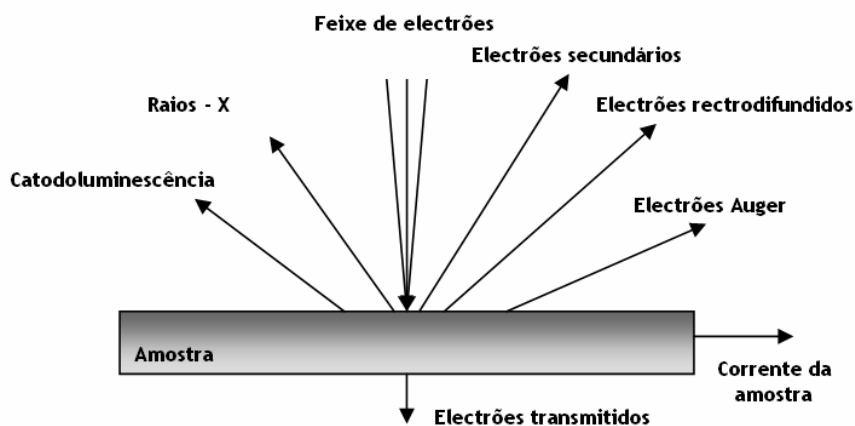


Figura II.6- Radiação resultante da interacção de um feixe de electrões com a amostra [100-102].

As radiações resultantes das interacções primárias podem ainda participar em novas interacções, dependendo da sua energia e da profundidade a que são produzidas, até que abandonam a amostra ou perdem a totalidade da sua energia. O volume de material com uma probabilidade elevada de ocorrência de interacções designa-se por volume de interacção. Cada tipo de sinal emitido tem, por isso, associado um volume de interacção, que está representado na figura II.7 (a). O volume de interacção depende da energia do feixe e do número atómico dos átomos da amostra. Uma energia mais elevada e um menor número atómico aumentam o volume de interacção, como se pode ver na figura II.7 (b).

Em microscopia electrónica, a construção de imagem pode ser realizada aproveitando as diversas radiações, sendo a natureza da informação obtida dependente dos processos físicos que estão na sua origem [102]. Em seguida serão descritos os sinais que foram utilizados no trabalho.

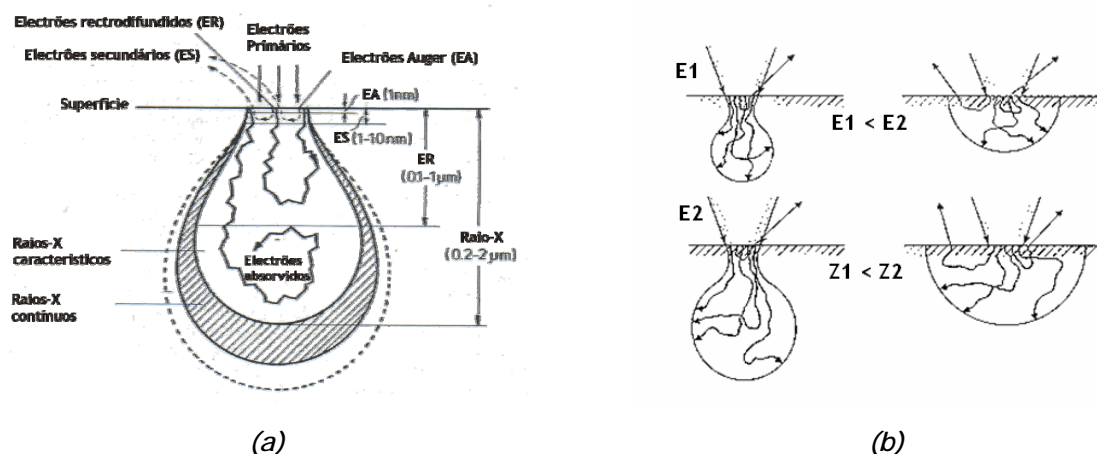


Figura II.7 - (a) Volume de emissão para as diferentes radiações e em (b) variação do volume de interação com a energia do feixe e número atómico da amostra [103].

Electrões secundários

Os electrões secundários são electrões de baixa energia (< 50 eV) emitidos pela superfície da amostra, ver figura II.7. Resultam essencialmente da colisão entre os electrões do feixe incidente e os electrões dos níveis electrónicos exteriores dos átomos. Devido à sua energia estes electrões provêm de uma vizinhança muito próxima do feixe incidente e a profundidade máxima é da ordem de algumas dezenas de Angstroms, como podemos ver na figura II.7(a). O número de electrões secundários produzidos aumenta com o ângulo de incidência do feixe, atingindo o seu valor máximo quando este é rasante, ou seja, o volume de interação aproxima-se da superfície. Esta característica explica o facto deste tipo de electrões originarem imagens de electrões secundários com um forte contraste topográfico [102].

Electrões retrodifundidos

São electrões emergentes de elevada energia, que resultam de colisões elásticas (sem perda de energia) com os átomos. Os electrões retrodifundidos emergem da superfície com energias próximas da do feixe incidente. O número de electrões retrodifundidos produzidos aumenta com o número atómico da amostra, sendo assim responsável pela formação de imagens com contraste de número atómico. Devido à sua elevada energia, estes electrões podem emergir de profundidades maiores quando comparadas com as dos electrões secundários. A resolução duma imagem obtida por electrões retrodifundidos é menor quando comparada com a obtida por electrões secundários. As imagens obtidas em MEV utilizando este tipo de radiação contêm dois tipos de informação: química e topográfica. A informação química advém do número atómico do elemento, enquanto que a informação topográfica advém do relevo da superfície da amostra. Para além destas, existem outras informações associadas às características da amostra que resultam, por exemplo, da orientação cristalográfica dos grãos [102].

Raios-X

A emissão de raios-X compreende duas componentes:

Raios-X contínuo - de fundo contínuo cuja intensidade e distribuição espectral depende do número atómico médio local da amostra e da energia do feixe incidente. Os electrões do feixe podem sofrer difusão inelástica devido ao campo criado pelo núcleo atómico, havendo transferência de energia. Esta energia é emitida na forma de radiação de raios-X contínuo, ou seja, a distribuição de energia desta radiação é contínua até à energia do feixe.

Raios-X característico - radiação característica dos elementos presentes no microvolume excitado pelo feixe electrónico. Após a produção dos electrões secundários, o átomo fica num estado excitado e quando regressa ao seu estado fundamental perde uma pequena quantidade de energia na forma de fótons de raios-X [98-102].

2.4.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento

Esta técnica veio complementar e superar a utilização da microscópio óptico isto porque a técnica reúne um elevado poder de resolução e uma grande profundidade de campo e oferece umas séries de possibilidades de obtenção de imagens.

O equipamento utilizado neste estudo foram os microscópios electrónicos de marca JEOL que pertencem ao CEMUP - Centro de Investigação de Materiais da Universidade do Porto (figura II.8). A caracterização microestrutural foi realizada com base em imagens de electrões secundários e imagens de electrões retrodifundidos obtidas com um feixe de electrões de 15KeV.



Figura II.8 - Equipamentos de MEV utilizados na caracterização microestrutural [104].

A utilização do MEV torna-se mais eficiente quando complementa a observação microestrutural com informações de composição química. Neste trabalho essas informações foram obtidas através de EDS e, tal como para as imagens, foi utilizado um feixe de 15KeV.

A microanálise electrónica por dispersão de energias é baseada na detecção de raios-X característicos emitidos de uma região da amostra. A energia das linhas de raios-X característicos é específica do número atómico dos elementos constituintes da amostra e é utilizada na sua identificação [102]. Espectros de raios-X podem ser obtidos para a maioria dos elementos da tabela periódica, com excepção do hidrogénio, porém, a emissão dos 10 primeiros elementos de baixo número atómico consiste de bandas na região de baixa energia, onde as perdas por absorção nas amostras são grandes.

A intensidade de raios-X emitida por vários elementos numa amostra é aproximadamente proporcional às fracções em peso de cada elemento que emite a radiação. No entanto, a razão de intensidade do pico de um elemento na amostra em relação a um padrão, não reflecte necessariamente a razão de concentração com precisão suficiente, sendo necessário a utilização de vários factores de correcção [102].

2.4.1.2 Microscopia Electrónica de Transmissão

O microscópio electrónico de transmissão é estruturalmente análogo ao microscópio óptico. Uma apresentação esquemática do microscópio é mostrada na figura II.9. A fonte luminosa é um canhão de electrões, normalmente constituído por um filamento de tungsténio aquecido a uma temperatura elevada de forma a libertar electrões. Os electrões são acelerados num campo eléctrico até energias de 100 a 400 keV.

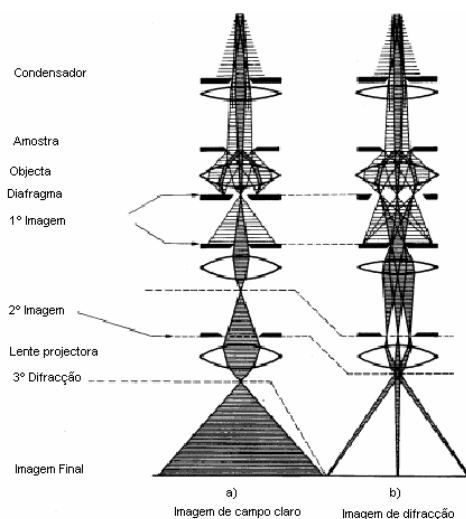


Figura II.9 - Esquema de um microscópio electrónico de transmissão em que representa a obtenção de uma imagem em (a) campo claro e (b) difracção electrónica [105].

As amostras observáveis nestes microscópios tem que ser transparentes ao feixe de electrões, por isso são amostras com uma espessura muito reduzida. As zonas observáveis têm espessuras com valores de 10 a 100 nm. O diâmetro típico das amostras é de 3mm.

No microscópio electrónico de transmissão são obtidas imagens da microestrutura e padrões de difracção electrónica.

Campo claro

As imagens de campo claro utilizam o sinal do feixe de electrões transmitido tirando proveito do contraste de massa ou do contraste de difracção da microestrutura dos materiais. Esta técnica é especialmente usada para observar grãos e defeitos de estruturas dos materiais (i.e. deslocações, falhas de empilhamento e maclas), são também observadas segundas fases tais como precipitados ou inclusões. Com este tipo de imagem podem ser resolvido pormenores estruturais com dimensões até 1nm [105].

Campo escuro

A obtenção deste tipo de imagem é semelhante à técnica de campo claro mas, enquanto que em campo claro se utiliza a totalidade do feixe, em campo escuro só se utiliza parte do feixe transmitido para a construção da imagem. A imagem é obtida seleccionando um ponto do padrão de difracção electrónica obtido. Como cada ponto do padrão de difracção é resultado da difracção do feixe pelos planos da amostra com a mesma orientação, a imagem observada em campo escuro mostra os grãos com essa orientação iluminados e brilhantes, os restantes escuros. Isto permite agrupar a informação relativa à difracção (i.e., cristalografia) com a informação de regiões específicas ou fases da amostra. Com a técnica de campo escuro consegue-se ter uma resolução mais alta do que pela imagem formada por campo claro e é principalmente usada para obter imagens de defeitos da estrutura na ordem dos nanómetros [105].

Difracção de electrões

É possível ver e registrar um padrão de difracção de electrões de áreas seleccionadas das amostras, dependendo do diafragma utilizado estas áreas podem ser tão pequenas quanto 1 μ m. Reduzindo o diâmetro do feixe a dimensões muito pequenas, é possível adquirir padrões de microdifracção de regiões tão pequenas quanto 1nm. O principal objectivo da técnica de difracção de electrões é

identificar a estrutura cristalina dos materiais e estabelecer relações de orientação entre as diferentes fases [105].

A caracterização estrutural levada a cabo ao longo deste trabalho foi realizada num microscópio Hitachi a operar com um feixe de electrões de 360KeV. Este microscópio tem acoplado um sistema de análise química por EDS que foi utilizado de forma pontual para comparar teores em titânio em diferentes grãos das intercamadas observadas.

2.5 Caracterização mecânica das interfaces

As interfaces foram caracterizadas mecanicamente através da realização de ensaios de dureza. A necessidade de avaliar as propriedades mecânicas da ligação obriga à realização de ensaios para a avaliação da resistência à deformação. Assim, e como o ensaio de dureza é dos ensaios mecânicos mais utilizados devido à sua simplicidade e ao facto de ser um ensaio não destrutivo, optou-se por utilizar este ensaio para a caracterização mecânica das interfaces.

Realizaram-se ensaios Vickers de microdureza e ultramicrodureza. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados num microdurímetro Shimadzu. A intensidade e o tempo de aplicação da carga foram de 147mN e 15 segundos respectivamente.

Nos ensaios de ultramicrodureza foi utilizado o equipamento de dureza Fisherscope H100. Como podemos ver pela figura II.10 este equipamento é composto por uma unidade de controlo comandada por um computador, o qual permite a aquisição, registo e o tratamento de dados, e por uma cabeça de medição com a respectiva unidade de posicionamento. A cabeça de medição e a unidade de posicionamento estão protegidas por um sistema de amortecimento de vibrações. Este equipamento permite aplicar cargas com grande precisão, dentro de uma gama de valores de 0,4mN a 1N. O valor da carga e o tempo de manutenção são ajustados pelo operador. A medição da profundidade da indentação é realizada através de um sensor de deslocamento capacitivo com uma resolução de 2nm. A carga é aplicada electromagneticamente e a resolução é superior a 1 μ N.

No início do ensaio o indentador aproxima-se da amostra a uma velocidade de $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Durante o ensaio a aplicação da carga, P , faz-se por intervalos para que dois valores consecutivos satisfaçam a equação: $\sqrt{P_i} - \sqrt{P_{i-1}} = \text{constante}$ [107].



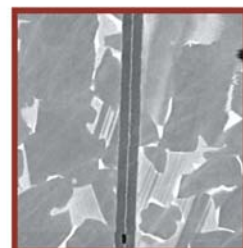
Figura II.10 - Equipamento de ultramicrodureza do ICEMS.

O número de passos utilizado foi de 60 e o intervalo de tempo entre eles de 0,5 segundos. Durante a carga e a descarga são utilizados os mesmos tempos. Para cada carga a profundidade de indentação, h , é monitorizada e armazenada num ficheiro sob a forma h versus P . A carga máxima do ensaio é mantida durante 32 segundos e a profundidade de indentação é gravada em função do tempo.

Antes da utilização do equipamento é efectuada a calibração segundo o procedimento descrito por Fernandes e Cavaleiro [106] e Antunes *et al.* [107].

Como se pretende avaliar mecanicamente a zona da interface, que tem uma espessura de cerca de $4\mu\text{m}$, foram testadas 5 cargas diferentes (50, 30, 17, 15 e 10mN) com o objectivo de seleccionar a que melhor se ajustava à caracterização da dureza da interface. A carga seleccionada para estes ensaios foi a de 30mN, uma vez que a profundidade de indentação atingida com cargas inferiores foi insuficiente para a obtenção de resultados fiáveis.

3 - Apresentação dos resultados



3 - Apresentação dos Resultados

A apresentação de resultados está organizada em duas partes, na primeira são apresentados os resultados da caracterização microestrutural das ligações e, na segunda, os resultados da caracterização mecânica de algumas dessas ligações.

No início das experiências de ligação, submeteram-se duas amostras de TiAl sem revestimento a um ciclo térmico a 600°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa. No fim do ensaio as amostras de TiAl não se encontravam unidas.

Nenhumas das amostras cujo revestimento terminava com uma camada de Al, inclusive a amostra revestida com monocamada, se encontrava unida no fim do processamento, que nestes casos foram efectuados a 600 e 700°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa.

Também foram realizados dois ensaios de ligação sobre amostras com as superfícies a unir revestidas com filmes dissimilares, um a terminar numa camada de titânio e o outro de alumínio. Estes ensaios foram realizados a 600 e 700°C sem sucesso.

3.1 Caracterização microestrutural

As amostras de TiAl revestidas com a monocamada de Ti e a bicamada foram ensaiadas sob as mesmas condições, a 600°C durante 60 minutos e sob uma pressão de 50MPa. Após o ensaio ambas as amostras se encontravam unidas. Estas amostras foram montadas em resina inclinadas e essa inclinação proporcionou-lhes um factor de ampliação de 1,7 e 2,88x respectivamente para a monocamada e para a bicamada.

A amostra revestida com a monocamada de titânio quando observada em MO apresentava uma fissura ao longo da interface, como se pode ver na figura III.1(a). Podemos ainda destacar a observação de duas camadas, uma no centro da intercamada e outra junto ao TiAl.

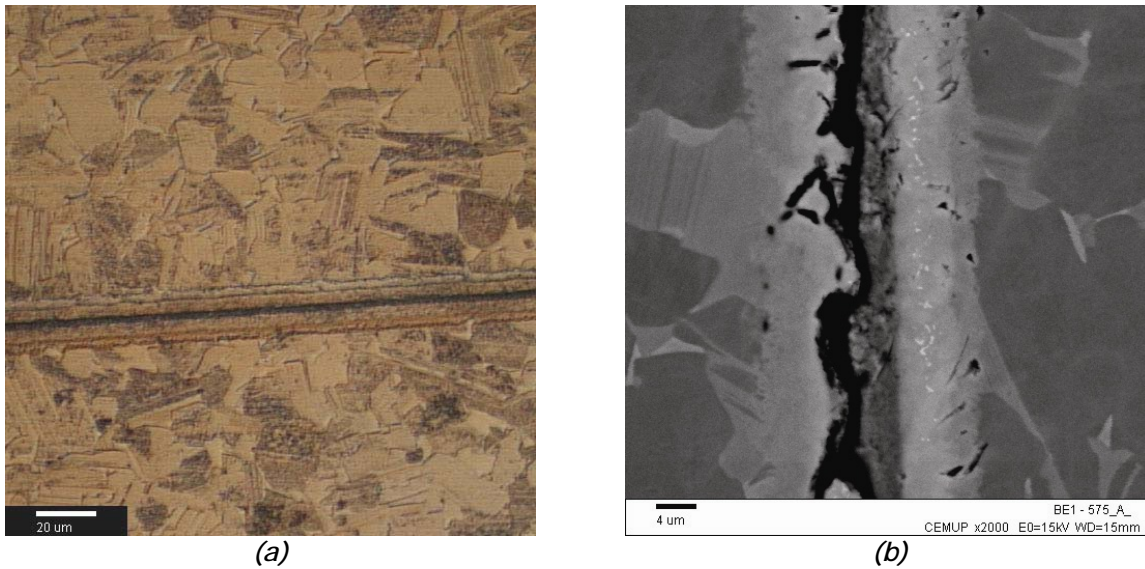
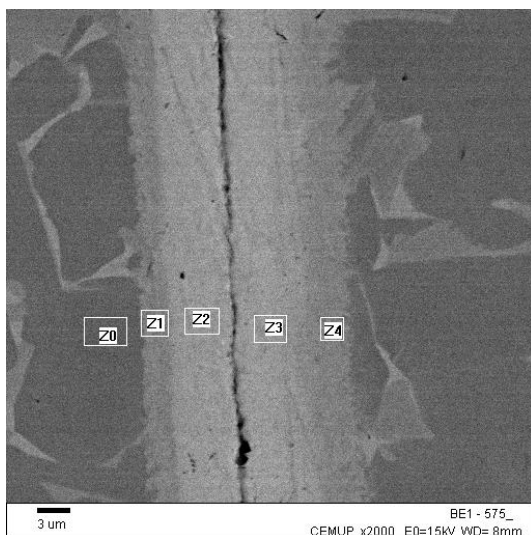


Figura III.1 - Imagem da zona de ligação da amostra, revestida com a monocamada de titânio, processada a 600°C: (a) obtida por MO e de (b) obtida por MEV em electrões retrodifundidos.

Na observação em MEV foram comprovados os resultados de MO. A imagem de electrões retrodifundidos da figura III.1(b) evidência a diferente composição química das camadas e a presença da fissura irregular.

A composição química das diferentes camadas da intercamada foi determinada por EDS, as zonas analisadas e os resultados das análises estão representados na figura III.2.



(% atómica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z0	51,24	45,29	1,83	1,64
Z1	69,85	27,89	1,50	0,76
Z2	94,71	4,36	0,29	0,64
Z3	93,78	5,48	0,15	0,59
Z4	68,35	29,56	1,40	0,69

(a)

(b)

Figura III.2 - (a) Imagem de electrões retrodifundidos da amostra revestida com a monocamada de titânio e processada a 600°C, onde se encontram identificadas as zonas analisadas por EDS e (b) tabela com a composição química das diferentes zonas analisadas.

A intercamada apresenta uma região central, zonas Z2 e Z3, composta essencialmente por titânio ($\approx 94\%$ Ti) rodeada por regiões, Z1 e Z4, com um teor em titânio muito próximo do de Ti_3Al ($\approx 69\%$ Ti).

Pelas observações em MO da intercamada da amostra revestida com a bicamada verifica-se a existência de ligação entre os filmes em algumas zonas, no entanto, a adesão dos filmes ao material de base é esporádica, figura III.3. Tal como na amostra anterior, também se observam várias camadas na intercamada.

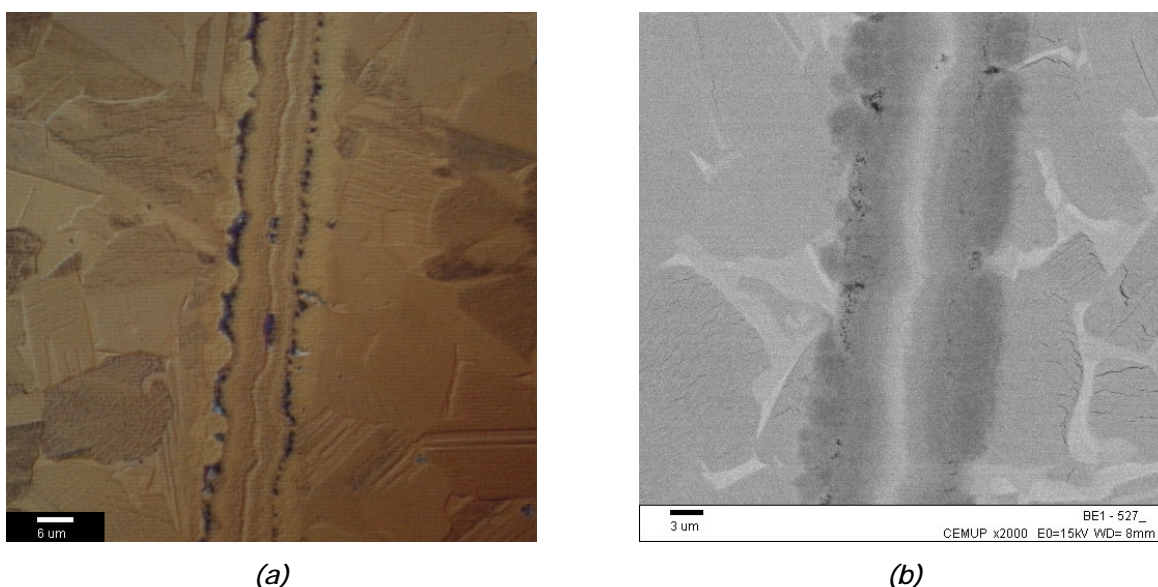
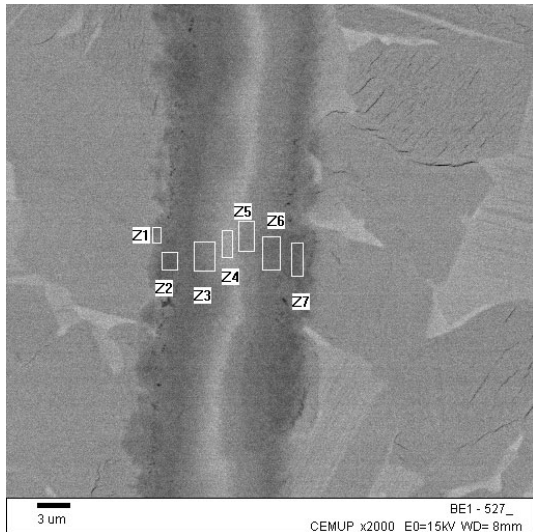


Figura III.3 - Microestruturas das zonas de ligação da amostra revestida com a bicamada e processada a $600^\circ C$, observada por: (a) MO e por (b) MEV.

A observação desta ligação por MEV, figura III.3(b), veio confirmar a união entre os filmes e a formação de camadas com diferentes composições químicas; a composição destas camadas determinadas por EDS está indicada na figura III.4. O teor em titânio diminui do centro da ligação para o $TiAl$ de base. No centro da ligação, na região correspondente à camada de titânio, formou-se uma camada com a composição química da fase Ti_3Al , cerca de 70% de titânio na zona Z4; esta região é rodeada por regiões com composições típicas da fase $\gamma-TiAl$, cerca de 55% de titânio nas zonas Z3 e Z5; junto ao $TiAl$ de base existem regiões mais pobres em titânio, entre 36 a 38% nas zonas Z1, Z2, Z6 e Z7, que correspondem às regiões da camada de alumínio do filme e cuja composição sugere a formação da fase $TiAl_2$.



(a)

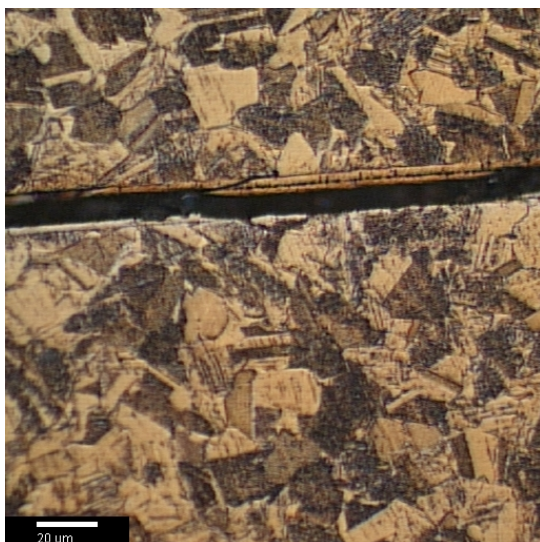
(% atómica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1=Z7	35,93	62,05	1,18	0,84
Z2=Z6	38,29	61,36	n.d.	0,35
Z3=Z5	55,83	44,17	n.d.	n.d.
Z4	70,65	29,35	n.d.	n.d.

n.d. - elemento não detectado.

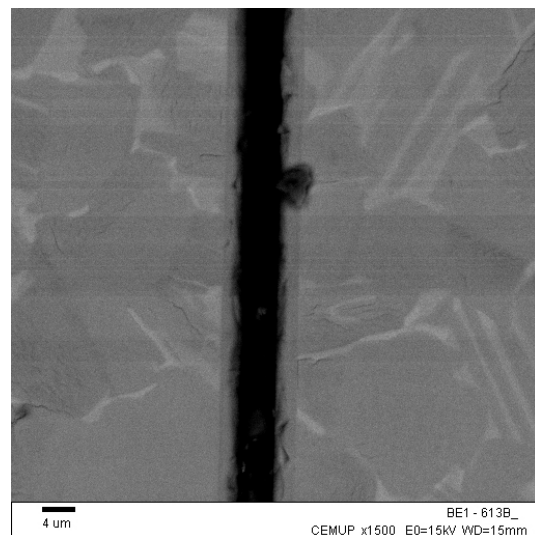
(b)

Figura III.4 - (a) Microestrutura obtida por MEV da amostra revestida com a bicamada e processada a 600°C com a representação das zonas analisadas por EDS e em (b) composição química das diferentes zonas analisadas.

As amostras com filmes multicamada com um período de 390nm foram ligadas a 600°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa. A observação da intercamada tanto por microscopia óptica como microscopia electrónica de varrimento, figura III.5, permite verificar a existência de zonas onde os filmes se apresentam ligados mas estão descolados do material base, evidenciando uma fraca adesão do filme ao substrato.



(a)



(b)

Figura III.5 - Imagens da microestrutura da amostra revestida com um filme multicamada com um período de 390nm e processada a 600°C, obtidas por (a) MO e por (b) MEV.

Foram ensaiadas seis amostras revestidas com filmes multicamadas com períodos de 20nm; cinco foram ensaiadas à temperatura de 600°C durante 60 minutos e a outra amostra foi ensaiada a 800°C durante 20 minutos sob uma pressão de 50MPa. O revestimento de uma das amostras ensaiadas a 600°C e o da ensaiada a 800°C tinham filme inicial e superficial mais espesso em titânio, 50nm.

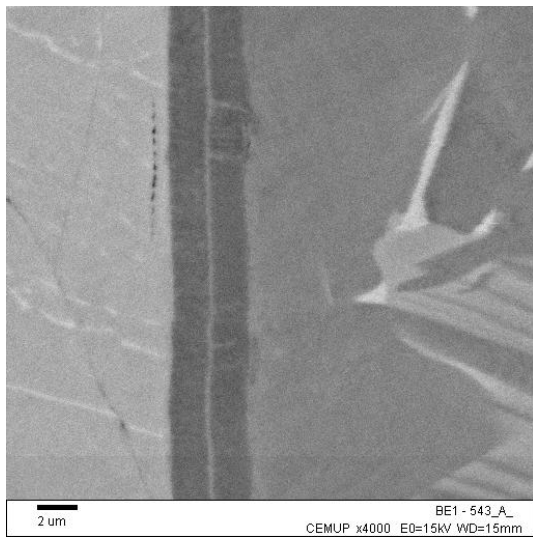
Nenhuma das ligações processadas utilizando estes filmes apresentava ligação nos topos das amostras, devido ao facto das superfícies não serem perfeitamente planas o contacto entre as partes a ligar não ocorreu ao longo de toda a zona de ligação.

No final dos ensaios a 600°C, duas das amostras encontravam-se unidas assim como a amostra ensaiada a 800°C durante 20 minutos. Estas amostras unidas foram observadas por MO e por MEV e os resultados destas observações vão ser apresentados de seguida.

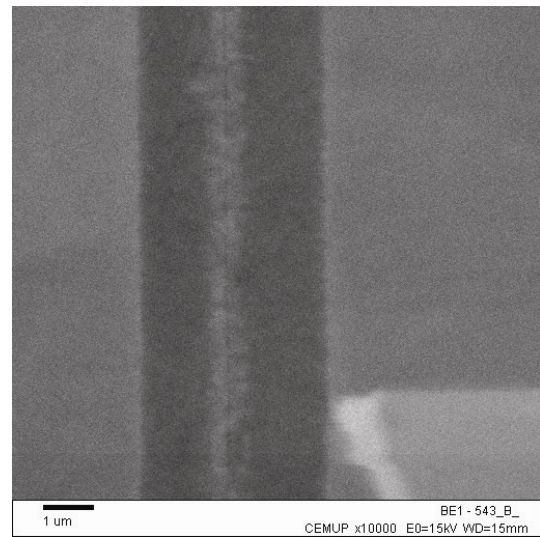
Na figura III.6 são apresentados diferentes aspectos da microestrutura da intercamada das duas amostras revestidas com multicamadas com período de 20nm processadas a 600°C durante 60 minutos. A existência de fissuras ao longo da zona de ligação e no material de base, porosidade, zonas com falta de união e irregularidades nos filmes são as características mais evidentes destas ligações. Nestas amostras só cerca de um terço da interface observada se encontrava efectivamente ligada.

As zonas analisadas e os valores das análises realizadas por EDS estão apresentados nas figuras III.6(c) e (d), respectivamente. As duas amostras processadas a 600°C revelaram uma composição semelhante.

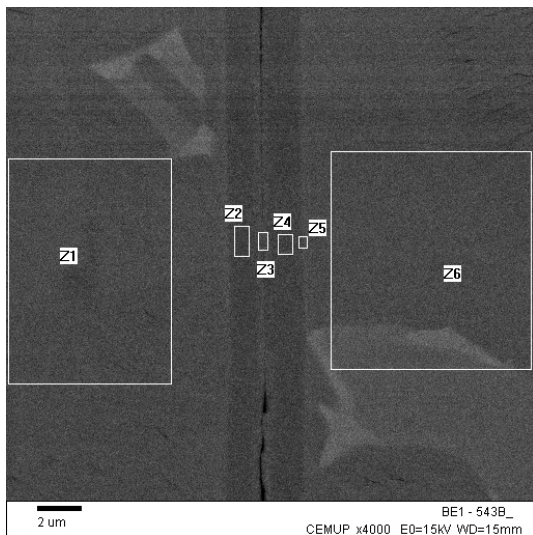
As zonas Z2 e Z4 possuem uma composição semelhante e muito próxima da do material de base, este facto era esperado visto que os filmes iniciais são iguais. A existência de uma zona central mais clara na imagem de electrões retrodifundidos é indicativa da presença de uma camada mais rica em titânio, que também é verificado na análise por EDS zona Z3 da figura III.6(c) e (d). Este resultado é devido ao filme superficial de titânio. Não foi detectado nem crómio nem nióbio no centro da intercamada.



(a)



(b)



(c)

(% atômica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	53,08	43,01	1,92	1,99
Z2	57,70	42,30	n.d.	n.d.
Z3	60,69	39,31	n.d.	n.d.
Z4	56,88	43,12	n.d.	n.d.
Z5	56,02	42,97	0,68	0,34
Z6	52,88	43,07	1,79	2,26

(d)

Figura III.6 - Imagens obtidas por MEV da ligação das amostras revestidas com multicamada de período de 20nm e processadas a 600°C durante 60 minutos da (a) zona da ligação sem defeitos, (b) região da ligação da outra amostra e (c) representação das zonas analisadas por EDS. (d) Resultados das análises EDS.

A amostra processada a 800°C durante 20 minutos encontrava-se unida no fim do ensaio. As microestruturas observadas por MEV estão apresentadas na figura III.7. Como podemos ver, a zona de ligação tem um aspecto bastante homogêneo em toda a sua extensão, figura III.7(a), a falta de união só se verifica nas extremidades da amostra, de que é exemplo a figura III.7(b).

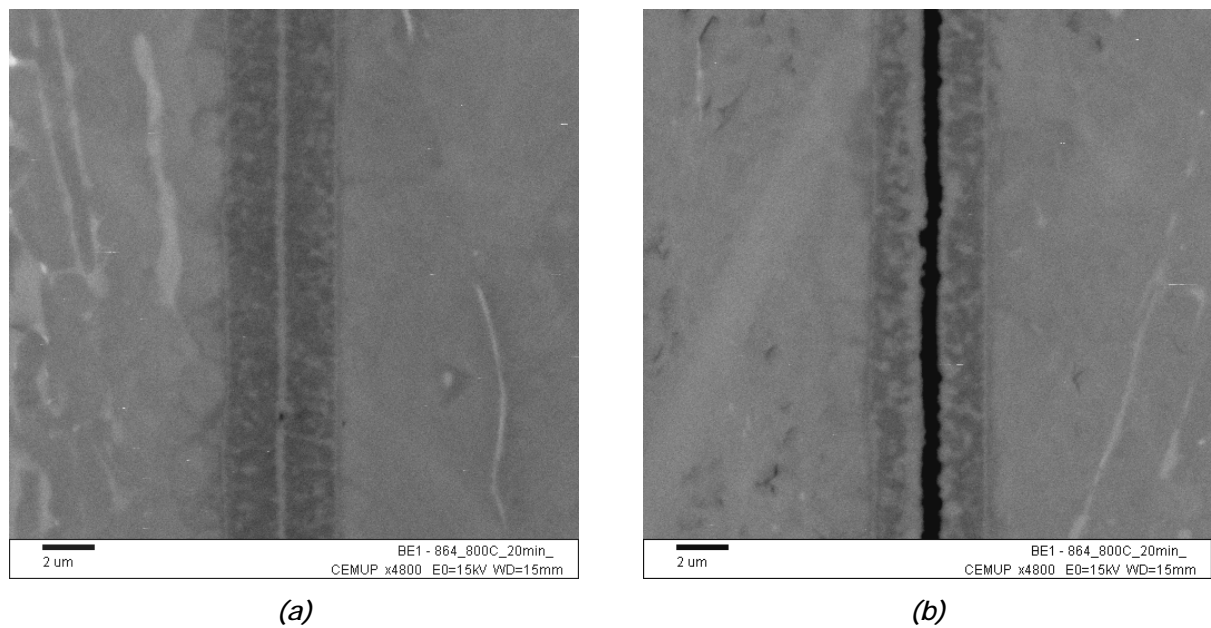
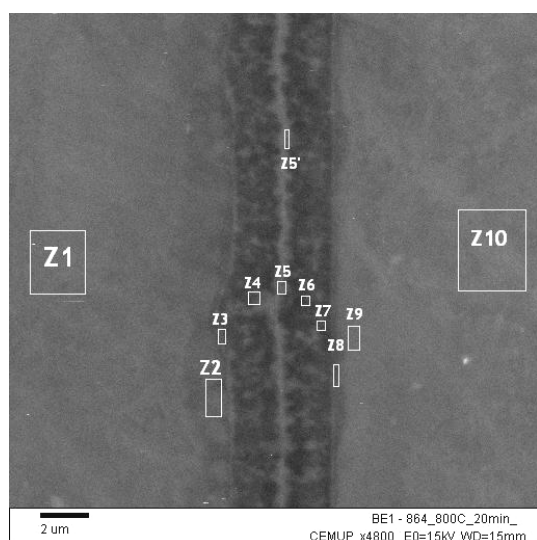


Figura III.7 - Microestruturas observadas por MEV da zona de ligação da amostra, revestida com a multicamada de período de 20nm com uma camada superficial de 50nm de titânio, processada a 800°C durante 20 minutos da (a) zona do centro da ligação e da (b) zona perto de uma das extremidades da amostra.

As zonas analisadas e as respectivas composições químicas estão representadas na figura III.8(a) e (b), respectivamente. A zona de ligação apresenta uma composição química muito semelhante à do material base. Ainda podemos verificar que para estas temperaturas a difusão entre as multicamadas e o TiAl foi mais intensa, isto pode ser confirmado pela detecção de crómio no centro da intercamada, já que este elemento não faz parte da composição química inicial das multicamadas.

Nas figuras III.7 e 8 são observadas manchas brancas na intercamada. Não foi possível determinar uma composição química destas manchas devido à sua pequena dimensão, isto porque a influência da área circundante seria demasiado elevada. No entanto, a análise por EDS revelou que são áreas mais ricas em titânio, este aumento do teor de titânio pode ser indicativo da presença da fase α_2 -Ti₃Al.

A existência no filme de uma camada inicial e final mais espessa em titânio (50nm) nesta amostra explica a observação de zonas mais claras nas interfaces (TiAl/filme e filme/filme). Esta zona mais clara é mais evidente que na amostra revestida com multicamadas de período de 20nm.



(a)

(% atômica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	51,15	44,05	2,60	1,51
Z2	52,26	43,79	2,19	1,24
Z3	57,58	40,95	0,81	0,64
Z4	57,19	41,89	0,22	0,66
Z5	61,56	37,81	n.d.	0,63
Z5'	61,18	38,37	n.d.	0,45
Z6	57,00	42,52	n.d.	0,48
Z7	57,05	42,09	0,20	0,66
Z8	58,93	39,56	0,73	0,71
Z9	51,84	43,91	2,42	1,34
Z10	51,30	43,96	1,94	2,58

(b)

Figura III.8 - (a) Representação das zonas analisadas por EDS da ligação da amostra da figura III.7 e (b) respectiva composição química.

Foram realizados 30 ensaios de ligação com amostras revestidas com multicamadas de período de 4nm. Destes ensaios vinte e dois foram realizados a 600°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa.

Os ensaios realizados a 600°C sobre amostras com filmes em que a primeira e última camada era de 2nm de titânio não tiveram sucesso, na totalidade realizaram-se 13 ensaios. Nas mesmas condições de processamento foram ensaiadas 9 amostras com filmes a começar e terminar em 50nm de titânio; em dois destes ensaios estabeleceu-se uma ligação entre as amostras, noutra ensaio as amostras uniram mas a ligação partiu durante o corte, nos seis ensaios restantes não se estabeleceu ligação.

À temperatura de 700°C foram ensaiadas sem sucesso duas amostras com filmes com uma camada superficial de 20nm de titânio.

A 800°C foram realizados dois ensaios, um com camadas iniciais e finais de 2nm de titânio e outra com estas camadas de 50nm. Tal como a 600°C a ligação só se estabeleceu na presença da camada superficial mais espessa de titânio.

Realizaram-se alguns ensaios a temperaturas mais elevadas, três a 900°C e um a 1000°C, a estas temperaturas a duração do estágio manteve-se mas as velocidades de arrefecimento e aquecimento aumentaram para 20°C.min⁻¹. A 900°C

ensaíram-se amostras com filmes a terminar em 2 e em 20nm de titânio sob uma pressão de 50Mpa; ambos os ensaios permitiram estabelecer a ligação entre as duas partes da amostra. Uma amostra com uma camada superficial de 2nm de titânio foi também ensaiada a 900°C mas com uma pressão de apenas 25MPa, a união obtida partiu durante o corte. O ensaio a 1000°C foi realizado numa amostra com filmes que terminam em camadas de 2nm de titânio e a ligação foi efectuada com sucesso.

Os resultados das três amostras processadas à temperatura de 600°C durante 60 minutos que uniram, amostras em que o revestimento começava e acabava com 50nm de titânio, serão apresentadas de seguida.

A superfície de contacto entre as duas partes da amostra, que após a união não resistiu ao corte transversal foi observada em MEV, em algumas zonas esta superfície apresenta relevo típico de uma superfície de fractura, como se pode observar na figura III.9(a). Para efeitos de comparação apresenta-se na figura III.9(b) a superfície de uma amostra que não ligou quando submetida às mesmas condições de ensaio. A diferença na morfologia das duas superfícies é um indicativo claro de, num dos casos, se ter formado uma ligação que fracturou durante o corte.

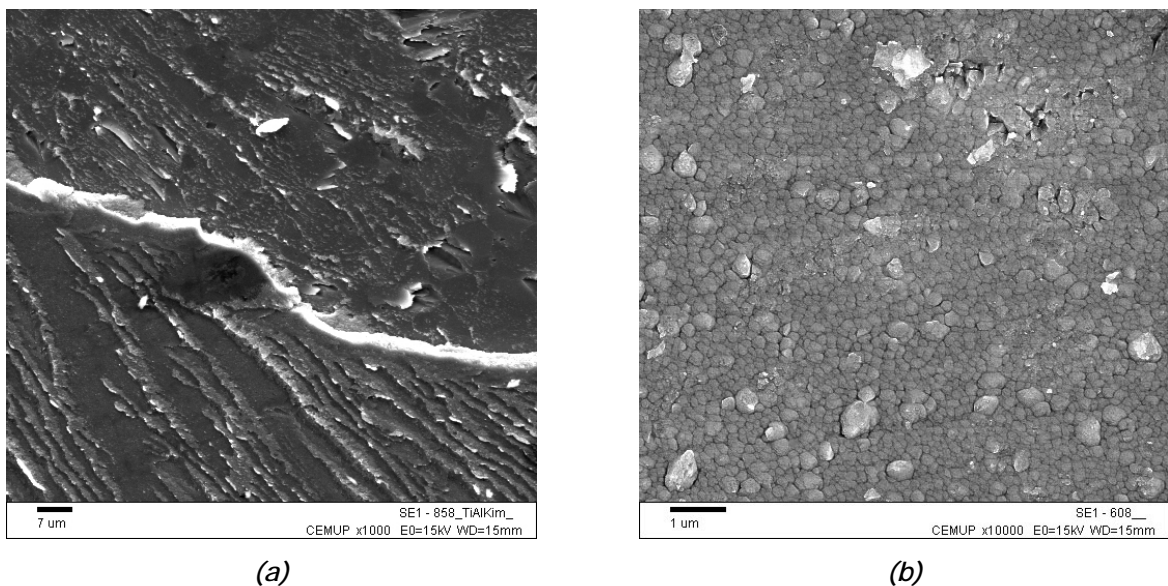


Figura III.9 - Imagens de MEV de superfície de amostras, revestidas com multicamada de período de 4nm, processadas a 600°C durante 60 minutos. A superfície representada em (a) pertence a uma amostra que uniu durante o ensaio e partiu durante o corte, a representada em (b) pertence a uma amostra que não ligou durante o ensaio.

As amostras processadas a 600°C apresentam ligações semelhantes e são apresentadas nas figuras III.10 e 11. Estas amostras apresentam consideráveis regiões não ligadas, cerca de um quarto do comprimento total observado numa das amostras e três quartos na outra. A falta de ligação é o resultado do deficiente contacto entre as duas metades a unir, provocado pelo facto das superfícies não serem planas, e da existência de porosidade como a que se apresenta na figura III.10(a).

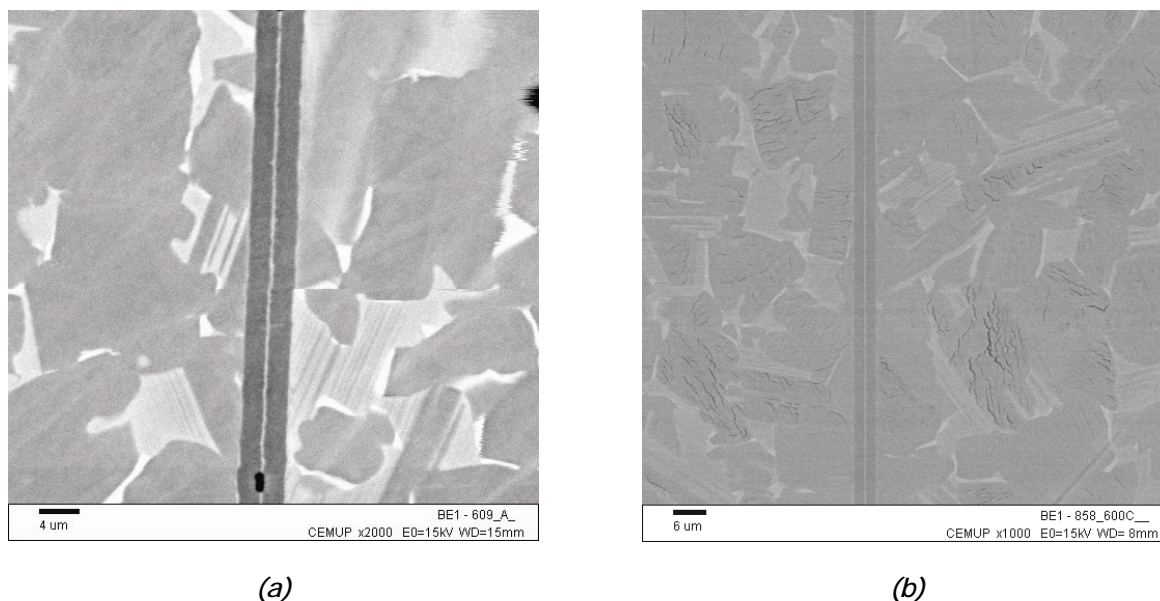
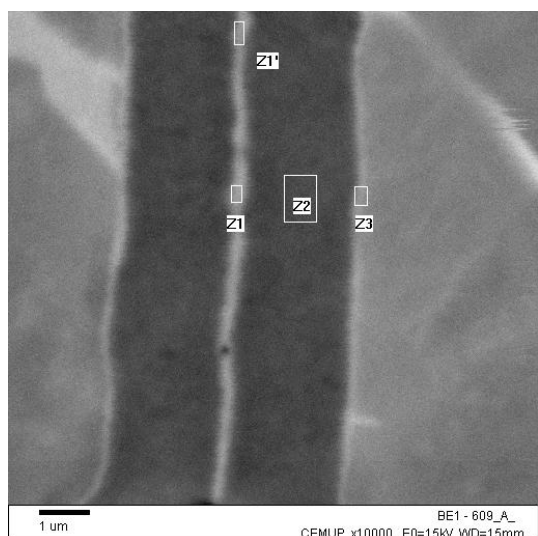


Figura III.10 - Imagens obtidas por MEV da zona de ligação das duas amostras, revestidas com multicamadas de período de 4nm com uma camada inicial e final de 50nm de titânio, processadas a 600°C durante 60 minutos.

Na figura III.11 é apresentada uma ampliação da ligação da figura III.10(a). Esta imagem, tal como as duas anteriores, permite constatar a presença de uma camada mais clara na zona central da ligação e entre os filmes e o material de base. O enriquecimento em titânio na zona central da ligação é, tal como atrás referido, o resultado da deposição de filmes que terminam em camadas mais espessas de titânio. A variação da composição química na secção transversal da ligação foi avaliada por análises EDS, as zonas analisadas e os resultados são apresentados na figura III.11. A zona central da ligação com aproximadamente 58% Ti, zonas Z1 e Z1', e as zonas junto ao material de base com 56% Ti, zona Z3, são ligeiramente mais ricas em titânio que o resto da intercamada, com 54% Ti.



(% atômica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	57,89	42,11	n.d.	n.d.
Z1'	58,53	41,47	n.d.	n.d.
Z2	53,51	46,49	n.d.	n.d.
Z3	56,46	42,30	0,83	0,41

(a)

(b)

Figura III.11 - (a) Imagem observada por MEV de outra zona da ligação da amostra da figura III.10(a), onde estão assinaladas as áreas analisadas por EDS e (b) a composição química dessas zonas.

Como já referido, não foi obtida nenhuma ligação nas duas amostras processadas a 700°C durante 60 minutos. Os filmes destas amostras terminavam numa camada superficial de 20nm de titânio.

Foram realizados dois ensaios a 800°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa. Só se obteve ligação no ensaio de uma das amostras, aquela cujo filme começava e acabava com uma camada de 50nm de titânio. A observação da intercamada em MEV confirmou a existência de ligação entre ambas as partes da amostra, como pode ser observado na figura III.12, não se tendo detectado a presença de porosidades na zona ligada. O enriquecimento em titânio na região central é constatado pela linha mais clara, também se detectaram pequenas zonas globulares enriquecidas em titânio dispersas pelos filmes, denominadas por “manchas brancas” e indicadas na figura III.12(b). Esta amostra também não apresentava superfícies de ligação planas pelo que a extensão da ligação ficou reduzida a cerca de um quarto da extensão total da ligação.

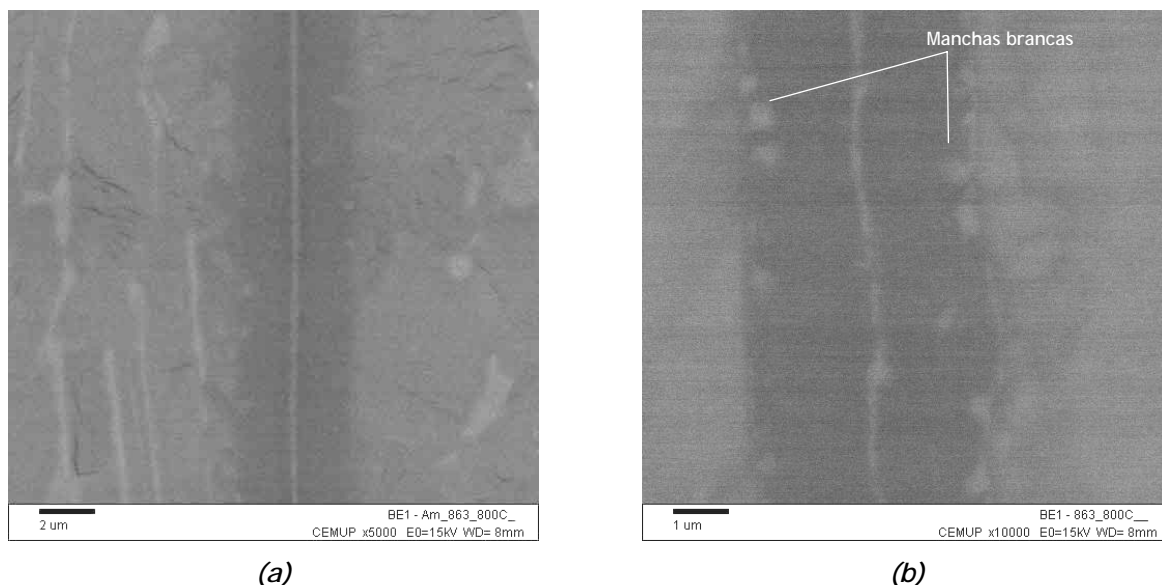


Figura III.12 - Imagem em electrões rectrodifundidos obtida por MEV da ligação da amostra, revestida com multicamada de período de 4nm, processada a 800°C durante 60 minutos, em (a) aspecto geral e em (b) ampliação de uma zona ligada.

A 900°C foram processadas duas amostras com uma pressão de 50 MPa, com resultados positivos, e uma com uma pressão de 25 MPa, esta última sem sucesso.

Uma das amostras ensaiadas com a pressão de 50MPa estava revestida com um filme superficial de 20nm de titânio. O resultado dessa ligação pode observar-se na figura III.13, as imagens não mostram evidência da zona central mais rica em titânio.

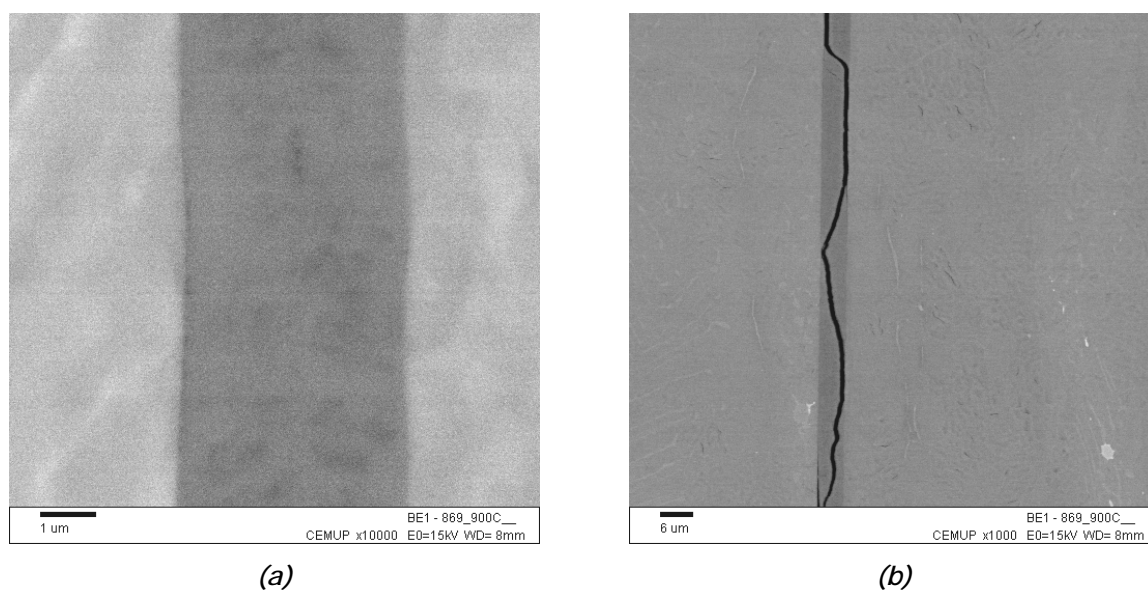


Figura III.13 - Imagem de electrões rectrodifundidos obtida por MEV da ligação da amostra, revestida com multicamada de período de 4nm com um filme superficial de 20nm de titânio, processada a 900°C sob uma pressão de 50MPa em que em (a) se observa um aspecto geral e em (b) uma zona fissurada num dos extremos da amostra.

Num dos extremos da amostra podemos observar uma fissura, ver figura III.13(b), esta tem um aspecto irregular e tanto ocorre entre os filmes como entre os filmes e o TiAl de base. A extensão de ligação desta amostra representa cerca de três quartos da extensão total da intercamada.

O resultado da ligação processada a 900°C sob a pressão de 50 MPa e sem a camada mais espessa no final do filme, é apresentado na figura III.14. Pela análise das microestruturas observadas em MEV, podemos afirmar que a amostra ligou ao longo de toda a intercamada, excepto num pequeno troço junto aos topos. O aspecto apresentado nas figuras III.14 é observado em toda a extensão de ligação. No centro da intercamada é observado uma região mais clara. Nesta ligação também foram observadas manchas brancas dispersas na intercamada e, tal como já referido para a amostra processada a 800°C, as análises por EDS destas zonas mais claras revelaram um teor mais elevado em titânio.

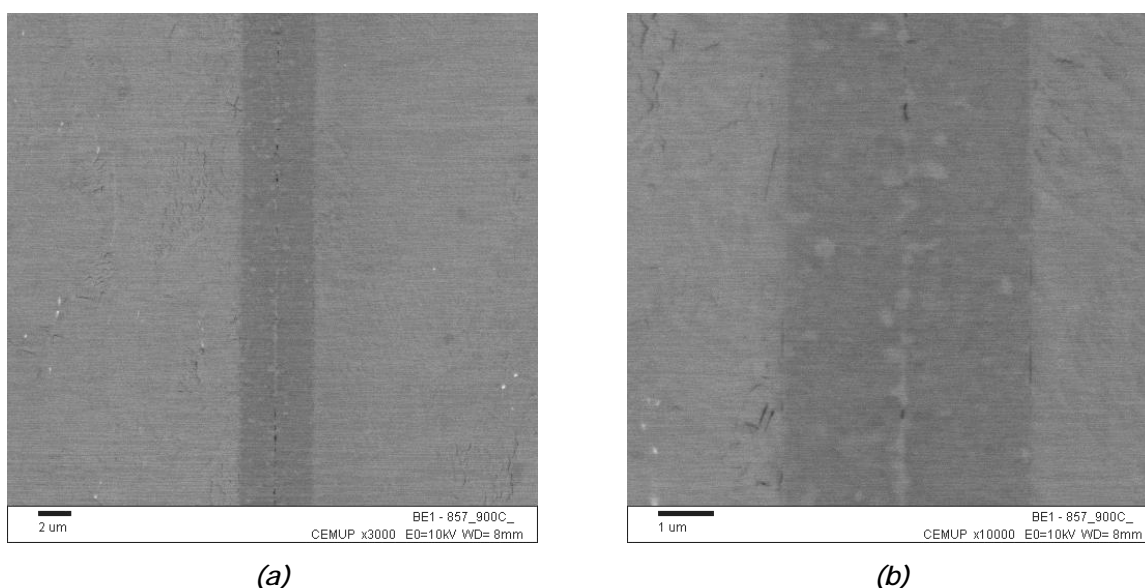
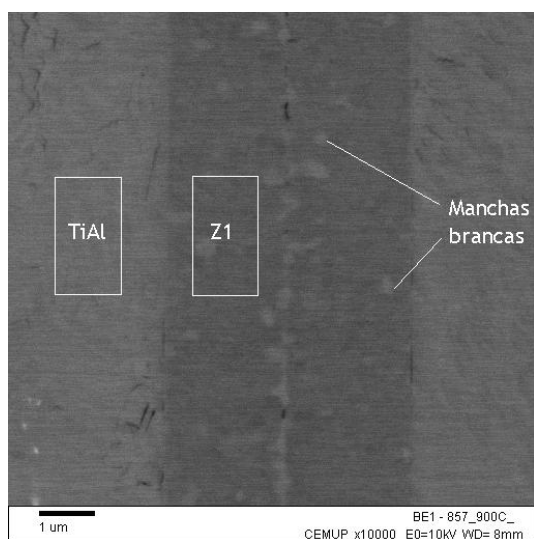


Figura III.14 - Imagem de electrões retrodifundidos obtida por MEV da amostra, revestida com multicamada de período de 4nm e processada a 900°C sob uma pressão de 50MPa, em que (a) mostra um aspecto geral da ligação e (b) uma ampliação da zona ligada.

As análises EDS do filme, Z1, e do TiAl de base, TiAl, estão representadas na figura III.15. A presença de crómio e nióbio na intercamada revela a ocorrência de difusão destes elementos provenientes do TiAl de base, o que não aconteceu nas ligações processadas a 600°C com filmes multicamada de 4nm de período.



(a)

(% atômica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
TiAl	49,51	45,58	3,07	1,84
Z1	53,72	45,80	0,16	0,32

(b)

Figura III.15 - (a) Imagem de electrões retrodifundidos obtida por MEV da ligação da figura III.14 com a identificação das zonas analisadas por EDS e (b) composição química do TiAl e da zona Z1.

Na figura III.16 e III.17 são apresentadas as microestruturas observadas em MET desta ligação. Estas observações permitem verificar a ligação entre os filmes multicamada e entre estes e o material de base. As multicamadas Ti/Al de período de 4nm sofreram um processo de formação e crescimento de grãos, dando origem a uma intercamada de grãos nanocristalinos.

Para determinar o diâmetro médio de grão foram utilizadas imagens da intercamada obtidas por MET. O diâmetro foi calculado através do quociente entre o comprimento de linhas (traçadas perpendicularmente à intercamada e em número de quatro) e o número de grãos intersectados por essas linhas. O diâmetro de grão médio da intercamada desta amostra é cerca de 150nm.

Análises por EDS em MET permitiram verificar que a linha de grãos mais escuros no centro da ligação corresponde a grãos mais ricos em titânio relativamente à maioria dos grãos da intercamada. Existem também grãos enriquecidos em titânio dispersos na intercamada, mas os que estão alinhados ao longo da zona central correspondem à região em que as camadas superficiais de titânio dos filmes estão em contacto.

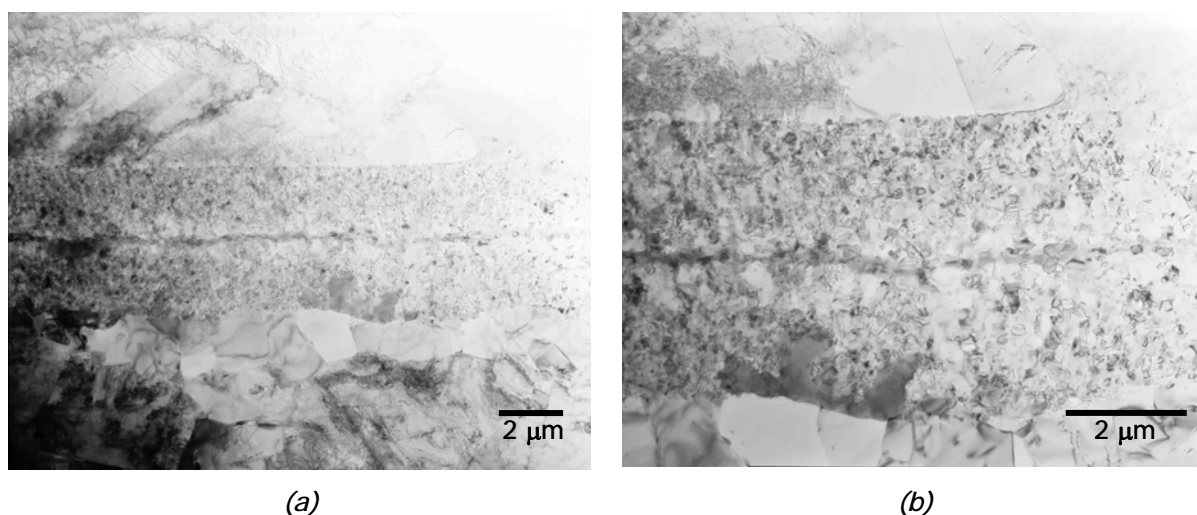


Figura III.16 - Imagens da ligação, obtidas por MET, da amostra processada a 900°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa.

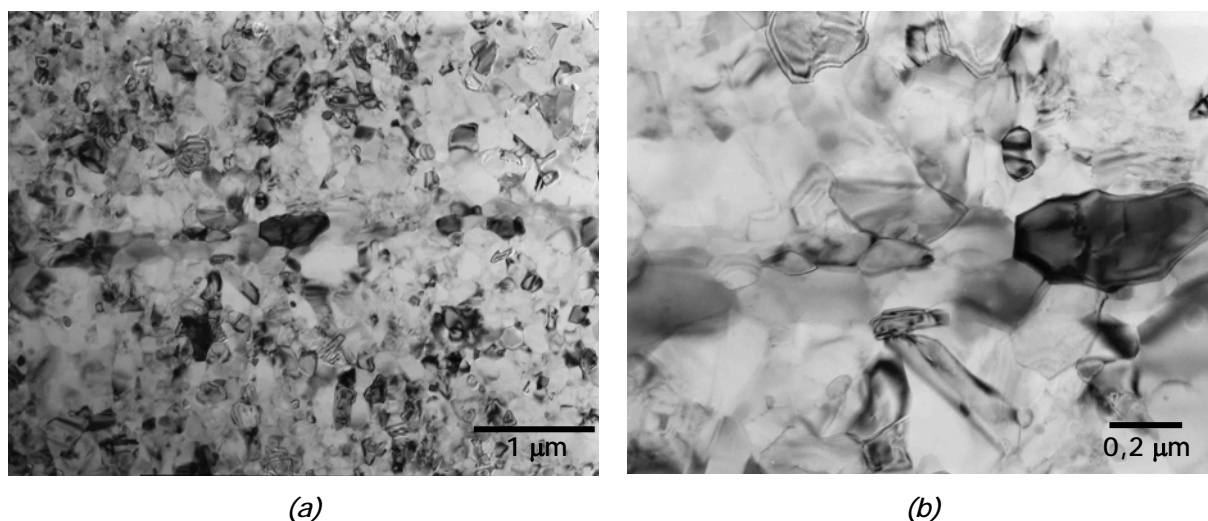


Figura III.17 - Imagens obtidas por MET da amostra processada a 900°C durante 60 minutos onde se observa em (a) um pormenor da ligação e em (b) grãos do centro da intercamada.

Após o processamento a 900°C durante 60min e sob a pressão de 25 MPa da amostra revestida com um filme de 4nm, as duas partes da amostra encontravam-se unidas. No entanto, durante o corte as duas metades separaram-se evidenciando uma fraca resistência da ligação ou uma ligação incipiente, como já referido anteriormente para outros ensaios.

A existência de uma ligação incipiente foi confirmada por MEV pela observação de relevo na superfície das duas metades da amostra, indicativo de um processo de fractura, veja-se a imagem da figura III.18(b).

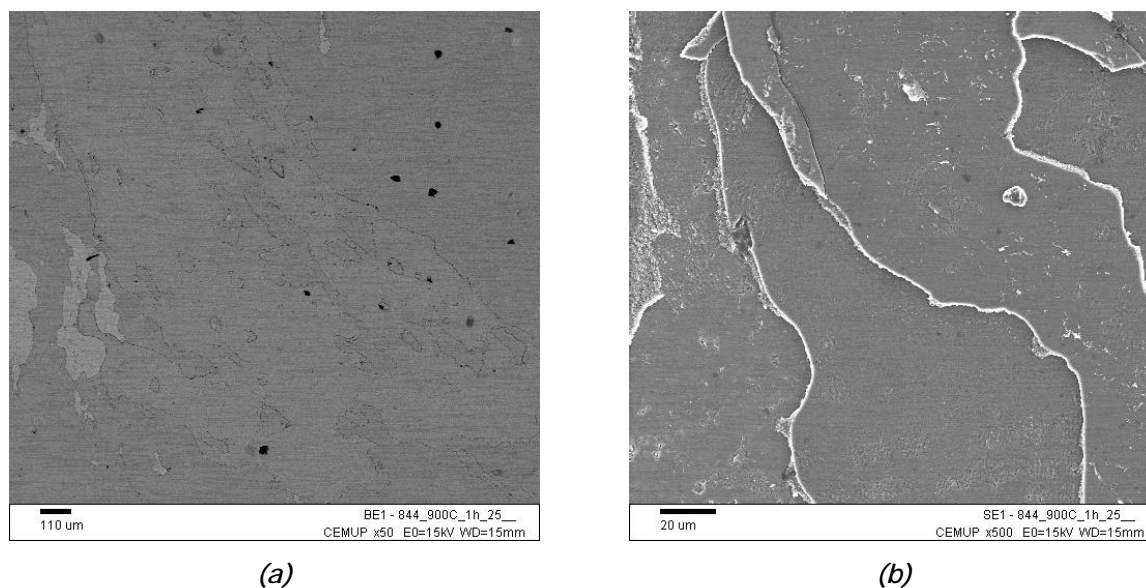


Figura III.18 - Imagens de MEV de superfície das amostras, revestidas com multicamada de período de 4nm e processadas a 900°C durante 60 minutos sob uma pressão 25MPa obtidas por (a) electrões rectrodifundidos e por (b) electrões secundários.

À temperatura mais elevada realizou-se uma única experiência, a 1000°C durante 60 minutos e sob uma pressão de 50 MPa. A observação em MEV revelou uma intercamada muito semelhante à obtida a 800 e 900°C, como se pode confirmar através das imagens da figura III.19. A linha central enriquecida em titânio é muito mais ténue, tendo mesmo desaparecido em algumas áreas da ligação, mas a existência de zonas globulares mantém-se. Nesta amostra não se observaram porosidades, nem no centro da ligação nem entre as multicamadas e o TiAl.

A análise global da intercamada, representada na figura III.20, permitiu verificar a presença de crómio e nióbio no centro da intercamada, tal como aconteceu durante os ensaios a 800°C e 900°C. Comparando os resultados de 1000°C com os da ligação realizada à temperatura de 900°C, da amostra sem a camada mais espessa de titânio, podemos verificar que a concentração destes elementos é superior para a ligação processada a 1000°C, cerca do dobro para o nióbio e cerca de 2,5 vezes para o crómio.

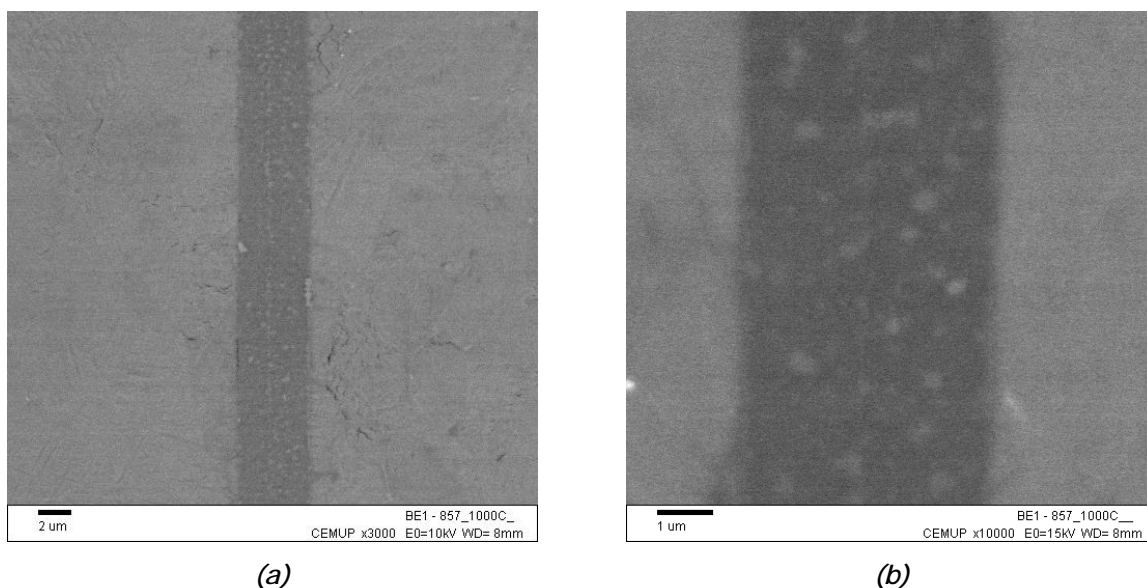
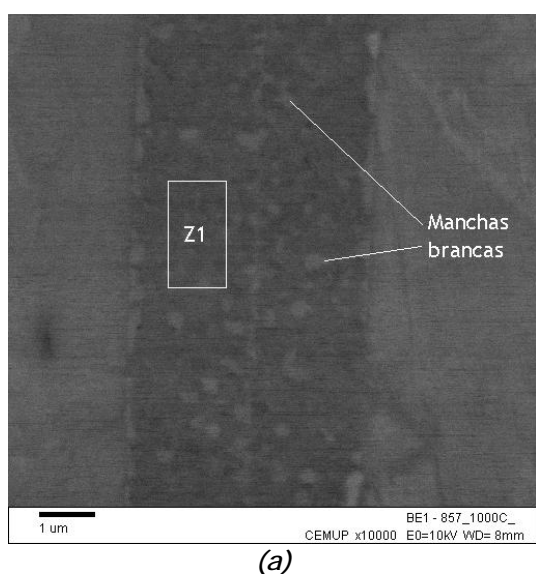


Figura III.19 - Imagem de electrões rectrodifundidos obtida por MEV da amostra revestida com multicamadas de período de 4nm e processada a 1000°C, (a) aspecto geral da ligação e (b) detalhe da intercamada.



(% atómica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	53,94	44,93	0,34	0,79

Figura III.20 - (a) Imagem de electrões rectrodifundidos obtida por MEV da ligação da figura III.20 onde estão representadas as zonas analisadas por EDS e em (b) a composição química da zona Z1.

A zona de ligação desta amostra também foi analisada por MET, a estrutura observada é apresentada na figura III.21. O filme multicamada, tal como aconteceu durante a ligação a 900°C, transformou-se numa região nanocristalina que assegura a ligação entre as duas amostras de TiAl de base. Na zona observada por MET não se observam porosidades ou fissuras, nem no centro da ligação nem entre a intercamada e o material de base.

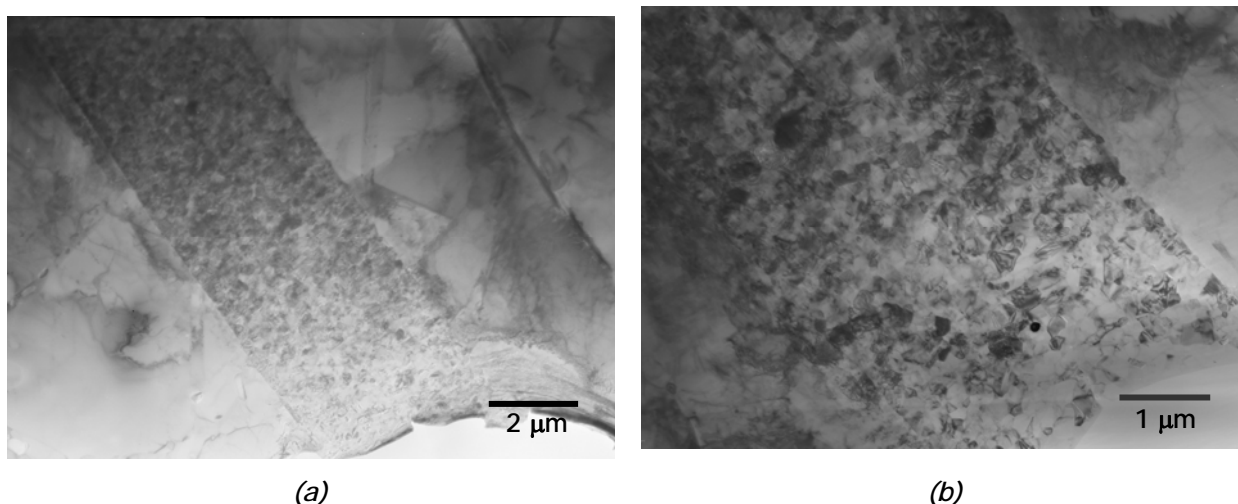


Figura III.21 - Imagens obtidas por MET da ligação da amostra, revestida com multicamadas de período de 4nm, processada a 1000°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa.

O diâmetro médio do grão foi determinado da mesma forma da amostra anterior e o valor médio para esta ligação foi de 178nm. Nas figuras III.21 são apresentadas pormenores da região entre a intercamada e o material de base e do centro da ligação, figuras III.22 (a) e (b) respectivamente.

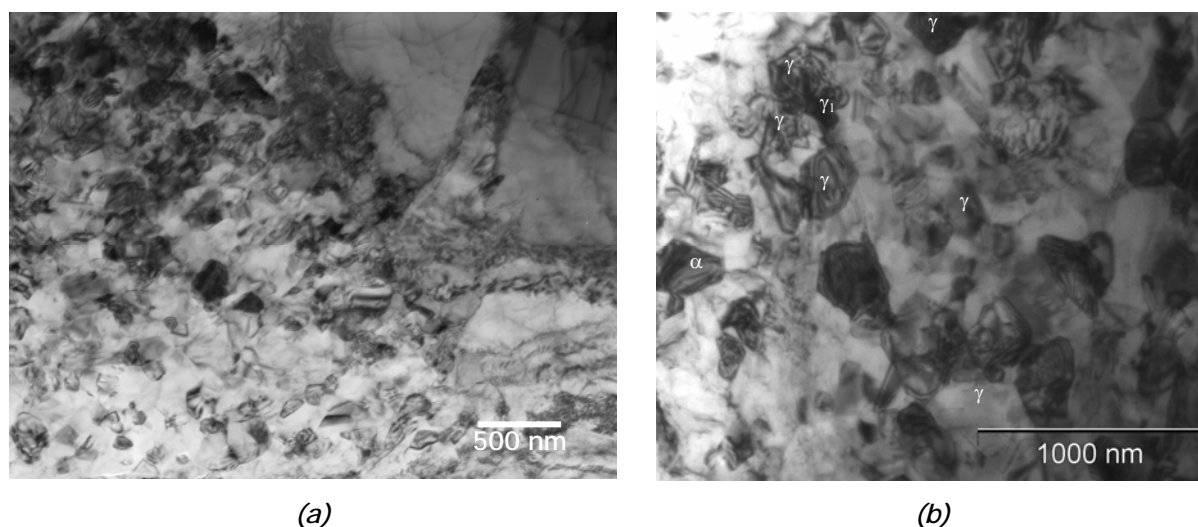


Figura III.22 - Imagens obtida por MET da amostra, revestida com multicamadas de período de 4nm, processada a 1000°C onde se observa em (a) uma imagem da interface e em (b) os grãos do centro da ligação que foram identificados através das análises EDS.

A difracção electrónica foi utilizada na tentativa de identificar a estrutura cristalina dos grãos formados na intercamada. Na figura III.23(b) é apresentado o difractograma obtido e a sua indexação como γ -TiAl, segundo o eixo de zona [011]. Os resultados de análises EDS em MET permitiram determinar que a intercamada é essencialmente constituída por grãos γ -TiAl com uma composição química de

47,09%Ti, foram também detectados alguns grãos de α_2 -Ti₃Al com uma composição química de 62,84%Ti. Não foi detectada uma zona central mais rica em titânio como a da ligação processada a 900°C.

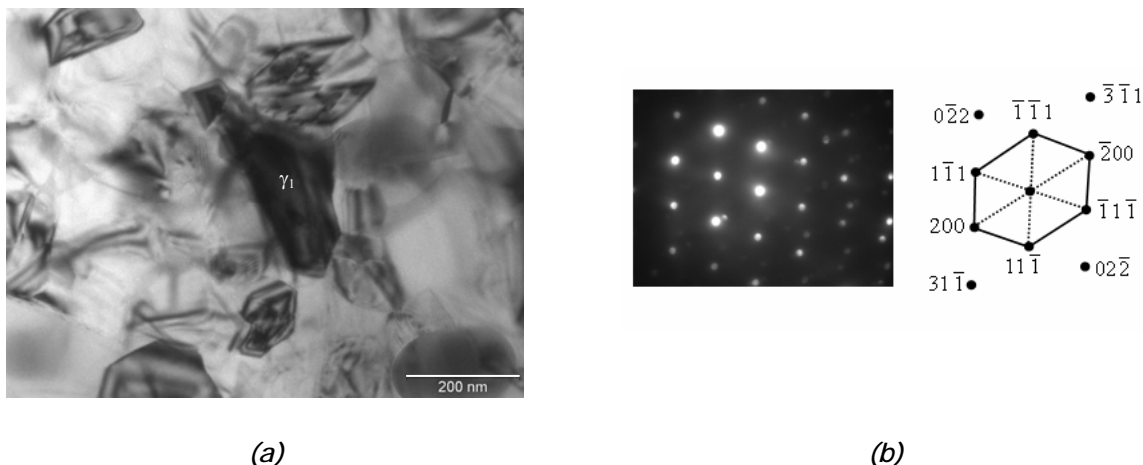


Figura III.23 - (a) Imagem dos grãos do centro da intercamada da ligação processada a 1000°C (b) difractograma obtido e a indexação do grão γ_1 representado em (a).

3.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica da intercamada foi realizada através de ensaios de ultramicrodureza. Para efeitos de comparação realizaram-se ensaios de micro e ultramicrodureza nas duas ligas de TiAl utilizados nas experiências de ligação, os resultados são apresentados na tabela III.1 (os resultados são representados pelo valor médio seguido pelo desvio-padrão entre parêntesis). Analisando os valores de dureza verificamos que os valores são muito próximos para as duas ligas de TiAl. Podemos também ver que os valores de dureza obtidos nos ensaios de ultramicrodureza são quase o dobro dos valores obtidos nos ensaios de microdureza, isto deve-se ao facto do valor da dureza de um material aumentar quando se diminui a carga utilizada no ensaio.

Tabela III.1- Valores de microdureza e ultramicrodureza do TiAl.

	Valores médios das durezas (HV)	
	Microdurezas	Ultramicrodurezas
TiAl-1	329 (19)	675 (78)
TiAl-2	333 (20)	641(87)

Os ensaios de ultramicr dureza foram realizados nas intercamadas de amostras revestidas com filmes multicamada de período de 4 nm e ligadas às temperaturas de 600, 800, 900 e 1000°C. Os filmes das amostras processadas a 600 e 800°C começavam e terminavam com uma camada de 50 nm de titânio enquanto que os filmes das amostras processadas a 900 e 1000°C não tinham nenhum filme espesso nem no início nem no fim das multicamadas. Na figura III.24 mostra-se uma imagem, obtida em MO, de um conjunto de indentações obtidas por ensaios de ultramicr dureza na intercamada da ligação obtida a 900°C.

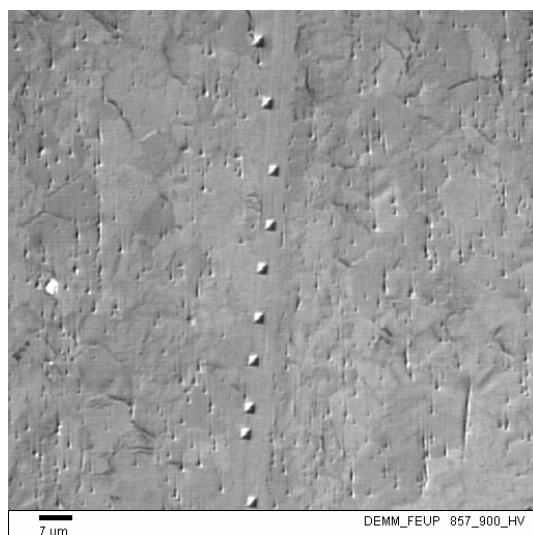


Figura III.24 - Imagem em MO de um conjunto de indentações de ultramicr dureza na intercamada processada à temperatura de 900°C durante 60 minutos.

Como se pode observar na figura III.24, algumas indentações são efectuadas na intercamada, outras na liga TiAl de base e, outras ainda, atingem ambas as zonas TiAl+intercamada. Por esta razão optou-se por dividir os resultados em três grupos: TiAl para os ensaios na liga de base, interface para as indentações que atingem a liga de base e a intercamada, e intercamada para as indentações na intercamada. Nas figuras III.25 (a) e (b) são apresentadas, a título de exemplo, uma indentação na interface e outra na intercamada, respectivamente.

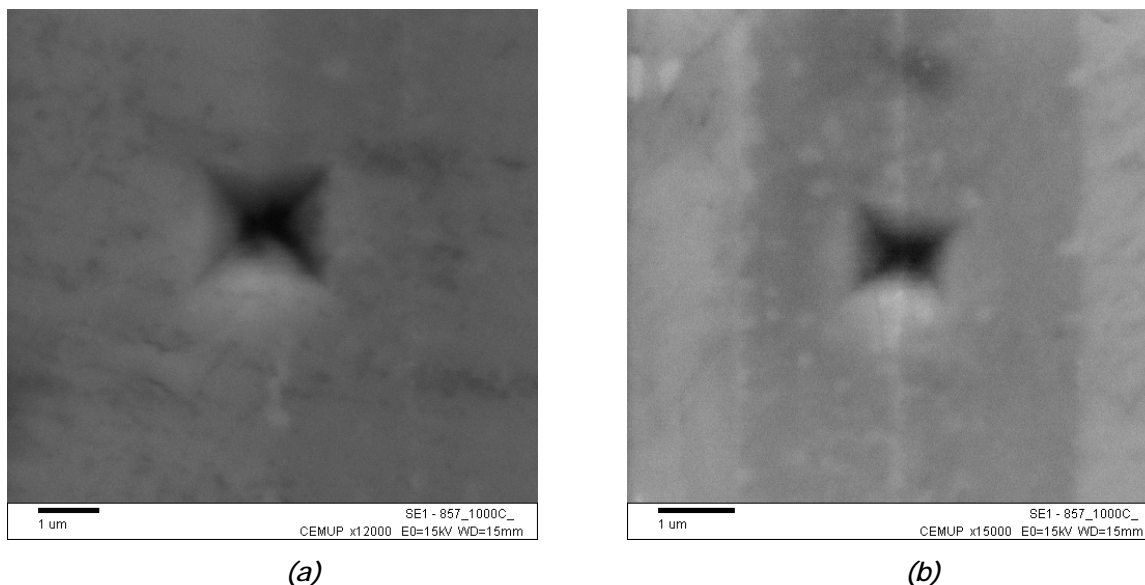


Figura III.25 - Imagens de electrões secundários obtidas por MEV de (a) uma indentação que incide na interface entre o TiAl e a multicamada e (b) uma no centro da ligação - intercamada.

Na tabela III.2 estão apresentados os valores de ultramicrodurezas determinados nas amostras processadas às diferentes temperaturas. Realizaram-se cerca de 50 ensaios por amostra, mas a sua distribuição entre a intercamada, interface e TiAl é muito variável para as diferentes amostras.

Tabela III.2 - Valores médios da ultramicrodureza e desvio padrão, entre parênteses, das amostras ligadas às temperaturas indicadas.

<i>Valores médios das ultramicrodurezas (HV)</i>			
<i>Temperaturas (°C)</i>	<i>TiAl</i>	<i>Interface</i>	<i>Intercamada</i>
600	675 (78)	914 (101)	1393 (305)
800	709 (116)	963 (44)	1040 (140)
900	526 (50)	722 (44)	851 (103)
1000	596 (64)	775 (66)	838 (60)

A ultramicrodureza das amostras do material de base é de 641(87) HV como podemos ver pela tabela III.1. O processamento das ligações a 900 e 1000°C diminuiu para 526 e 596 estes valores, ver tabela III.2, mas o tratamento térmico a 800°C não afecta a dureza do material de base.

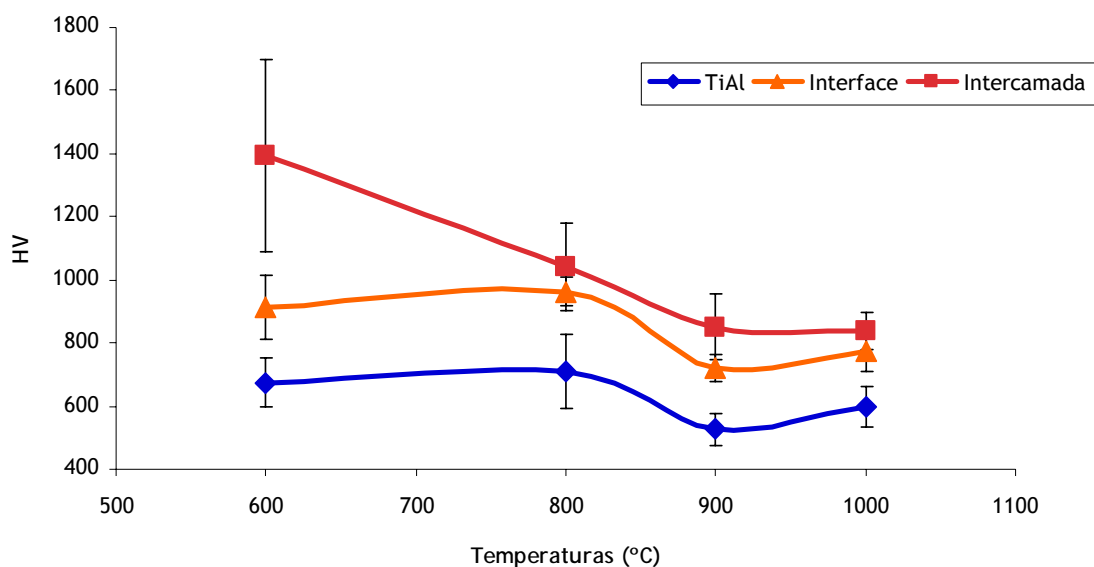


Figura III.26 - Variação da dureza das ligações em função da temperatura de processamento.

A representação gráfica da evolução dos valores de ultramicrodureza com a temperatura de processamento das ligações, representada na figura III.26, permite verificar que a dureza da interface é sempre mais elevada que a do material de base e tem uma evolução semelhante.

A dureza da intercamada apresenta uma diminuição importante com o aumento da temperatura de processamento das ligações, um aumento da temperatura de 600 para 800 e 900°C provoca uma diminuição de ultramicrodureza de 1393 para 1040 e 851, respectivamente. Para as duas temperaturas mais elevadas os valores de ultramicrodureza são semelhantes, 851 e 838 para 900 e 1000°C, respectivamente.

4 - Discussão dos resultados



4 - Discussão dos Resultados

Para o sistema estudado, a obtenção de uma união de boa qualidade pressupõe a formação de uma ligação ao longo da superfície de contacto, i.e., entre as superfícies dos filmes e entre os filmes e o substrato. A formação de uma intercamada final com a mesma estrutura do material base, essencialmente constituída por γ -TiAl, é também um requisito importante. A minimização da descontinuidade microstrutural também minimiza a descontinuidade de propriedades tão prejudicial ao desempenho das juntas.

Trabalhos publicados [108] demonstraram que os filmes utilizados neste trabalho se transformam em γ -TiAl com pequenas quantidades de α_2 -Ti₃Al após um estágio de uma hora a 600°C. Assim, esta foi a temperatura mais baixa ensaiada ao longo deste trabalho, de forma a garantir a formação de uma intercamada com a mesma composição do material a ligar.

A experiência de ligação entre amostras de TiAl sem revestimento, a 600°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa, não obteve sucesso. Este resultado era esperado já que, na literatura pesquisada [74-83], as temperaturas de ligação entre intermetálicos são sempre superiores a 900°C e os tempos de estágio mais longos que os ensaiados.

Quando utilizamos monocamadas de titânio estabelece-se uma ligação entre os filmes, conforme apresentado na figura III.1 e 2. Esta ligação promove a formação de várias camadas paralelas à interface. O teor em titânio diminui do centro da ligação para o material de base, como resultado de difusão dos elementos dos filmes e da liga de base: a camada da zona central é rica em titânio (94 %Ti) com pequenas quantidades de alumínio, nióbio e crómio; entre esta camada e a liga de base encontra-se uma camada com 69%de titânio, 28% de alumínio e teores em nióbio e crómio mais próximos do TiAl de base. A composição desta última camada é compatível com a composição da fase α_2 -Ti₃Al (entre 20 e 35% de alumínio, de acordo com o diagrama de fases apresentado na figura I.4). Esta fase tem sido detectada em ligações por difusão estudadas por diferentes autores [81-83] e,

como é uma fase mais frágil do que o γ -TiAl, podemos atribuir-lhe a responsabilidade pela formação da fissura que se observa na figura III.1(b). A fractura pode ter sido originada durante o arrefecimento no final do ciclo térmico de processamento como resultado das tensões originadas pelos diferentes coeficientes de contracção térmica.

Na figura IV.1 estão representadas de forma esquemática as possíveis transformações sofridas pela intercamada ao longo do ciclo de processamento: (a) o início do ciclo de processamento, com os filmes monocamada em contacto sob a pressão de 50MPa; (b) durante o aquecimento e estágio a 600°C, a difusão de átomos de titânio, alumínio, crómio e nióbio através da interface entre os filmes e entre os filmes e o TiAl de base; (c) no fim do estágio, está formada uma camada central rica em titânio e, entre esta e o material de base, uma camada de Ti_3Al ; (d) durante o arrefecimento, a fractura da ligação que ocorre entre o Ti_3Al e a camada central rica em titânio ou, em algumas regiões, entre os filmes.

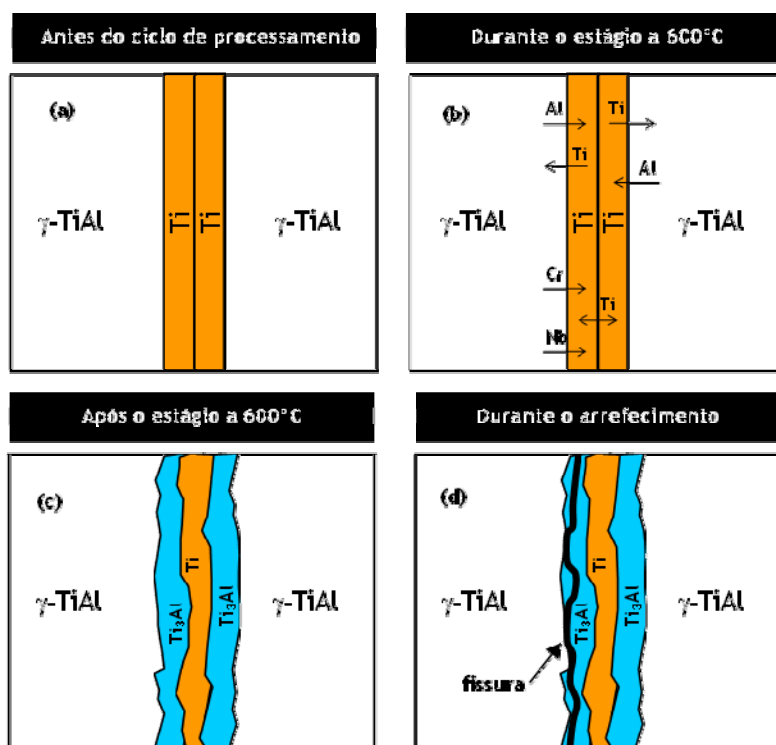


Figura IV.1 - Representação esquemática das possíveis transformações sofridas pela amostra revestida pela monocamada de titânio antes, durante e após o estágio de ligação a 600°C com uma pressão de 50MPa durante 60 minutos.

A falta de ligação entre as metades das amostras revestidas com filmes que terminavam numa camada de alumínio (grupo este que inclui o filme monocamada de alumínio) pode ser explicada pelo facto de os revestimentos, após a deposição, formarem uma camada de óxido à superfície. Assim, os revestimentos que terminam em alumínio ou titânio formarão óxido de alumínio ou óxido de titânio, respectivamente. O óxido de alumínio sendo mais resistente do que o óxido de titânio pode dificultar o contacto entre as superfícies a ligar e, assim, o estabelecimento da ligação entre os filmes.

A adesão do filme ao substrato não prejudicou nenhuma das uniões produzidas, excepto a ligação da amostra revestida com a bicamada e, eventualmente, a da amostra revestida com o filme de 390nm. Na união obtida com a bicamada, a falta de ligação do filme ao substrato é intermitente ao longo da interface. A falta da adesão deste revestimento pode ser da responsabilidade da camada inicial de alumínio, esta falta de adesão não foi verificada em nenhum dos revestimentos com camadas iniciais de titânio.

A ligação, processada a 600°C durante 60 minutos sob uma pressão de 50MPa, entre os filmes bicamada também originou a formação de camadas com diferentes composições. Analisando os valores das composições obtidas por EDS, ver figura III.4(b), em conjunto com os dados do diagrama de equilíbrio Ti-Al à temperatura da ligação, podemos propor a seguinte composição física para a intercamada: junto da interface forma-se uma camada composta essencialmente pela fase $TiAl_2$, correspondente às zonas Z1, Z2, Z6 e Z7, esta é a camada mais rica em alumínio apresentando, em média, uma composição de 62% Al, 37% de titânio com pequenas quantidades de nióbio e crómio. A camada intermédia, composta por γ -TiAl, correspondente às análises das zonas Z3 e Z5, tem uma composição de cerca de 56% Ti e 44% Al não tendo sido detectado crómio ou nióbio. No centro da interface forma-se a camada mais rica em titânio, possivelmente de Ti_3Al , zona Z4, com 71% Ti e 29% Al.

Na figura IV.2 estão representadas as possíveis transformações sofridas pela bicamada durante o processamento da ligação: (a) a situação inicial da bicamada,

com as camadas de titânio em contacto; (b) durante o aquecimento e estágio, a difusão dos diferentes elementos entre os filmes e o material de base; (c) no final do estágio, a formação da camada de Ti_3Al na zona central, seguindo-se uma camada de TiAl e, junto ao material de base, a camada mais rica em alumínio $TiAl_2$.

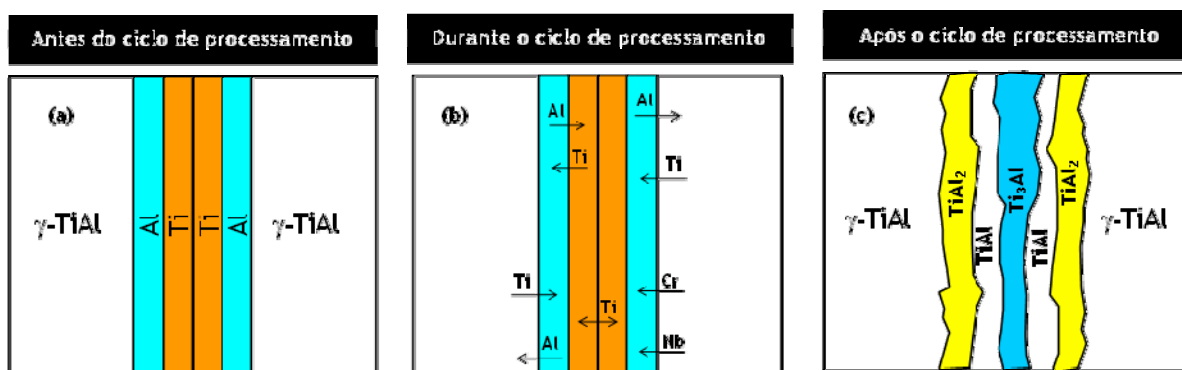


Figura IV.2 - Representação esquemática das possíveis transformações sofridas pela bicamada durante o processamento da ligação a $600^{\circ}C$ com uma pressão de 50MPa durante 60 minutos.

Dois dos cinco ensaios realizados a $600^{\circ}C$ com multicamadas de período de 20nm tiveram sucesso. A presença de fissuras, porosidades e zonas com falta de união são características destas ligações.

Nenhum dos 13 ensaios realizados a $600^{\circ}C$ com multicamadas de período de 4 nm, sem camada superficial espessa de titânio, teve sucesso.

Tendo em atenção a obtenção de uniões em todas as outras amostras (com revestimentos de monocamada de titânio, bicamada, multicamada de 390 e de 20nm) processadas a $600^{\circ}C$, o insucesso destes ensaios não pode ser unicamente atribuído à variação das condições experimentais durante os ensaios. A falta de planaridade das superfícies das amostras evita o estabelecimento da ligação, mas é um problema que afecta sobretudo as regiões dos topos das amostras. A diminuição do nível de vácuo durante os ensaios, que ocorreu de forma sistemática no aquecimento chegando a atingir uma ordem de grandeza, é outro factor a prejudicar o resultado dos ensaios, mas afectou todos os ensaios. A possibilidade da incorporação de um teor de oxigénio considerável em alguns dos filmes pode

dificultar o estabelecimento de ligação, no caso de resultar na formação de uma camada espessa de óxidos na superfície, mas afectou de forma aleatória os ensaios realizados.

As ligações processadas a 600°C, com amostras revestidas com multicamadas de período de 4nm a terminar numa camada superficial espessa, 50nm, de titânio permitiram obtenção de ligação em duas das nove amostras ensaiadas.

As intercamadas resultantes das ligações obtidas com multicamadas de período de 20nm e 4nm (com a camada superficial de 50nm de titânio) são muito semelhantes, ver figuras III.6 e III.10. O enriquecimento em titânio da região central da intercamada é a característica mais evidente destas ligações. Através destas observações constatou-se a importância da camada superficial espessa de titânio no estabelecimento de ligação. O papel desempenhado por esta camada não é completamente claro, provavelmente apresentará uma maior capacidade de deformação que, ao melhorar o contacto entre as superfícies a ligar, atenua a importância da variação das condições experimentais acima referidas.

No entanto, o insucesso da maior parte dos ensaios realizados a 600°C tornou evidentes as limitações destas condições de processamento, excessivamente dependentes de condições experimentais difíceis de controlar.

O aumento da temperatura de ligação para 700°C não permitiu a obtenção de melhores resultados. Duas amostras processadas a 700°C revestidas com multicamadas de 4nm a terminar numa camada de 20nm de titânio não uniram.

Os ensaios realizados a 800°C conduziram ao estabelecimento de ligação em amostras com um revestimento com uma camada superficial de 50nm de titânio. Estas ligações caracterizam-se por apresentarem uma intercamada com uma zona central mais rica em titânio, tal como as ligações processadas a 600°C, e com uma dispersão de pequenas zonas globulares, igualmente enriquecidas em titânio, como se pode observar nas figuras III.8 e 12. Em algumas das ligações, a transição entre as zonas enriquecidas em titânio e o resto da intercamada é difusa, podendo indicar que a intercamada é monofásica (γ -TiAl) com variações de composição. As análises por EDS, apesar de confirmarem a existência de enriquecimento em titânio

nestas zonas, não permitem identificar as fases presentes na intercamada. No entanto, noutras amostras a transição observada em contraste de número atómico é mais acentuada, o que pode indicar a presença de duas fases (γ -TiAl+ α_2 -Ti₃Al). Esta hipótese é corroborada por trabalhos [109] que demonstram que as multicamadas Ti/Al com períodos inferiores a 200nm após uma hora a 600°C transformam-se em γ -TiAl, com pequenas quantidades de α_2 -Ti₃Al. Resultados similares foram obtidos por Kim *et al.* [110] num filme amorfo Ti₅₃Al₄₇ que se transforma em γ -TiAl+ α_2 -Ti₃Al quando recozidos a 600°C durante uma hora.

Na figura IV.3 estão representadas as transformações propostas para a ligação das multicamadas com períodos de 4 ou 20nm processadas a 600 e 800°C.

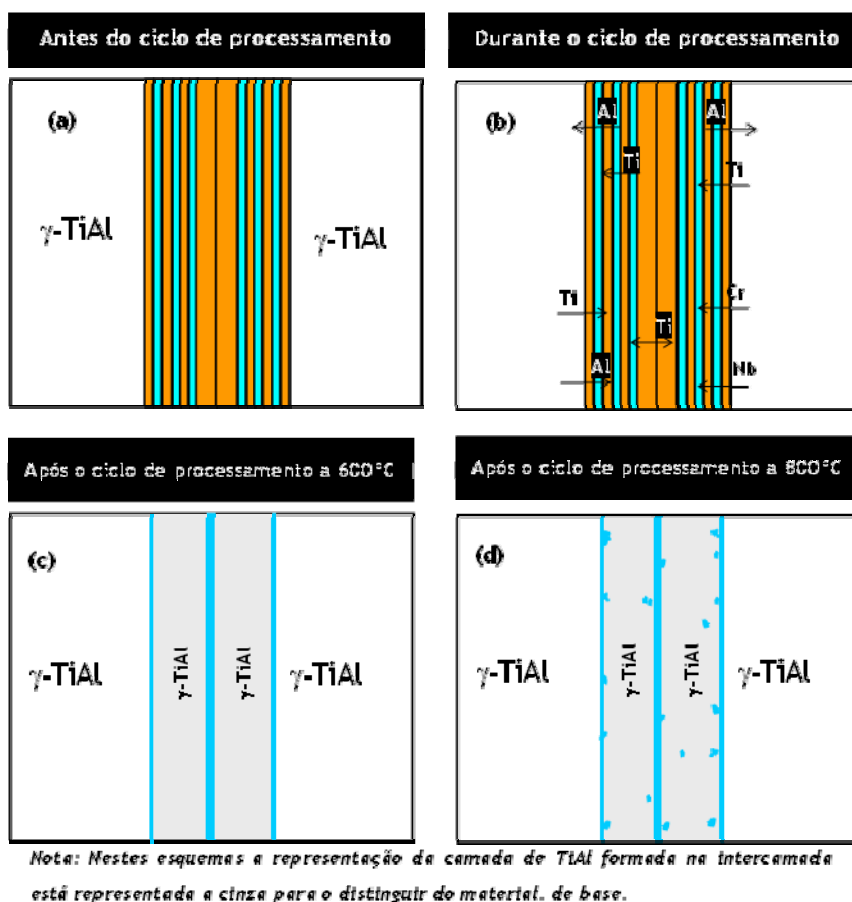


Figura IV.3 - Representação esquemática das possíveis transformações sofridas pelas multicamada de período de 4 ou 20 nm durante o processamento da ligação a 600°C e 800°C.

Neste esquema podemos observar a intercamada: (a) no início do ciclo de processamento, as camadas superficiais mais espessas de titânio entram em contacto sob a pressão de 50MPa; (b) durante o aquecimento e estágio a 600 e

800°C, a difusão ocorre através da interface entre os filmes e entre os filmes e o TiAl de base; (c) após o estágio a 600°C, formação de uma intercamada composta por γ -TiAl com uma camada central rica em titânio, possivelmente de α_2 -Ti₃Al, na interface com o material de base também se forma uma destas camadas mas de menor espessura; (d) após o estágio a 800°C, a intercamada é semelhante à formada após o estágio a 600°C com exceção das pequenas zonas globulares dispersas na intercamada, possivelmente de α_2 -Ti₃Al, que só se formam a esta temperatura.

A presença de uma camada superficial mais espessa de titânio, que se apresenta fundamental para o estabelecimento de ligações a 600 e 800°C, não desempenha o mesmo papel nas ligações obtidas a temperaturas mais elevadas. A 900 e a 1000°C foram obtidas ligações utilizando multicamadas sem a camada superficial mais espessa de titânio.

A ligação obtida com o revestimento a terminar numa camada de 20nm de titânio, processada a 900°C durante 60 minutos, apresenta uma intercamada de aspecto uniforme, ver figura III.13. Porém, o teor mais elevado de titânio no centro da intercamada, ao favorecer a formação da fase α_2 -Ti₃Al, pode diminuir a resistência da ligação. A presença de uma fase frágil no centro da ligação, aliada à utilização de velocidades de arrefecimento elevadas (20°C/min.), pode ser a responsável pela formação da fissura existente junto a uma das extremidades desta amostra. Esta fissura pode ter sido originada durante o arrefecimento, devido à descontinuidade nos coeficientes de expansão térmica e módulos de elasticidade associados à descontinuidade estrutural α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl.

Os ensaios a temperaturas de processamento mais altas, 900 e 1000°C, conduziram à formação de uma intercamada muito semelhante à formada a 800°C, excepto na sua região central. Nestas intercamadas, a região central enriquecida em titânio, presumivelmente α_2 -Ti₃Al, é muito ténue na ligação processada a 900°C e não se observa na ligação processada a 1000°C. As zonas globulares são uma característica comum às intercamadas formadas a estas três temperaturas.

A análise química por EDS destas intercamadas revela ainda que os teores dos elementos crómio e nióbio aumentam com a temperatura de ligação em teores que confirmam a ocorrência de uma intensa difusão. Na realidade, estes elementos não estão presentes nas multicamadas depositadas e também não são detectados em ligações processadas a temperaturas mais baixas em amostras revestidas com filmes multicamada.

Ambas as temperaturas mais elevadas promoveram a total cristalização das multicamadas e um crescimento de grão. Grãos nanocristalinos com tamanhos médios de 150 e de 178nm substituíram as camadas alternadas de titânio e alumínio, para as temperaturas de 900 e 1000°C, respectivamente. Na intercamada formada a 900°C subsiste uma região central enriquecida em titânio, como resultado da ligação ocorrer entre camadas de titânio. A intercamada resultante da ligação processada a 1000°C não apresenta esta região, o excesso de titânio que existe entre os filmes foi eliminado devido ao aumento do coeficiente de difusão com a temperatura, de 900 para 1000°C.

A difracção electrónica e as análises de EDS, quer em MET quer em MEV, demonstraram que a região de intercamada é essencialmente constituída por grãos γ -TiAl com uma composição química de 47%Ti, tendo também sido detectados alguns grãos, presumivelmente de α_2 -Ti₃Al, com uma composição química de 63%Ti (na intercamada formada a 1000°C).

Na figura IV.4 representa-se esquematicamente as transformações acabadas de descrever para as ligações processadas a 900 e 1000°C.

O insucesso da experiência de ligação realizada a 900°C durante 60 minutos mas sob uma pressão de 25MPa, ver figura III.18, veio comprovar o importante papel que a pressão desempenha na ligação.

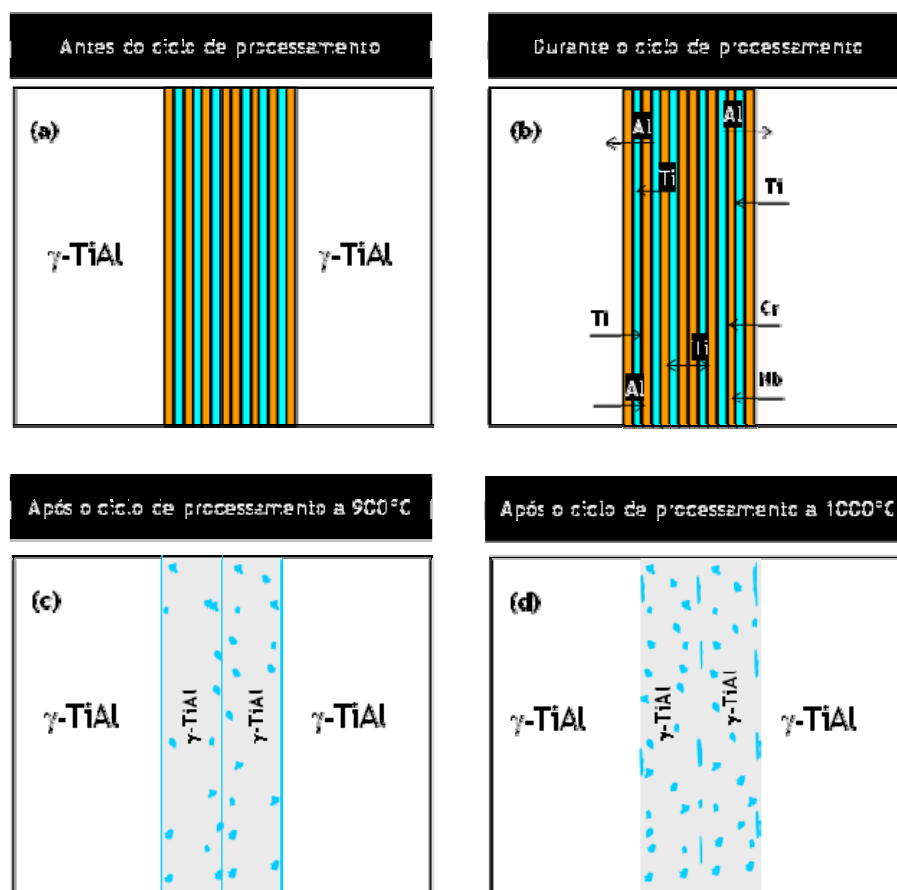


Figura IV.4 - Representação esquemática das possíveis transformações sofridas pelas multicamadas de período de 4 nm durante o processamento da ligação a 900°C e a 1000°C.

As durezas das ligações obtidas com as multicamadas de período de 4nm e processadas às diferentes temperaturas ensaiadas, apresentadas no gráfico da III.26, mostram uma diminuição apreciável com o aumento da temperatura das ligações, atenuando assim a diferença de dureza entre o material de base e a intercamada.

Os valores de dureza da interface obtidos para as temperaturas de ligação de 600 e 800°C são de 1393 e 1040HV, respectivamente. A dureza da intercamada formada a 600°C é praticamente o dobro do valor de dureza do TiAl base.

As ligações processadas a temperaturas mais altas apresentam durezas praticamente iguais, 851 e 838HV a 900 e 1000°C, respectivamente, e consideravelmente mais baixas que as obtidas a 600 e 800°C. As intercamadas

obtidas a mais alta temperatura não representam uma descontinuidade tão abrupta de dureza através da interface.

Os elevados valores de dureza das intercamadas das ligações processadas a baixa temperatura, quando comparados com os obtidos a 900 e 1000°C, são atribuídos à formação da fase α_2 -Ti₃Al na região central das ligações que promove o aumento de dureza das intercamadas de baixa temperatura e ao efeito do processo de cristalização e crescimento de grão, que promove a diminuição da dureza das intercamadas de alta temperatura.

5 - Conclusões



5 - Conclusões

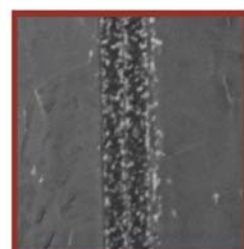
Neste trabalho foram estudadas ligações realizadas pelo processo de difusão no estado sólido entre ligas γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb, usando uma intercamada constituída por camadas nanométricas alternadas de titânio e alumínio, depositadas por pulverização catódica nas superfícies das ligas γ -TiAl a unir.

Os resultados indicam que estas multicamadas são “ligas de adição” com um elevado potencial de aplicação na ligação por difusão no estado sólido dos aluminetos de titânio a baixa temperatura. Podemos concluir que:

- A utilização de filmes com camadas superficiais de alumínio não é aplicável na ligação entre os intermetálicos, às temperaturas de 600 a 800°C.
- As ligações obtidas com recurso a monocamadas, bicamadas e multicamadas com período de 390nm, processadas a 600°C, fissuram durante o arrefecimento, traduzindo a inadequação destes revestimentos.
- O uso de multicamadas com períodos de 20 e 4nm para ligar TiAl às temperaturas de 600, 700 e 800°C, não teve sucesso e não foi possível obter ligação entre as partes a unir.
- Para as amostras revestidas com multicamadas com período de 20 e 4nm, a utilização de uma camada espessa de titânio nas superfícies em contacto durante a ligação, revelou-se essencial para promover a união às temperaturas de 600 a 800°C. Os resultados obtidos a 600°C são, mesmo assim, inconsistentes e altamente dependentes das condições experimentais.
- As ligações a 900°C podem ser obtidas sem a camada superficial mais espessa de titânio. Em MET observou-se uma intercamada de grãos nanométricos que asseguram a ligação entre as duas partes de TiAl. No centro da intercamada foi detectada uma fiada de grãos enriquecidos em titânio.
- Não foi observado nenhum defeito nas ligações processadas a 1000°C. Em MET foi observado uma intercamada constituída por grãos nanocristalinos, essencialmente de γ -TiAl e poucos de α_2 -Ti₃Al. Esta intercamada,

contrariamente à obtida a 900°C, não apresenta a região central enriquecida em titânio.

6 - Perspectivas para trabalhos futuros



6 - Perspectivas para Trabalhos Futuros

Os desenvolvimentos de tecnologias de fabrico assim como novas técnicas de união de materiais são exigências que actuam sobre os impactos económicos.

Assim, a implementação de materiais dito avançados, tais como os aluminetos de titânio, que são materiais leves, mas resistentes que estão em via de serem utilizados nas indústrias aeroespacial e automóvel, depende da sua duração/prestação em serviço e do desenvolvimento de técnicas de processamento e união simples e de baixo custo.

A implementação industrial de novos materiais é muitas vezes determinada pela consolidação destas tecnologias. O trabalho aqui apresentado contribui para o desenvolvimento de técnicas de ligação de “baixo custo” para alargar o campo de aplicações das ligas γ -TiAl.

Como na base da comercialização de um produto ou processo está normalmente o preço, produziram-se neste projecto ligações das ligas γ -TiAl utilizando camadas nanométricas alternadamente constituídas por titânio e por alumínio, depositadas sobre a liga por deposição catódica, o que pretende combinar vantagens das ligações por brasagem por difusão, onde são utilizadas baixas pressões de processamento, e das ligações por difusão no estado sólido, onde se obtêm interfaces finas e com uma minimização da deterioração do material de base, com a diminuição simultânea da temperatura e do tempo de processamento, permitida pela elevada reactividade das nanocamadas.

Os resultados finais permitem-nos considerar que se contribuiu, com algum sucesso, para o objectivo proposto. No entanto, ainda há muito a fazer. Podemos apontar alguns aspectos que necessitam de ser analisados antes da aplicação comercial de aluminetos de titânio ligados com este procedimento:

(1) Realização de ensaios mecânicos à temperatura ambiente e a alta temperatura para confirmar a qualidade das ligações obtidas;

(2) Analisar o efeito da microestrutura e da composição do material de base na ligação;

(3) Modificar a multicamada Ti/Al introduzindo outros elementos que possam melhorar a qualidade da ligação e permitam baixar a temperatura de processamento.

Para a realização dos dois primeiros pontos são necessárias grandes quantidades de TiAl e um apoio importante na maquinagem de provetes não sendo, no entanto, necessário realizar mais investigação fundamental.

O estudo referente ao terceiro aspecto já foi iniciado e, em seguida, serão apresentados alguns resultados preliminares obtidos com as multicamadas Ti/Al, período de 4nm, a que foram adicionados outros elementos: Cr, Nb, Cu e Ag.

Assim, e numa tentativa de aproximar a composição química da ligação com a do material de base, foram depositadas em 3 amostras com filmes multicamadas de Ti/Al de período de 4nm com uma composição química mais próxima da típica do material base, isto é, Ti-48Al-2Cr-2Nb (% atómica). Estas amostras foram ligadas à temperatura de 600°C durante 60 minutos e com a aplicação de uma pressão de cerca de 50MPa. De todas as experiências só em uma delas é que se obteve sucesso, como podemos ver pela figura VI.1(a).

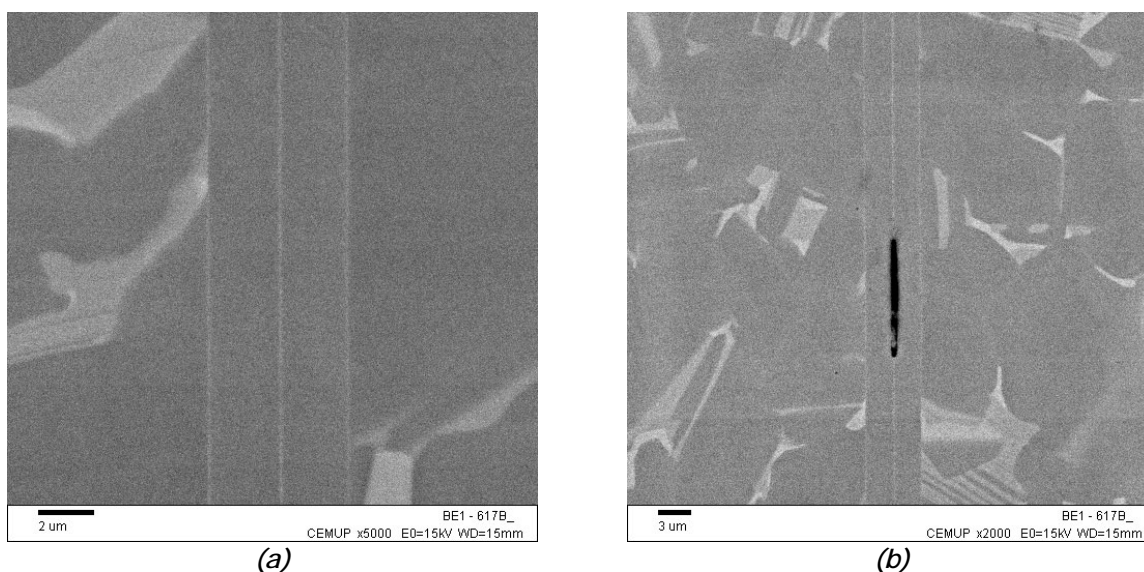
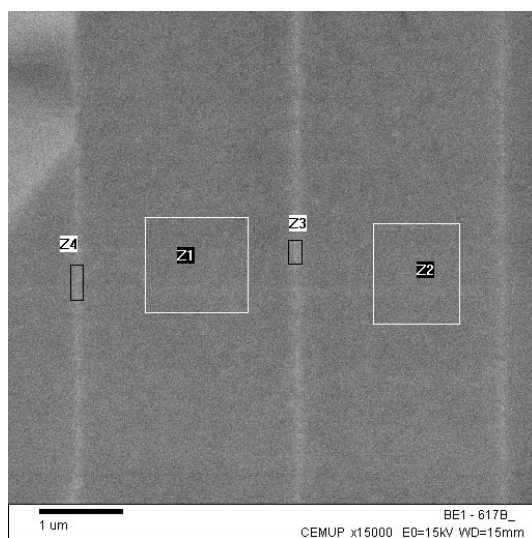


Figura VI.1 - Imagens obtidas por MEV da zona de ligação da amostra com o revestimento de Ti-48Al-2Cr-2Nb onde se pode ver em (a) uma zona sã da ligação e em (b) um zona com porosidade no centro da ligação.

Pela análise da figura podemos ver que a ligação apresentava regiões com zonas ligadas. No entanto, a ligação desta amostra é irregular com falta de união e porosidade localizada em algumas regiões.

A realização das análises por EDS vieram confirmar que o TiAl e a ligação têm a mesma composição química. As zonas analisadas assim como os valores obtidos estão apresentados na figura VI.2.



(% atômica)				
Zona	Ti	Al	Nb	Cr
Z1	52,46	43,86	1,72	1,96
Z2	52,38	44,01	1,79	1,82
Z3	53,79	41,64	1,85	2,72
Z4	52,98	43,70	1,77	1,55

(a)

(b)

Figura VI.2 - Imagem em MEV de uma zona sã da ligação da amostra revestida com multicamadas Ti-Al-2Cr-2Nb com período de 4nm, onde em (a) estão representadas as zonas de análise por EDS e em (b) a composição química analisada por EDS.

Filmes multicamadas Ti/Al de período de 4nm foram dopados com 7% de cobre ou 2,8% de prata. Para cada condição foram depositados filmes sobre dois conjuntos de amostras que foram processadas a 600°C e 900°C durante 60 minutos com a aplicação de uma pressão de 50MPa. Nas duas multicamadas, só se obteve ligação nas amostras processadas a 900°C.

A ligação obtida com multicamadas Ti/Al de período de 4 nm com a adição de 7% de Cu apresenta um aspecto são e contínuo em toda a sua extensão (figura VI.3), a união ocorreu tanto entre as multicamadas como entre as multicamadas e o TiAl. De notar que não se observam porosidades no centro de ligação.

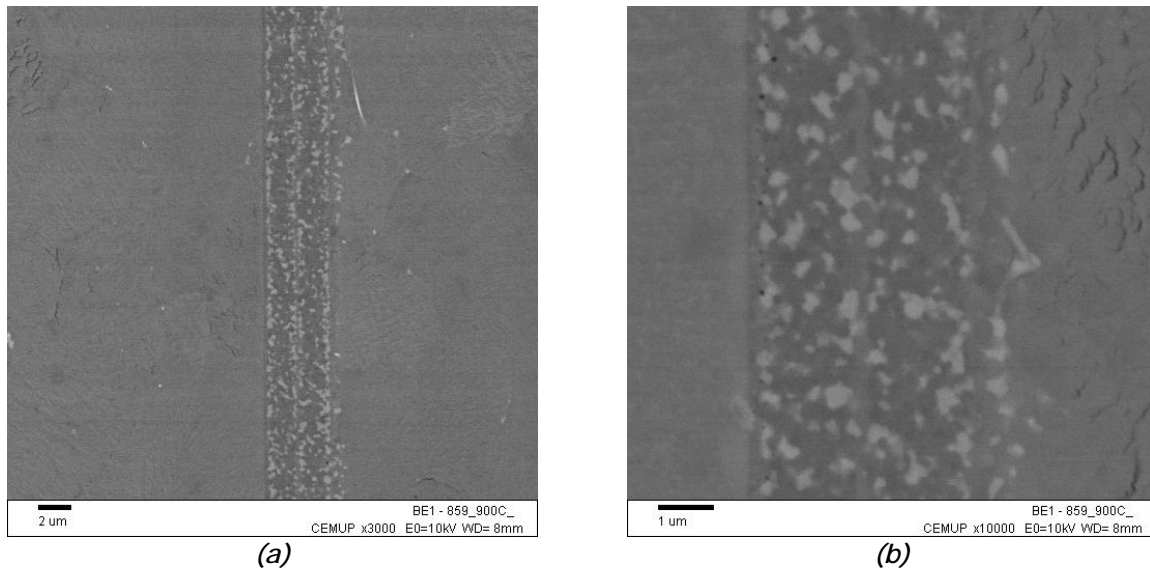
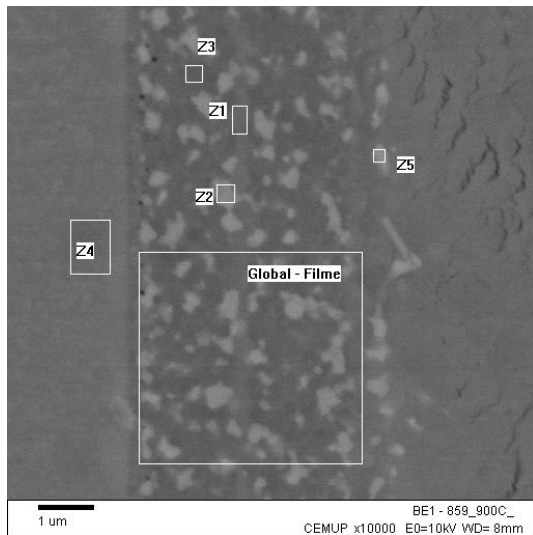


Figura VI.3 - Imagens obtidas por MEV da zona da ligação da amostra revestida com multicamada de período de 4nm de Ti/Al com 7% de Cu; (a) aspecto geral da zona da ligação e em (b) pormenor da ligação.

A ligação apresenta zonas de diferentes colorações, que correspondem a diferentes composições químicas. As composições químicas das zonas analisadas por EDS estão apresentadas na figura VI.4.



(% atômica)					
Zona	Ti	Al	Nb	Cr	Cu
Z1	59,56	37,95	n.d.	n.d.	2,49
Z2	48,11	38,54	0,1 6	0,8 6	12,33
Z3	53,97	40,67	0,1 4	0,3 8	4,85
Z4	50,52	44,85	3,0 3	1,6 0	n.d.
Z5	43,15	42,18	0,4 9	1,8 4	12,34
Global	53,12	39,83	0,4 5	0,2 9	6,30

Figura VI.4 - (a) Imagem onde se encontram identificadas as zonas analisadas por EDS e em (b) composição química das diferentes zonas analisadas.

As zonas mais claras observadas na figura, representadas por Z2 e Z5, são as zonas mais ricas em cobre ($\approx 12\%$) da interface. Estas zonas ricas em cobre aparecem na

interface e no TiAl de base confirmando a difusão de cobre da multicamada para o TiAl. A difusão na interface é também confirmada pela presença de Cr e Nb na composição química da zona da interface (zona designada como Global filme).

As análises EDS da zona central da ligação, ver Z1, evidenciam um enriquecimento em titânio que pode ser atribuído ao facto da última camada das multicamadas ser de titânio.

A ligação da amostra processada a 900°C, com o revestimento multicamada Ti/Al de período de 4nm com a adição de 2,8% de Ag (% atómica), apresentava um aspecto são em toda a sua extensão, como podemos ver pela figura VI.5 (a). No entanto, foi observada uma fissura na ligação, ver figura VI.5 (b) junto a uma das extremidades da amostra. A fissura tem um aspecto muito irregular isto porque percorre as multicamadas tanto junto da interface como no centro e a meio da interface o que parece indicar que houve reacção entre as multicamadas.

Para além da observação da microestrutura da ligação desta amostra, também foram realizadas algumas análises químicas por EDS. As zonas analisadas, assim como os seus respectivos valores, estão apresentados na figura VI.6. As análises confirmam uma difusão dos elementos entre o TiAl e a interface.

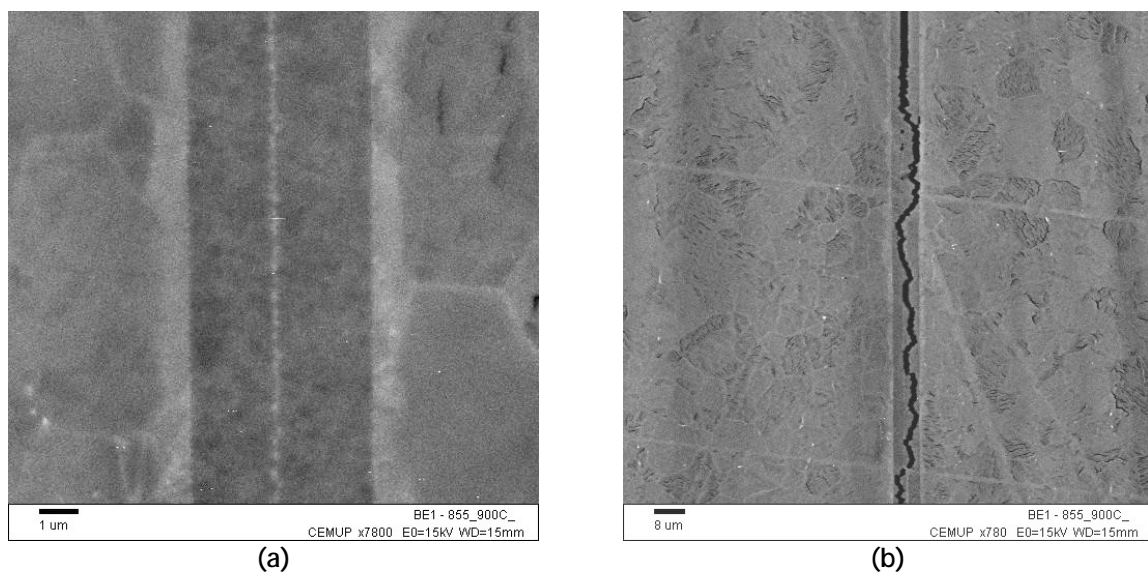
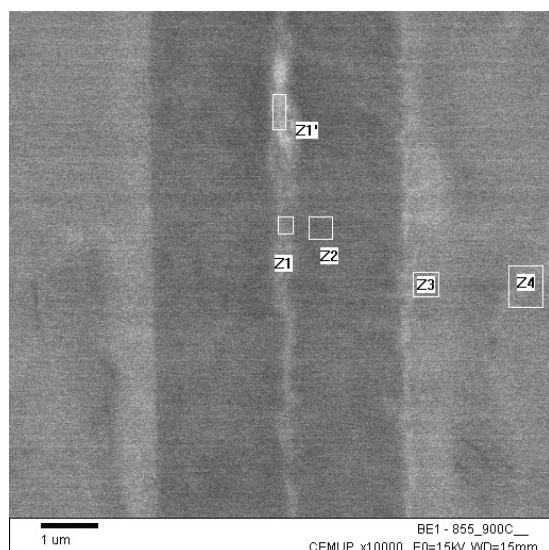


Figura VI.5 - Imagens obtidas por MEV da zona da ligação da amostra revestida com multicamada de período de 4nm de Ti/Al com 2,8% de Ag; (a) aspecto da zona de ligação e em (b) fissura na zona de ligação que ocorreu junto a uma das extremidades.



(a)

(% atômica)					
Zona	Ti	Al	Nb	Cr	Ag
Z1	58,05	39,20	s.s.	0,5 0	2,24
Z1'	64,51	32,73	s.s.	0,4 3	2,33
Z2	54,98	42,65	s.s.	0,3 6	2,01
Z3	51,82	44,13	1,9 9	0,6 4	1,42
Z4	50,92	44,29	2,9 1	1,8 8	s.s.

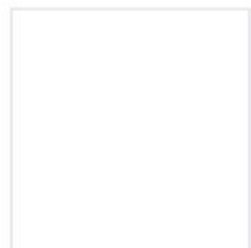
(b)

Figura VI.6 - (a) Imagem onde se encontram identificadas as zonas analisadas por EDS e em (b) composição química das diferentes zonas analisadas.

Comparando as ligações processadas nas mesmas condições com e sem a adição de terceiros elementos nas multicamadas de Ti/Al de período de 4 nm, podemos afirmar que as ligações obtidas recorrendo às multicamadas Ti/Al com outros elementos apresentam um aspecto mais uniforme em toda a sua extensão, sem a observação de porosidade. Estes resultados sugerem que a presença de Cu ou Ag parecem favorecer o estabelecimento da ligação. No entanto, o problema destas ligações será sempre a descontinuidade na composição química o que poderá conduzir à necessidade de realizar um tratamento térmico pós-ligação.

O trabalho em que este estudo se enquadra sugere um novo caminho para obter ligações no estado sólido de intermetálicos com a ajuda das multicamadas. Como ficou aqui provado, as multicamadas são uma grande ajuda no processo de ligação no estado sólido e como são obtidas por pulverização catódica podemos ajustar a sua composição química à do material base ou adicionar outros elementos que actuem no sentido de aumentar a difusividade destas. No entanto, ainda há um longo caminho a percorrer, a avaliação mecânica, a preparação de lamelas finas da interface para observação em MET e a identificação das estruturas cristalinas da interface através da difracção electrónica são etapas necessárias para a caracterização e validação do processo.

Referências Bibliográficas



Referências bibliográficas

- [1] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings; Titanium alloys, *in* "Materials Properties Handbook", ASM International (1994) p. 1011.
- [2] D. M. Dimiduk; *Mater. Sci. Eng. A*, A263 (1999) 281.
- [3] Y. -W. Kim, D. M. Dimiduk; *JOM*, 43 (1991) 40.
- [4] Y. -W. Kim; *JOM*, 46 (1994) 30.
- [5] J. D. Sunderkiitter, H. J. Schmutzler, V. A. C. Haanappel, R. Hofmant W. Glatz, H. Clemen, M. F. Stroosnijder; *Intermetallics*, 5 (1997) 525.
- [6] F. H. Froes, C. Suryanarayana, D. Eliezer; *ISIJ International*, 31 (1991) 1235.
- [7] M. Sujata, S. Bhargava, S. Sangal; *ISIJ International*, 36 (1996) 225.
- [8] G. Çam, M. Koçak; *Inter. Mater. Rev.*, 43 (1998) 1.
- [9] F. Appel, R. Wagner; *Mater. Sci. Eng. R*, R22 (1998) 187.
- [10] P. R. Munroe, I. Baker; *Metals and Materials*, (1988) 435.
- [11] M.T. Vieira, B. Trindade, A.S. Ramos, J.V. Fernandes, M.F. Vieira; *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 43.
- [12] Binary Alloy Phase Diagrams CD-ROM, 2nd Edition plus updates, ASM International, 1996.
- [13] F.H. Froes, C. Suryanarayana, Titanium aluminides, *in* "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallics Compounds", N.S. Stoloff, V.K. Sikka (Edts.) Chapman & Hall, (1996) p. 297.
- [14] Powder Diffraction File 37-1449, International Centre for Diffraction Data (ICDD), ISSN 1084-3116 (2003).
- [15] R.V. Ramanujam; *Inter. Mater. Rev.*, 45 (2000) 217.
- [16] Y. Mishin and Chr. Herzig; *Acta Mater.*, 48 (2000) 589.
- [17] A. Denquin; *Étude des Transformations de Phase et Approche du Comportement Mécanique des Alliages Biphases à Base de TiAl: Une Contribution au Développement de Nouveaux Alliages Intermétallique*, Tese de Doutorado, Lille (1994).
- [18] A. Menand, A. Huguet, A. Nérac-Partaix ; *Acta Mater.*, 44 (1996) 4729.
- [19] cst-www.nrl.navy.mil (acedido em Outubro de 2005).
- [20] Y.W. Kim, D.M. Dimiduk; *J. Metals*, 43 (1991) 40.

- [21] S.C. Huang, J.C. Chesnutt; Gamma TiAl and its Alloys, *in* "Intermetallic Compounds: Principles and Practice 2", J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), John Wiley & Sons Ltd. (1994) p. 73.
- [22] T. Tsujimoto, K. Hashimoto; *in* "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III", MRS Proc., 133 (1989) 391.
- [23] S. Djanarthany, J.-C. Viala, J. Bouix; *Mater. Chem. Phys.*, 72 (2001) 301.
- [24] A. Neroc-Partaix, A. Menand; *Scripta Mater.*, 35 (1996) 199.
- [25] Aníbal José Reis Guedes, *Ligação de uma liga γ -TiAl por brasagem por difusão*, Tese de Doutorado, Guimarães (2004).
- [26] T. Kawabata, T. Abumiya, O. Izumu; *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 2557
- [27] T. Hanamura, R. Uemori, M. Tanino; *J. Mater. Res.*, 3 (1988) 656.
- [28] T. Kawabata, T. Tamura, O. Izumi; *Metall. Trans. A*, 24 (1993) 141.
- [29] S.C. Huang, E.L. Hall; *Metall. Trans. A*, 22 (1991) 2619.
- [30] E.O. Ezugwu, J. Bonney, Y. Yamane; *J. Mater. Process. Technol.*, 134 (2003) 233.
- [31] P.L. Martin, H.A. Lipsitt; Proc. "International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures", Vol. 4, B. Wilshire *et al.* (Eds.), Institute of Metals, London (1990) p. 255.
- [32] Y.-W. Kim, D.M. Dimiduk; *in* "Structural Intermetallics", M.V. Nathal *et al.* (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Warrendale (1997) p. 531.
- [33] C. Austin; *in* "Gamma Titanium Aluminides", Y.-W. Kim *et al.* (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Warrendale (1995) p. 21.
- [34] D. Larsen, C. Govern; *in* "Gamma Titanium Aluminides", Y.-W. Kim *et al.* (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Warrendale (1995) p. 405.
- [35] Y.-W. Kim; *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 1121.
- [36] H. Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, P. Au; *Scripta Mater.*, 52 (2005) 45.
- [37] S. Naka, M. Thomas, C. Sanchez, T. Khan; *in* "Structural Intermetallics", M.V. Nathal *et al.* (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Warrendale (1997) p. 313.
- [38] Y.W. Kim; *J. Metals*, 41 (1989) 24.
- [39] M.F. Stroosnijder, V.A.C. Haanappel, H. Clemens; *Mater. Sci. Eng. A*, A239-240 (1997) 842.
- [40] M.A. Morris; *Philos. Mag. A*, 68 (1993) 259.
- [41] Y.-W. Kim; *Mater. Sci. Eng. A*, A192/193 (1995) 519.

- [42] Y.-W. Kim; *J. Metals*, 46 (1994) 30.
- [43] D. Hu, X. Wu, M.H. Loretto; *Intermetallics*, 13 (2005) 914.
- [44] K.S. Chan, Y.-W. Kim; *Acta Metall. Mater.*, 43 (1995) 439.
- [45] J. Kumpfert, Y.W. Kim, D.M. Dimiduk; *Mater. Sci. Eng. A*, A192/193 (1995) 465.
- [46] L.S. Smith, P.L. Threadgill; "The Physical and Welding Metallurgy of Titanium Aluminides: a review", electronic copyright (2000).
- [47] Edward A. Loria; *Intermetallics*, 8 (2000) 1339.
- [48] Edward A. Loria; *Intermetallics*, 9 (2001) 997.
- [49] www.snecma.com (acedido em Outubro de 2005).
- [50] K. Gebauer; *Intermetallics*, 14 (2006) 355, artigo disponível on-line.
- [51] A.S. Ramos, M.T. Vieira, M.F. Vieira, F. Viana; *Mater. Sci. Forum*, aceite para publicação.
- [52] R.A. Patterson, P.L. Martin, B. K. Damkroger, L. Christodoulou; *Weld. J.*, 69 (1990) 39.
- [53] R.A. Patterson, B.K. Damkroger; in "Proc. Symp. on Weldability of Materials", ASM International, USA (1990) p. 259.
- [54] X.D. Zhang, S.P. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P.L. Threadgill, M.J. Kaufman, M.H. Loretto; *Acta Mater.*, 44 (1996) 3723.
- [55] P.L. Threadgill, B.G.I. Dance; "Joining of intermetallic alloys; further studies", TWI Members Report 498/1994 (1994).
- [56] J. Ding, J.N. Wang, Z.H. Hu, D.Y. Ding; *Mater. Sci. Tech.*, 18 (2002) 908.
- [57] Q. Xu, M.C. Chaturvedi, N.L. Richards; *Metall. Mater. Trans. A*, 30A (1999) 1717.
- [58] M.C. Chaturvedi, N.L. Richards, Q. Xu; *Mater. Sci. Eng. A*, A240 (1997) 605.
- [59] R.F. Tylecote, in "The solid phase of metals", Edward Arnold Ltd, London (1968).
- [60] www.twi.co.uk [World Centre for Materials Joining Technology] (acedido em Outubro 2005).
- [61] R.L. O'Brien; in "Welding Handbook-Welding Process", American Welding Society, Eighth Edition, Vol.2 (1991).
- [62] P.L. Threadgill; *Mater. Sci. Eng. A*, A192/193 (1995) 640.
- [63] T. Miyashita, H.J. Hino; *J. Jpn. Inst. Met.*, 58 (1994) 215.
- [64] W.-B. Lee, Y.-J. Kim, S.-B. Jung; *Intermetallics*, 12 (2004) 671.
- [65] W.-B. Lee, M.-G. Kim, JA-M. Koo; *J. Mater. Sci.*, 39(2004) 1125.

- [66] Q. Xu, M. C. Chaturvedi, N. L. Richards, N. Goel; *in* "Structural Intermetallics", M.V. Nathal *et al.* (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Warrendale (1997), p. 323.
- [67] R.K. Shiue, S.K. Wu, S.Y. Chen; *Acta Mater.*, 51 (2003) 1991.
- [68] S.J. Lee, S.K. Wu; *Intermetallics*, 7 (1999) 11.
- [69] R.K. Shiue, S.K. Wu, S.Y. Chen; *Intermetallics*, 12 (2004) 929.
- [70] I.C. Wallis, H.S. Ubhi, M.-P. Bacos, P. Josso, J. Lindqvist, D. Lundstrom, A. Wisbey; *Intermetallics*, 12 (2004) 303.
- [71] A. Guedes, A.M.P. Pinto, M.F. Vieira, F. Viana; *Mater. Sci. Forum*, 455 (2004) 880.
- [72] A. Guedes, A.M.P. Pinto, M.F. Vieira, F. Viana; *Mater. Sci. Forum*, Vol. 426 (2003) 4159.
- [73] A. Guedes, A.M.P. Pinto, M.F. Vieira, F. Viana; *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 2409.
- [74] Y. Nakao, K. Shinozaki, M. Hamada; *in* "Proc. of 3rd Intl. Conf. Trends in Welding Research", S.A. David, J.M. Vitek (Eds.), ASM Intl., Gatlinburg, TN(1992) 1057.
- [75] Y. Nakao, K. Shinozaki, M. Hamada; *ISIJ International*, 31 (1991) 1260.
- [76] P. Yan, C.A. Hipsley, M. Strangwood, E.R. Wallach; *in* "Proc. International Conference on High Temperature Intermetallics", Institute of Metals, London (1991) p. 184.
- [77] P. Yan, E.R. Wallach; *Intermetallics*, 1 (1993) 83.
- [78] S.P. Godfrey, P.L. Threadgill, M. Strangwood; *J. Physique IV*, 3 (1993) 485.
- [79] S.P. Godfrey, P.L. Threadgill, M. Strangwood; *in* "Proc. Euromat'93", vol.2, Paris, France (1993).
- [80] S.P. Godfrey, P.L. Threadgill, M. Strangwood; *in* "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI", Part 2, MRS Symp. Proc., 364 (1995) 793.
- [81] W. Glatz, H. Clemens; *Intermetallics*, 5 (1997) 415.
- [82] G. Çam, M. Koçak; *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 3345.
- [83] G. Çam, G. Ipekoglu, K.-H. Bohm, M. Koçak; GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, publicação interna.
- [84] M. Holmquist, V. Recina, J. Ockborn, B. Pettersson, E. Zumalde; *Scripta Mater.*, Vol. 39 (1998) 1101.
- [85] M. Holmquist, V. Recina, B. Pettersson; *Acta Mater.*, 47 (1999) 1791.
- [86] G. Çam, U. Özdemir, V. Ventzke, M. Koçak; GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, publicação interna.
- [87] P. He, J.C. Feng, B.G. Zhang, Y.Y. Qian; *Mater. Charact.*, 48 (2002) 401.

- [88] P. He, J.C. Feng, B.G. Zhang, Y.Y. Qian; *Mater. Charact.*, 50 (2003) 87.
- [89] L. Huijie, F. Jicai, Q. Yiyu, L. Zhuoran; *J. Mater. Sci. Letters*, 18 (1999) 1011.
- [90] L. Huijie, F. Jicai; *J. Mater. Sci. Letters*, 20 (2001) 815.
- [91] K. Tenyama, M. Maeda, T. Shibayanagi; M. Naka; *Mater. Trans.*, 45 (2004) 2734.
- [92] W.A. Baeslack III, H. Zheng, P.L. Threadgill, B.G.I. Dance; *Mater. Charact.*, 39 (1997) 43.
- [94] M.C. Chaturvedi, Q. Xu, N.L. Richards; *J. Mater. Proc. Technol.*, 118 (2001) 74.
- [95] Ana Sofia Figueira Ramos; *Comportamento Mecânico e Químico de Filmes Finos do Sistema Ti-Al-(M)*, Tese de Doutoramento, Coimbra (2002).
- [96] L.I. Duarte, A.S. Ramos, F. Viana, M.T. Vieira, M.F. Vieira, M. Koçak; *Intermetallics*, aceite para publicação.
- [97] A.S. Ramos, M.T. Vieira, R. Calinas, L.I. Duarte, M.F. Vieira, F. Viana; *Intermetallics*, aceite para publicação.
- [98] ASM Handbook, *Metallography and Microstructures*, Vol. 9; American Society for Metals (2004).
- [99] chem.ch.huji.ac.il/~porath/NST2/Lecture%20b.pdf (acedido em Outubro 2005).
- [100] Antera Valeriana de Seabra; *Metalurgia Geral; Metalografia*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Vol.III, Lisboa (1995).
- [101] ASM Handbook, *Materials Characterization*, Vol. 10, American Society for Metals (1986).
- [102] Carlos Sá; *Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microanálise por raios-X - EPMA: EDS/WDS*; CEMUP (2002).
- [103] www.jeol.com/sem/docs/sem_guide/ (acedido em Outubro 2005).
- [104] www.cemup.up.pt (acedido em Outubro 2005).
- [105] Ray F. Egerton; *Physical principles of electron microscopy, an introduction to TEM, SEM and AEM*; Springer (2005).
- [106] J.V. Fernandes, A. Cavaleiro; *Philos. Mag. A*, 82 (2002) 1911.
- [107] J.M. Antunes, A. Cavaleiro, L.F. Menezes, M.I. Simões, J.V. Fernandes; *Surf. Coat Technol.*, 149 (2002) 27.
- [108] A.S. Ramos, M.T. Vieira; *Mater. Sci. Forum*, 426 (2003) 1843.
- [109] M.T. Vieira, B.Trindade, A.S. Ramos, J.V. Fernandes, M.F. Vieira; *Mater. Sci. Eng. A*, A 329-331 (2002) 147.
- [110] H.C. Kim, N.D. Theodore, K.S. Gadre, J.W. Mayer, T.L. Alford; *Thin Solid Films*, 460 (2004) 17.