

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ALUMINETOS DE TITÂNIO REVESTIDOS COM FILMES FINOS MULTICAMADA

SÓNIA LUÍSA DOS SANTOS SIMÕES

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

Tese submetida à Universidade do Porto
para candidatura à obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Dissertação realizada sob a supervisão do

Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira
do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira
do Departamento de Engenharia Mecânica
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Porto, Dezembro de 2010

Bolsa de Doutoramento da FCT ref. SFRH/BD/30371/2006 co-financiada por:



AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e pela óptima oportunidade que me foi dada, especialmente:

Ao Professor Doutor Manuel Vieira do DEMM/FEUP e à Professora Doutora Teresa Vieira do DEM/FCTUC a orientação, o empenho em ouvir todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam durante o trabalho, o acompanhamento dedicado assim como o apoio e amizade.

À Professora Doutora Filomena Viana do DEMM/FEUP as sugestões, apoio, paciência, disponibilidade e amizade.

Agradeço às seguintes pessoas e entidades a colaboração prestada na elaboração deste trabalho:

- a todos do DEMM/FEUP, em especial, ao Professor Doutor Luís Filipe Malheiros, por me acolherem e apoiarem;
- à Doutora Ana Sofia Ramos, do DEM/FCTUC, pelo apoio prestado na realização dos mais diversos ensaios, nomeadamente, dos filmes e da nanoindentação;
- ao Instituto de Materiais do Centro de Investigação - GKSS em Hamburgo, e, em especial, ao Doutor Mustafa Koçak, pela maneira como me recebeu e orientou durante as minhas estadias na Alemanha.
- à rede europeia ESTEEM (Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy) o acesso a equipamentos do Departamento de Materiais da Universidade de Oxford, e ao Doutor Crispin Hetherington pela maneira como me recebeu durante a minha estadia.
- à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão da bolsa de Doutoramento SFRH/BD/30371/2006 co-financiada do POPH/FSE.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente me ajudaram na realização deste trabalho e, em especial, à minha amiga, Mestre Cláudia Lopes pelo auxílio na revisão e formatação da tese assim como pelo apoio, sugestões, acompanhamento e, principalmente, pela paciência demonstrada.

A todos expresso o meu sincero agradecimento.

RESUMO

O presente estudo incidiu no desenvolvimento de uma nova metodologia para o processamento de ligações por difusão no estado sólido. Camadas nanométricas de níquel e alumínio, depositadas na superfície dos materiais a unir, foram utilizadas para promover a ligação entre ligas γ -TiAl e entre estas ligas e Inconel 718.

A nanocristalinidade e o elevado número de interfaces dos filmes multicamada de níquel e alumínio permitem processar ligações de qualidade em condições (temperatura, tempo e pressão) menos exigentes do que as utilizadas no processamento convencional.

Foram produzidas multicamadas de Ni/Al com 5, 14 e 30 nm de período (espessura de uma camada de níquel e uma de alumínio). Para todos os períodos foi observado que a morfologia inicial em camadas evoluiu para grãos nanocristalinos de NiAl pela reacção completa do Ni e Al das multicamadas. As multicamadas com 14 nm de período são aquelas que apresentam maiores vantagens para a aplicação em ligações por difusão uma vez que reagem numa gama estreita de temperatura com uma intensa libertação de calor.

A introdução de substratos revestidos com filmes reactivos de multicamadas permitiu diminuir a temperatura, tempo e pressão convencionais (1000 °C, 180 min e 20 MPa) para 900 °C, 60 min e 5 MPa mantendo uma resistência mecânica alta. A interface é caracterizada por apresentar uma espessura muito fina, menor que 10 μ m, e pode ser dividida em três camadas com microestrutura distinta: uma com grãos colunares, outra com grãos equiaxiais muito pequenos, e, por fim, uma com grãos equiaxiais maiores.

Outra metodologia de ligação investigada neste trabalho foi a utilização conjunta das nanocamadas de Ni e Al com uma intercamada, constituída por folhas finas de Ti e Ni. Esta técnica foi explorada porque combina os benefícios da ligação por difusão no estado sólido com os da brasagem por difusão. A combinação de folhas com multicamadas promoveu uma boa qualidade de ligação a 800 e 900°C, mas o nível de resistência ao corte é demasiado baixo para este sistema ser interessante para aplicações tecnológicas.

As tentativas de ligação por difusão efectuadas nas mesmas condições de processamento entre ligas γ -TiAl sem revestimentos ou com intercamadas de folhas finas de Ti e Ni não foram bem sucedidas.

A ligação por difusão entre o TiAl e o Inconel 718, revestida com multicamadas de Ni/Al com 14 nm de período, foi realizada com sucesso a 700 e 800 °C.

ABSTRACT

This study was focused on the development of a new joining technology for the solid-state diffusion bonding of γ -TiAl alloys and between these alloys and Inconel 718 using nickel and aluminum nanolayers.

Reactive multilayer thin films can improve the diffusivity which associated with the heat released by the exothermic reaction of the multilayers, allows the reduction of the conventional bonding conditions (temperature, time and pressure).

Films with a modulation period (Λ - thickness of one Ni layer and one Al layer) of 5, 14 and 30 nm were deposited. For all periods was observed that the layered morphology of the as-deposited thin films was transformed into nanocrystalline NiAl grains by the complete reaction of the Ni/Al multilayers. Films with a period of 14 nm should promote a more efficient joining process since these films transform releasing a large amount of heat in a short time interval.

The use of γ -TiAl substrates with Ni/Al nanolayers allows reliable high strength joints to be processed at bonding conditions less exigent than the conventional ones. The interface is divided into three distinct zones: one with columnar grains adjacent to the TiAl alloy, another with nanometric equiaxed grains and the third with larger equiaxed grains.

A modified bonding technique also investigated was the use of γ -TiAl substrates coated with Ni/Al multilayers combined with an interlayer (Ni and Ti foils). This technique was used because it combines the advantages of solid-state diffusion bonding with diffusion brazing. The combination of reactive multilayer and Ni and Ti thin foils produced sound joints along the entire bond line. Nevertheless, the shear strength of these joints is very low.

Diffusion bonding of TiAl substrates without coating, produced at 900 °C with 50 MPa during 60 min, was unsuccessful. The use of interlayers (Ti and Ni thin foils) also did not lead to an improvement in the diffusion bonding of TiAl substrate.

The reaction-assisted diffusion bonding of TiAl and Inconel using Ni/Al multilayers with 14 nm of period was successfully performed at 700 and 800 °C.

RÉSUMÉ

L'étude a porté sur le développement d'une nouvelle méthodologie pour le soudage par diffusion en phase solide des alliages intermétalliques γ -TiAl, en modifiant les surfaces à lier par déposition des couches nanométriques de nickel et l'aluminium. La nanocristallinité et le grand nombre d'interfaces des films multicouche de nickel et l'aluminium permettent l'utilisation des paramètres de soudage (température, temps et pression) moins strictes que celles rapportées par la bibliographie.

Les films ont été déposés par pulvérisation cathodique avec trois épaisseurs pour chacune des périodes multicouches: 5, 14 et 30 nm. Après déposition, on a observé que, pour toutes les périodes, les films présentent une morphologie en couches qui évolue vers des grains nanocristallins de NiAl d'après une réaction complète entre les multicouches de Ni et Al.

La déposition des films multicouche réactifs de nickel et l'aluminium a conduit à l'obtention des joints sans défauts qui présentent une résistance au cisaillement élevée. La soudure obtenue d'après le soudage par diffusion des alliages γ -TiAl à 900 °C, 60 minutes et 5 MPa, en recourant à l'utilisation des films multicouche avec une période de 14 nm, présente une résistance au cisaillement de 314 MPa. L'interface présente une épaisseur inférieure à 10 μ m avec trois bandes qui possèdent différentes microstructures: une très mince avec des grains colonnaires des intermétalliques AlNiTi et Al₂NiTi, les autres composées par des grains de NiAl, une avec des grains assez fins et une autre, située au centre de l'interface, avec des grains plus gros et également assez uniformes.

Un procédé différent de soudure a été développé au cours de ce travail: la combinaison des surfaces de γ -TiAl modifiées par des films multicouche en utilisant des feuilles minces de Ti et Ni comme intercouches de liaison. Ce procédé s'avère une combinaison assez intéressante pour permettre d'associer les bénéfices de la liaison par diffusion avec celui du brasage par diffusion: un assemblage à l'état solide et la capacité de remplissage de la soudure. Les interfaces produites à 800 e 900 °C ne présentent pas de défauts mais, néanmoins, la résistance au cisaillement de ces joints est assez réduite pour que ce système soit intéressant pour des applications technologiques.

Le soudage par diffusion du TiAl à l'Inconel 718, revêtus par multicouches de Ni/Al avec une période de 14 nm, a été réalisé également avec succès à 700 et 800 °C.

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
CDV	Calorimetria Diferencial de Varrimento
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> / Deposição Química em Fase de Vapor ¹
DRX	Difracção de Raios-X
EBS	<i>Electron backscattered diffraction</i> / Difracção de Electrões Retrodifundidos
EDM	<i>Electro-Discharge Machining</i> / Electroerosão
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> / Espectrometria de Dispersão de Energia
EELS	<i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i> / Espectrometria de Perda de Energia de Electrões
EPMA	<i>Electron Probe Micro-Analyser</i> / Microsonda Electrónica
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> / Transformada de Fourier
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> / Feixe Focalizado de Iões
FTL	Fase Transiente Líquida
ggr	Grãos Grosseiros Recristalizados
gr	Grãos Recristalizados
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> / Microscopia Electrónica de Transmissão de Alta Resolução
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Electrónica de Varrimento
MET	Microscopia Electrónica de Transmissão
PIPS	<i>Precision Ion Polishing System</i> / Polimento de Precisão com um Feixe de Iões
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> / Deposição Física em Fase de Vapor
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> / Microscopia Electrónica de Varrimento à Transmissão
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> / Análise Termogravimétrica
WDS	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> / Espectrometria de Dispersão de Comprimentos de Onda
ZTA	Zona Termicamente Afectada
ZF	Zona de Fusão

¹ Nas situações em que a abreviatura em português não está vulgarizada, é utilizada a abreviatura em inglês e apresentada a designação em inglês e português.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
RÉSUMÉ	III
LISTA DE ABREVIATURAS	V
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. TÉCNICAS DE LIGAÇÃO DE ALUMINETOS DE TITÂNIO	5
2.1. ALUMINETOS DE TITÂNIO (TiAl)	5
2.2. SOLDADURA POR FUSÃO	10
2.3. SOLDADURA POR FRICÇÃO	13
2.4. BRASAGEM	16
2.5. LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	21
2.5.1. DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	21
2.5.2. MECANISMO DE LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	25
2.5.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO DE LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	26
2.5.4. VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	28
2.5.5. LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl	29
2.5.6. APLICAÇÃO DE FOLHAS FINAS NA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl	36
2.5.7. APLICAÇÃO DE FILMES FINOS MULTICAMADA NA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl	37
3. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	43
3.1. MATERIAIS BASE	43
3.2. PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS MULTICAMADA	45
3.2.1. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA	45
3.2.2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO	48
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS MULTICAMADA	50
3.3.1. MICROSSONDA ELECTRÓNICA (EPMA)	51
3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	52
3.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)	52
3.3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	54
3.3.2.2.1. FEIXE FOCALIZADO DE IÕES	58
3.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (CDV)	61
3.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	62
3.4. PROCESSAMENTO DE LIGAÇÕES	64
3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAÇÕES	67

3.5.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) -----	67
3.5.2.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV) -----	67
3.5.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO (MET) -----	68
3.6.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAÇÕES -----	69
3.6.1.	ENSAIOS DE CORTE -----	69
3.6.2.	ENSAIOS DE DUREZA -----	70
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS -----	71
4.1.	MULTICAMADAS Ni/Al -----	71
4.1.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL -----	71
4.1.2.	EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS COM A TEMPERATURA -----	79
4.2.	LIGAÇÕES POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO -----	90
4.2.1.	LIGAÇÕES SEM MULTICAMADAS -----	90
4.2.1.1.	LIGAÇÕES TiAl/TiAl -----	90
4.2.1.2.	LIGAÇÕES DE TiAl E FOLHAS DE Ti E Ni COMO INTERCAMADA -----	91
4.2.2.	LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS -----	95
4.2.2.1.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA -----	107
4.2.3.	LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E LIGA DE BRASAGEM TiNi -----	113
4.2.4.	LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ni -----	118
4.2.5.	LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ti -----	121
4.2.6.	LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ti E Ni -----	124
4.2.6.1.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA -----	130
4.2.7.	LIGAÇÕES ENTRE TiAl E SUPERLIGA INCONEL 718 -----	135
4.2.7.1.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA -----	140
5.	CONCLUSÕES -----	143
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	149

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Comparação do módulo de Young com a tensão de rotura para diferentes materiais à temperatura ambiente. Adaptado de [5].	6
FIGURA 2	Resistência específica em função da temperatura para as ligas à base de TiAl e outras ligas estruturais. Adaptado de [1,4,5].	6
FIGURA 3	Módulo de Young específico em função da temperatura das ligas à base de TiAl e de outros materiais estruturais [6].	7
FIGURA 4	Gráficos de comparação da tenacidade à fractura à temperatura ambiente para diferentes materiais em função da: (a) densidade e (b) tensão de rotura. Adaptado de [5].	8
FIGURA 5	Diagrama de equilíbrio para o sistema binário titânio-alumínio [15].	9
FIGURA 6	Representação esquemática da formação da zona de fusão e da zona afectada termicamente durante os processos de soldadura. Adaptado de [18].	10
FIGURA 7	Representação esquemática de um processo de soldadura por fricção. (a) Posicionamento dos componentes a unir; (b) etapas do processo, 1- um dos componentes a ligar é colocado em rotação, 2- aplica-se uma força de compressão ao sistema, 3- inicia-se a ligação e 4- ligação completa. Adaptado de [16,17].	13
FIGURA 8	(a) Desenho da ferramenta utilizada na soldadura por fricção linear e (b) representação esquemática do processo [17].	14
FIGURA 9	Esquema e imagem da soldadura por fricção entre (a) TiAl e o aço AISI 4140 e (b) TiAl e o aço AISI 4140 com cobre como camada intermédia [24].	15
FIGURA 10	Macrografias e imagens de MEV da microestrutura da zona de ligação entre TiAl e o aço (a) sem a camada intermédia de cobre e (b) com a camada intermédia de cobre [24].	16
FIGURA 11	Esquema representativo do mecanismo de brasagem. Adaptado de [17].	17
FIGURA 12	Imagens de MEV de zonas ligadas a (a) 980 °C e (b) 1000 °C [27].	18
FIGURA 13	Microestruturas das uniões processadas a 1000°C: (a) sequência A, 10 min. e 4 kPa, (b) sequência A, 10 min. e 2 MPa, (c) sequência A, 60 min. e 2 MPa e (d) sequência B, 10 min. e 2 MPa. [36].	20
FIGURA 14	Mecanismo do ciclo de seis saltos atômicos em compostos intermetálicos [37].	22
FIGURA 15	Esquema do mecanismo de difusão de triplo defeito no NiAl [37].	23
FIGURA 16	Representação esquemática do mecanismo de ponte anti-estrutura onde o átomo anti-estrutura troca de posição com a lacuna: (a) NiAl onde o átomo anti-estrutura pode trocar de lugar com qualquer átomo da sub-rede de B e (b) γ -TiAl onde a lacuna se move através das pontes formadas pelos átomos anti-estrutura [37].	24
FIGURA 17	Mecanismo de difusão de par de lacunas para a sub-rede do composto A_3B [37].	24
FIGURA 18	Mecanismo de ligação por difusão no estado sólido [39].	25
FIGURA 19	Equipamento e esquema da ligação por difusão no estado sólido [39,40].	26

FIGURA 20	Imagens de MEV das amostras ligadas a 1000 °C com 10 MPa durante 1 h: (a) sem tratamento térmico posterior e (b) com tratamento térmico [47].	32
FIGURA 21	Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-46,5 Al processada a 1000 °C com 20 MPa durante 2 horas: (a) baixa ampliação onde está representada a linha de ligação por um traço branco (b) Imagem de MEV ampliada do detalhe apresentado em (a). Nesta imagem estão marcadas as três zonas distintas presentes na zona de ligação [48].	33
FIGURA 22	(a) Mecanismo da ligação por difusão assistida por conformação superplástica aplicada a 3 folhas e (b) um exemplo de uma estrutura obtida por este método [55].	36
FIGURA 23	Imagem de MEV das multicamadas Ti/Al produzidas por pulverização catódica [67]. ..	38
FIGURA 24	Imagens de MEV das amostras ligadas com multicamadas de Ti/Al com 4 nm de período processadas a 600 °C com 50 MPa durante 1 hora: (a) zona bem ligada e (b) zona que apresenta poros na linha de ligação [67].	39
FIGURA 25	(a) Imagem de MET em secção transversal das multicamadas de Ti/Al. (b) Imagem de MEV da microestrutura da amostra ligada com as multicamadas de Ti/Al [68].	40
FIGURA 26	Imagens de MEV das microestruturas dos materiais utilizados: (a) liga TiAl-1; (b) liga TiAl-2; (c) liga TiAl-3; (d) Inconel.....	44
FIGURA 27	Imagem de MEV da microestrutura da liga TiNi 67.....	45
FIGURA 28	Esquema ilustrativo dos processos envolvidos na deposição por pulverização catódica (adaptado de [74-76]).....	46
FIGURA 29	Esquema indicativo das variantes da pulverização catódica (adaptado de [74-76]).....	47
FIGURA 30	Esquema do modo magnetron. Este sistema consiste na formação de um campo magnético à superfície do alvo de modo a intensificar o plasma bem como a reter electrões secundários que estejam nessa zona (adaptado de [74-76]).....	48
FIGURA 31	Equipamento de pulverização catódica.	48
FIGURA 32	Esquema ilustrativo dos filmes finos multicamada de Ni/Al.	50
FIGURA 33	Microsonda electrónica utilizada para determinar a composição química dos filmes após a deposição.	52
FIGURA 34	Esquema ilustrativo dos vários tipos de sinais emitidos quando um feixe de electrões incide na superfície de uma amostra.....	53
FIGURA 35	MEV utilizado na caracterização microestrutural.	53
FIGURA 36	Montagem utilizada para a observação da superfície de fractura dos filmes em secção transversal.	54
FIGURA 37	Microscópio electrónico de transmissão (a) e esquema ilustrativo (b) dos principais componentes do microscópio [80].	55
FIGURA 38	Equipamentos utilizados na preparação dos filmes de Ni/Al para observação em MET: (a) polimento electrolítico e (b) PIPS.	58
FIGURA 39	(a) Esquema do feixe focalizado de iões e (b) FEI FIB200 [81].	59
FIGURA 40	Esquema ilustrativo e imagens de MEV do método de preparação de amostras para MET: (a) Ilustração esquemática do processo, (b) Filme com uma espessura de menos de 100 nm depois de o corte ter sido realizado nos dois lados da zona de interesse com o	

	filme rodado 1 a 2°, (c) amostra rodada 45° para ser realizado o corte final e (d) amostra livre.	60
FIGURA 41	Micromanipulador utilizado para transferir a amostra para a grelha de cobre.	60
FIGURA 42	Equipamento de calorimetria diferencial de varrimento.	62
FIGURA 43	Esquema representativo da lei de Bragg. Adaptado de [77].	63
FIGURA 44	Equipamentos utilizados no processamento das ligações realizadas (a) a temperaturas até 800 °C (b) a temperaturas de 800 a 900 °C.	64
FIGURA 45	(a) Esquema do posicionamento das amostras dentro do equipamento de processamento, (b) ciclo térmico do processamento das ligações.	65
FIGURA 46	Esquema do corte e das dimensões das amostras para o ensaio de corte.	69
FIGURA 47	Ilustração esquemática do equipamento utilizado nos ensaios de corte.	70
FIGURA 48	Equipamento utilizado para a realização das nanoindentações.	70
FIGURA 49	Imagens de MEV das multicamadas Ni/Al com: (a) $\Lambda=30$ nm, (b) $\Lambda=14$ nm e (c) $\Lambda=5$ nm.	72
FIGURA 50	Imagem de STEM das multicamadas Ni/Al com $\Lambda= 5$ nm.	72
FIGURA 51	Imagens de MET em secção longitudinal dos filmes depositados: (a) campo claro com $\Lambda=30$ nm e respectivo padrão de difracção, (b) campo escuro do primeiro anel do padrão de difracção de (a), (c) campo claro com $\Lambda=14$ nm e respectivo padrão de difracção e (d) campo escuro do primeiro anel do padrão de difracção de (c).	73
FIGURA 52	Secção transversal do filme inicial preparada por FIB. (a) Imagem de STEM com a indicação das diferentes regiões da amostra e (b) mapas elementares.	74
FIGURA 53	Secção transversal do filme tratado termicamente a 450 °C preparada por FIB. (a) Imagem de STEM e (b) perfis de composição.	75
FIGURA 54	Imagens em secção transversal do filme inicial: (a) imagem de MET em campo claro, (b) padrão de difracção, (c) imagem de MET em campo escuro correspondente ao primeiro anel do padrão de difracção e (d) imagem de STEM onde está indicada a espessura de quatro períodos de multicamadas.	76
FIGURA 55	Imagens de HRTEM e respectivas FFT para as amostras com: (a) 30 nm de período, (b) 14 nm de período e (c) 5 nm de período.	77
FIGURA 56	Imagens de HRTEM do filme com 14 nm de período. Padrões FFT das áreas delineadas e indexados: zona 1- Ni com eixo de zona [011], zona 2- NiAl com eixo de zona [011] e zona 3- Al com eixo de zona [011].	79
FIGURA 57	Curva de CDV para as multicamadas com $\Lambda= 30$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.	80
FIGURA 58	Difractogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda= 30$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 57.	81
FIGURA 59	Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda=30$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 250 °C, (c) tratado a 300 °C, (d) tratado a 450 °C e (e) tratado a 700 °C.	82

FIGURA 60	Curva de CDV para as multicamadas com $\Lambda = 14$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.	84
FIGURA 61	Difractogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda = 14$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 60.	84
FIGURA 62	Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda = 14$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 450 °C e (c) tratado a 700 °C.	85
FIGURA 63	Imagens de MET e padrões de difracção para os filmes multicamada com 14 nm de período : (a) e (d) filme inicial, (b) e (e) tratado a 450 °C, (c) e (f) tratado a 700 °C. .	86
FIGURA 64	Curva de CDV para as multicamadas com $\Lambda = 5$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.	87
FIGURA 65	Difractogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda = 5$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 64.	87
FIGURA 66	Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda = 5$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 250 °C e (c) tratado a 700 °C.	88
FIGURA 67	Imagens de MEV das ligações por difusão com uma folha de Ti como intercamada processadas a: (a) e (b) 800 °C e (c) e (d) 900 °C.	92
FIGURA 68	Imagens de MEV das ligações por difusão com uma folha de Ti como intercamada obtidas a: (a) 800 °C e (b) 900 °C. Nas figuras estão assinaladas as zonas em que se realizaram as análises EDS apresentadas na Tabela VI.	92
FIGURA 69	Imagens de MEV da ligação com uma folha de Ni a 900 °C durante 60 minutos com uma pressão de 5 MPa.	93
FIGURA 70	Imagens de MEV da ligação obtida a 900 °C com uma intercamada de uma folha de Ni entre duas folhas de Ti: (a) zona com união e (b) zona sem união.	94
FIGURA 71	(a) Microestrutura obtida por MEV da interface da ligação a 900 °C, durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa. Na figura estão representadas as zonas analisadas por EDS. (b) Composição química das diferentes zonas analisadas.	94
FIGURA 72	Imagens de MEV das ligações processadas a 800 °C durante 60 minutos e 10 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 14 nm e (b) 5 nm.	96
FIGURA 73	Imagens de MEV das ligações processadas a 900 °C durante 60 minutos e 5 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 30 nm, (b) 14 nm e (c) 5 nm.	96
FIGURA 74	Imagens de MEV das ligações processadas a 900 °C durante 60 minutos e 5 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 30 nm, (b) 14 nm e (c) 5 nm. Um detalhe da interface e um esquema ilustrativo das diferentes camadas são apresentados em (d).	97
FIGURA 75	Imagens de MEV para a amostra ligada a 900 °C durante 30 minutos e 5 MPa revestidas com filmes de multicamadas com 14 nm de período.	98
FIGURA 76	Secção do diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al-Ni a 750 °C [100] com a marcação das composições das camadas 1, 2 e 3, formadas na ligação entre substratos de TiAl	

	revestidos com multicamadas. Em (b) estão indicadas as fases possíveis para cada camada.....	100
FIGURA 77	(a) Imagem de MEV da ligação processada a 900 °C durante 60 minutos com 5 MPa com o filme com 14 nm de período e (b) padrões das linhas de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas em (a) e respectiva indexação.	102
FIGURA 78	Imagens de MET da ligação a 900 °C durante 60 minutos com 5 MPa com multicamadas com 14 nm de período: (a) interface, (b) camada 1 e (c) camada 3.	103
FIGURA 79	(a) Imagem de STEM em campo escuro da ligação a 900 °C durante 60 minutos e mapas elementares do (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.	103
FIGURA 80	Imagens de HRTEM (a) e (c) e respectivos mapas do Ti obtidos por EELS (b) e (d). A zona analisada em (c) é uma ampliação de uma região de (a).	104
FIGURA 81	Imagens de HRTEM e respectivos padrões FFT da interface de ligação: (a) e (b) camada 1 com grãos colunares e indexação do padrão FFT como Al_2NiTi ; (c) e (d) camada 3 com grãos equiaxiais e padrão FFT que revela a presença da fase NiAl ; (e) e (f) zona central da interface enriquecida em Ti e padrão FFT que revela a presença de grãos de Ti...	105
FIGURA 82	Resultados dos ensaios de corte das ligações processadas com multicamadas com 14 nm de período a 800 °C e 900 °C; a legenda indica a temperatura em °C/pressão em MPa/duração em min./período da multicamada em nm.....	108
FIGURA 83	Imagens de MEV da secção transversal das ligações fracturadas durante os ensaios de corte e esquema ilustrativo do percurso de fractura para as amostras com período de (a) 14 nm e (b) 30 nm.	109
FIGURA 84	Análise 3D da superfície de fractura das ligações com período de: (a) 14 nm e (b) 30 nm.	109
FIGURA 85	Imagens de MEV das superfícies de fractura ao longo das diferentes camadas da interface da ligação a 900°C durante 60 min sob uma pressão de 5 MPa: (a) TiAl , (b) camada 1 (Al_2NiTi) e (c) NiAl . Em (d) pode-se observar um detalhe de dois modos de fractura nos grãos de NiAl	110
FIGURA 86	Imagem de MEV da ligação a 900 °C durante 60 minutos com o filme com 14 nm de período: (a) com as nanoindentações e (b) indicação dos valores de dureza de cada camada.....	111
FIGURA 87	Imagens de MEV das ligações com a combinação de multicamadas e liga de brasagem TiNi67 processadas a 800 °C durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa com: (a) e (b) substratos rectificadados e revestidos com filmes com 5 nm de período, (c) e (d) substratos rectificadados e revestidos com filmes com 14 nm de período e (e) e (f) substratos não rectificadados e revestidos com filmes com 14 nm de período.	114
FIGURA 88	(a) Imagem de MEV de uma região isenta de defeitos da ligação em que se utilizou a combinação de multicamadas e liga de brasagem. (b) e (c) são ampliações da zona de ligação A, assinalada em (a), em que estão identificadas as zonas analisadas por EDS.....	115

FIGURA 89	Diagramas de equilíbrio com a sobreposição das composições químicas, determinadas por EDS, de zonas da ligação em que se utilizou multicamadas e liga de brasagem: (a) diagrama ternário Al-Ni-Ti [100] e (b) diagrama binário Ti-Ni [101].	116
FIGURA 90	(a) Imagem de MEV da ligação com a combinação de multicamadas e liga de brasagem e mapas elementares do (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.....	117
FIGURA 91	Imagens de MEV da ligação processada a 800 °C com multicamadas com período de 14 nm combinadas com uma folha fina de Ni, durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa, mostrando várias regiões ao longo da interface.	119
FIGURA 92	Imagens de MEV dos dois tipos de regiões ligadas (a) 3 camadas e (b) 4 camadas. Nas figuras estão assinaladas as zonas da análise química feita por EDS.	120
FIGURA 93	Imagens de MEV da ligação a 800 °C durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa com filme multicamada com 14 nm de período e com uma folha de Ti.	121
FIGURA 94	Imagem de MEV e esquema ilustrativo das diferentes camadas da interface numeradas de 1 a 6.	122
FIGURA 95	Imagem de MEV com o perfil de composições químicas de EDS.	122
FIGURA 96	Secção do diagrama de fases Al-Ni-Ti a 750 °C [100] e tabela com a identificação proposta para as fases presentes nas diferentes camadas da interface da ligação com multicamadas e folha de Ti.	123
FIGURA 97	Imagens de MEV das ligações por difusão com multicamadas e folhas de Ni e Ti processadas a: 800°C com (a) 5 e (b) 14 nm; a 900 °C com (c) 14 nm e (d) 30 nm de período.....	125
FIGURA 98	Imagem de MEV e esquema ilustrativo da morfologia das diferentes camadas identificadas na ligação de TiAl revestidos com filmes multicamada combinados com folhas de Ti e Ni.....	126
FIGURA 99	Padrões indexados obtidos por EBSD das camadas 1 e 2 da ligação a 800 °C com filme com 14 nm de período. Os padrões foram indexados como AlNiTi (A) e NiAl (B)	128
FIGURA 100	(a) Imagem de MEV da interface da ligação de TiAl revestido com multicamadas e folhas de Ti e Ni processada a 900 °C, mapas elementares de (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.	130
FIGURA 101	Imagens de MEV das interfaces das ligações obtidas a (a) 800 °C e (b) 900 °C com os perfis de dureza sobrepostos.	130
FIGURA 102	Imagens de MEV das superfícies de fractura da ligação a 900 °C: (a) baixa ampliação de toda a superfície da interface, (b) detalhe de (a) mostrando as zonas analisadas por EDS e (c) detalhe que mostra a fractura intergranular que ocorre através da fase Ti ₂ Ni e a fractura por clivagem que ocorre através dos grãos de Ti ₃ Al.	132
FIGURA 103	Imagens de MEV em secção transversal das amostras fracturadas.	134
FIGURA 104	Imagem de MEV da ligação com multicamadas e folhas de Ni e Ti processadas a 900°C, mostrando o maior tamanho de grão da camada central da ligação.	134
FIGURA 105	Microestruturas observada por MO das ligações entre o TiAl e Inconel 718 processadas a 800 °C durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa com filmes com (a) 5 nm e (b) 14 nm de período.	136

FIGURA 106	Imagem de MEV das ligações processadas a 800 °C sob uma pressão de 5 MPa durante 60 minutos com multicamadas com: (a), (c) e (d) 5 nm de período, (b) 14 nm de período.	136
FIGURA 107	Imagens de MEV das ligações entre TiAl e Inconel 718, com filme com 14 nm de período, estágio de 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa a (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.	137
FIGURA 108	Imagens de MEV das ligações processadas a 700 °C sob uma pressão de 5 MPa durante 60 minutos com filmes com 14 nm de período.	138
FIGURA 109	Imagens de MEV da interface das ligações com filmes com 14 nm a (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) esquema ilustrativo das camadas que constituem a interface e correspondente imagem de MEV a 800 °C.	139
FIGURA 110	Imagem de MEV da ligação a 800 °C com perfis de composição, determinados por EDS, sobrepostos.	139
FIGURA 111	Imagem de MEV da ligação a 800 °C com algumas indentações.	140
FIGURA 112	Imagem de MEV da ligação do TiAl a Inconel 718 com a variação da dureza ao longo da interface.	141

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	Condições de processamento [35].	20
TABELA II	Composições químicas, tratamento termomecânico e microestruturas das ligas estudadas em [48].	32
TABELA III	Composição química das ligas de TiAl e do Inconel.	43
TABELA IV	Condições de deposição utilizadas na produção dos filmes finos multicamada.	50
TABELA V	Condições de processamento utilizadas neste trabalho.	66
TABELA VI	Composição química determinada por EDS das zonas analisadas da ligação apresentadas na figura 68.	93
TABELA VII	Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas ao longo da interface das ligações a 800 °C durante 60 minutos com 10MPa e a 900 °C durante 60 e 30 minutos com 5 MPa com 14 nm de período.	99
TABELA VIII	Valores das durezas das camadas das ligações obtidas com filme multicamada com 14 nm de período, processadas em diferentes condições.	111
TABELA IX	Composição química das diferentes zonas analisadas por EDS e as fases possíveis determinadas através dos diagramas de fases.	116
TABELA X	Composição química determinada por EDS das diferentes camadas presentes na região ligada da figura 92(b).	120
TABELA XI	Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas na ligação por difusão a 800 °C com a combinação de multicamadas e folhas de Ni e Ti.	127
TABELA XII	Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas na ligação por difusão a 900 °C com a combinação de multicamadas e folhas de Ni e Ti.	127
TABELA XIII	Identificação por EBSD das fases constituintes das camadas das ligações processadas a 800 e 900 °C com filmes com 14 nm de período e folhas de Ti e Ni.	128
TABELA XIV	Valores médio da dureza das fases presentes nas interfaces formadas a 800 e 900 °C.	131
TABELA XV	Composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas identificadas na figura 102 e fases correspondentes.	133
TABELA XVI	Valores médios da dureza e respectivo desvio padrão do TiAl, Inconel 718 e das camadas que constituem a interface.	141

INTRODUÇÃO

Os aluminetos de titânio são materiais estruturais avançados que têm sido objecto de uma intensa actividade de investigação desde finais da década de oitenta. A sua classificação como materiais avançados advém de exibirem um desempenho superior aos materiais tradicionais em aplicações que exijam uma combinação de elevada resistência mecânica específica, uma boa resistência à corrosão e à oxidação e baixa fluência a altas temperaturas. No entanto, como a generalidade dos materiais avançados, eles estão numa fase inicial de desenvolvimento em que há espaço para um crescimento significativo em termos de melhoria das características de desempenho e do seu volume de vendas.

O desenvolvimento de tecnologias de ligação adequadas a materiais avançados é fundamental para a implementação em larga escala destes materiais. A capacidade de integrar os seus componentes em estruturas complexas, através de ligações entre eles ou a outros materiais, por diferentes técnicas poderá viabilizar a sua produção em série. Os riscos de fissuração durante a soldadura destes intermetálicos potenciam a utilização das tecnologias de ligação no estado sólido; a ligação por difusão, por brasagem e brasagem por difusão são técnicas bem conhecidas que produzem ligações de boa qualidade e elevada resistência mecânica. Estas tecnologias apresentam, no entanto, elevados custos associados às elevadas temperaturas de ligação, à apurada preparação e limpeza da superfície, e à necessidade de aplicação de pressão e calor em vácuo.

A modificação das superfícies das ligações através da utilização de intercamadas é uma estratégia que tem sido explorada para tornar menos exigentes as condições de processamento da ligação no estado sólido. Nos últimos anos, tem emergido uma nova classe de intercamada que consiste na utilização de múltiplas camadas de espessura nanométrica depositadas no material a revestir. A utilização destas multicamadas nanométricas permite que a ligação seja promovida a temperaturas muito mais baixas do que quando se utilizam outros processos de união. A diminuição de temperatura permitida pelas multicamadas é, em grande parte, resultado da sua elevada reactividade e

difusividade e pode ser potenciada se forem utilizadas multicamadas com uma forte reacção exotérmica. As reacções exotérmicas foram reportadas para várias multicamadas, como Al/Ni, Al/Ti, Ni/Si e Nb/Si, e a energia libertada na reacção pode ser canalizada para unir materiais a mais baixa temperatura.

Os avanços actuais na área da microfabricação, com a crescente miniaturização de componentes e sistemas incorporados, podem também beneficiar com o desenvolvimento deste processo de ligação devido à capacidade de produzir estas intercamadas com composição e espessura micrométrica, ou mesmo submicrométrica, adaptáveis à união de microcomponentes.

Estas multicamadas, depositadas por pulverização catódica, têm merecido a atenção de investigadores em Portugal tendo sido já amplamente estudado as multicamadas do sistema Al/Ti para a ligação de aluminetos de titânio.

A possibilidade de ligar TiAl entre si e a outros materiais utilizando baixas condições de processamento pode ser obtida com a utilização de sistemas de multicamadas mais reactivas do que as aplicadas até agora. Além disso, a reduzida espessura da camada de ligação exige uma cuidada preparação da superfície para promover um contacto íntimo entre as duas superfícies a unir.

No trabalho apresentado nesta dissertação, os aluminetos de titânio serão ligados por difusão a materiais similares e dissimilares (superligas) usando multicamadas do sistema Al/Ni ou camadas em gradiente como intercamada.

Os principais objectivos do trabalho proposto são (i) a caracterização da reacção exotérmica das multicamadas reactivas para seleccionar o período de multicamadas mais vantajoso para aplicação na ligação por difusão no estado sólido, (ii) a obtenção de ligações sãs entre ligas TiAl e entre estas ligas e outros materiais, (iii) o estudo da influência das condições de processamento nas características microestruturais e nas propriedades mecânicas das ligações, e finalmente, (iv) contribuir para o desenvolvimento de um processo de ligação inovador entre componentes de TiAl e de outros materiais, utilizando temperaturas, pressões e tempos de processamento baixos.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da Bolsa de Doutoramento da FCT SFRH/BD/30371/2006 co-financiada do POPH/FSE, com o título “Ligação de aluminetos de titânio com multicamadas (LATIM)”. Esta bolsa permitiu também dois estágios no GKSS Research Centre, Geesthacht, Alemanha, onde foram realizadas as ligações a mais alta temperatura e parte da caracterização mecânica.

O trabalho decorreu intimamente ligado a um projecto FCT, PTDC/CTM/69645/2006, que visa a optimização da ligação de aluminetos de titânio e destas ligas a superligas de níquel e a aços utilizando multicamadas nanométricas reactivas e alternadas de Me (um metal que é Ni ou Pd) e Al combinadas com uma liga de brasagem convencional ou folhas finas de Ni e Ti. O projecto envolve investigadores do Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do CEMUC, pertencentes ao DEMM/FEUP, no qual me insiro, e do DEM/FCTUC. Fazem parte ainda do projecto investigadores do Centro de Tecnologias Mecânicas e de Materiais - CT2M da Universidade do Minho e do Instituto de Engenharia Mecânica - Lisboa (IDMEC Lisboa/IST/UTL). O grupo da Universidade do Minho centra a sua actividade no estudo de processos de ligação por brasagem/difusão e o grupo CEMUC na ligação por difusão no estado sólido.

TÉCNICAS DE LIGAÇÃO DE ALUMINETOS DE TITÂNIO

A integração industrial das ligas γ -TiAl requer o desenvolvimento de técnicas de ligação que originem uniões com uma boa qualidade e elevadas propriedades mecânicas ou, pelo menos, suficientes para o desempenho em serviço dos componentes. Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados para investigar técnicas de ligação destas ligas com o objectivo de estabelecer métodos com viabilidade industrial. Estas ligas apresentam limitações na soldabilidade e por isso são necessários alguns requisitos e precauções para atingir uma boa qualidade na ligação. Alguns trabalhos realizados referem que é possível unir ligas γ -TiAl através de soldadura sob gás inerte (tungsténio), soldadura por feixe de electrões, soldadura por laser, soldadura por fricção, brasagem, brasagem activa e ligação por difusão no estado sólido. Os resultados mais relevantes obtidos com estas técnicas de ligação serão seguidamente abordados. A ligação por difusão no estado sólido será objecto de uma descrição mais detalhada uma vez que é a técnica a aplicar no decurso deste estudo.

2.1. ALUMINETOS DE TITÂNIO (TiAl)

Os compostos à base de aluminetos de titânio (TiAl) exibem uma alta resistência mecânica específica, boa resistência à corrosão e à oxidação, reduzida fluência a altas temperaturas e boa resistência à fadiga. Estas propriedades, associadas à baixa massa volúmica ($3,9 - 4,1 \text{ g.cm}^{-3}$), elevado ponto de fusão (1460°C) e boa estabilidade estrutural, tornam-nas atractivas para aplicações industriais onde é importante a redução de peso e a resistência mecânica a altas temperaturas. Nestas aplicações, as ligas TiAl superam as desvantagens das ligas de titânio convencionais e competem directamente com os aços e superligas de níquel [1-8].

A comparação das propriedades físicas e mecânicas dos compostos à base de TiAl e dos materiais estruturais convencionais permite destacar o potencial destes compostos na substituição dos materiais estruturais convencionais [1-8]. Quando analisamos os valores

absolutos das propriedades mecânicas constata-se que os compostos à base de TiAl estão ao mesmo nível dos aços e das ligas de níquel, ver figura 1.

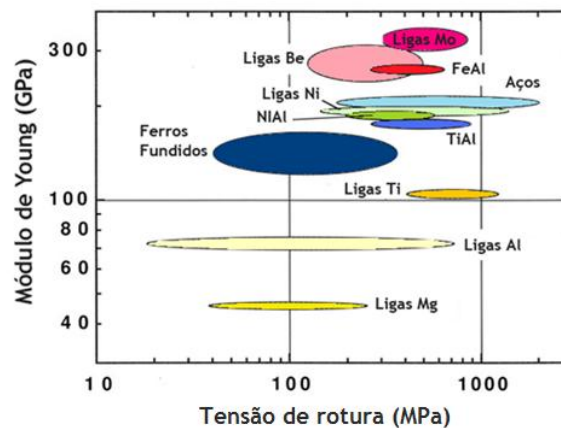


FIGURA 1- Comparação do módulo de Young com a tensão de rotura para diferentes materiais à temperatura ambiente. Adaptado de [5].

Uma das grandes vantagens das ligas TiAl consiste no facto de apresentarem o valor mais baixo de densidade dos materiais estruturais para aplicações a temperaturas entre 500 e 900 °C. Na figura 2, pode ser observado o gráfico que compara a resistência específica (tensão de rotura/massa específica) em função da temperatura para as ligas TiAl e outras ligas estruturais [1-6]. Nesta figura está assinalada a resistência específica de uma nova geração de ligas TiAl. Esta terceira geração de ligas TiAl, também denominada ligas TNB, foi desenvolvida recentemente no GKSS² [9-13]. Estas ligas possuem uma excelente resistência específica para temperaturas até aos 900 °C.

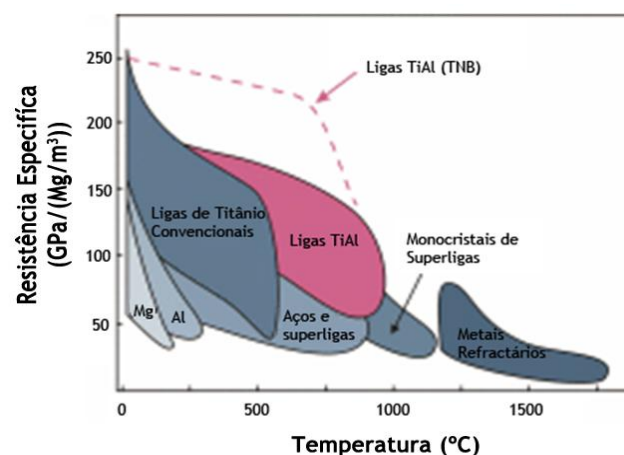


FIGURA 2- Resistência específica em função da temperatura para as ligas à base de TiAl e outras ligas estruturais. Adaptado de [1,4,5].

² GKSS- Instituto de Materiais do Centro de Investigação de Geesthacht, Hamburgo, Alemanha.

O módulo de Young específico (módulo de Young/massa específica) destes compostos é também 50 a 70 % superior ao das ligas de titânio convencionais e superligas, ver figura 3 [1,4,5].

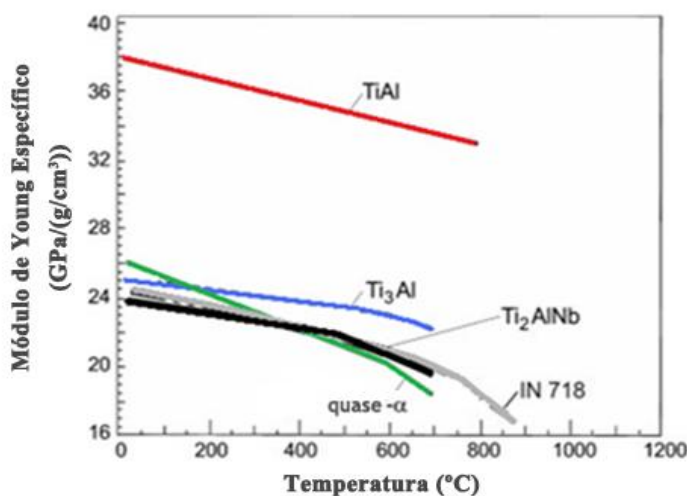


FIGURA 3- Módulo de Young específico em função da temperatura das ligas à base de TiAl e de outros materiais estruturais [6].

Os compostos à base de TiAl são materiais em desenvolvimento existindo actualmente algumas dificuldades em introduzir estas ligas para aplicações estruturais. A dificuldade principal está relacionada com o facto de estas ligas possuírem uma baixa ductilidade e tenacidade à fractura à temperatura ambiente (figura 4). No entanto, estas propriedades são contornáveis pelas tecnologias de produção actualmente existentes e as ligas TiAl das novas gerações foram desenvolvidas com o objectivo principal de melhorar as propriedades a altas temperaturas, tais como, as resistências à oxidação, fractura e fadiga [1-6].

Apesar dos recentes avanços na melhoria da resistência destas ligas a alta temperatura, a sua reduzida resistência à fractura e à fadiga continua a ser um problema para a concepção de alguns componentes em TiAl [1,2,4].

O diagrama binário Ti-Al apresenta vários compostos intermetálicos, como se pode observar na figura 5. Além das fases α e β , que nas ligas convencionais de titânio são de grande importância, vários compostos intermetálicos estão presentes nestas ligas: α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ e TiAl₃. Dentro destes, apenas os intermetálicos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl têm sido amplamente estudados, uma vez que o TiAl₂ e TiAl₃ são extremamente frágeis.

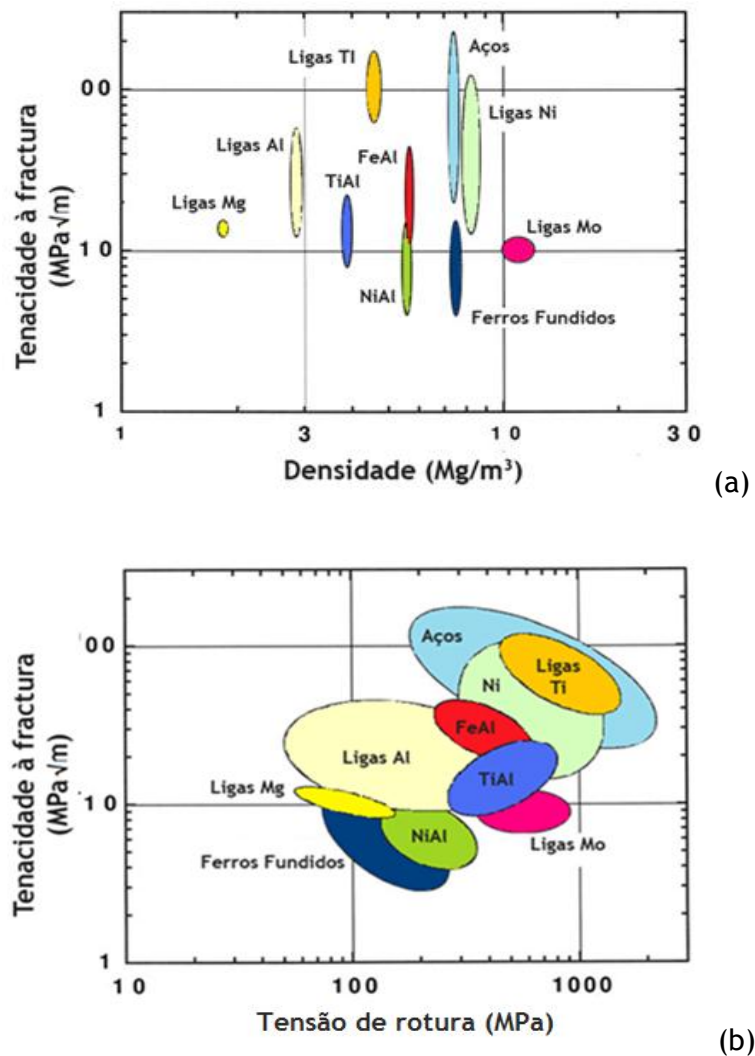


FIGURA 4- Gráficos de comparação da tenacidade à fractura à temperatura ambiente para diferentes materiais em função da: (a) densidade e (b) tensão de rotura. Adaptado de [5].

As ligas monofásicas de γ -TiAl, mesmo com baixos níveis de impurezas intersticiais, tendem a fracturar à temperatura ambiente com uma deformação plástica de 0,5 a 1,0 %. Além disso, as ligas monofásicas de γ -TiAl são sensíveis ao crescimento de grão o que leva a uma degradação das propriedades mecânicas com a temperatura [1-4,14]. Este comportamento tem vindo a ser melhorado através de modificações na composição química do composto.

As actividades de investigação e desenvolvimento levaram à introdução de ligas bifásicas à base de γ -TiAl com combinações apropriadas de elementos de liga para superar as deficiências acima apontadas a estas ligas. O efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas das ligas bifásicas tem sido investigado extensivamente com o intuito de melhorar o comportamento, sobretudo a resistência à fluência e à oxidação

[1-4,14]. Nos anos noventa, as ligas de maior interesse eram ligas bifásicas, denominadas por ligas de segunda geração, com composições próximas a Ti-Al (45-48) % at. -X (1-3) % at. -Y(2-5) % at. -Z(<1) % at onde X, Y e Z designam elementos de liga: X= Cr, Mn ou V; Y= Nb, Ta, W ou Mo; Z= Si, B ou C. As ligas de terceira geração (ligas TNB) são caracterizadas por conterem entre 5 e 10 % at. Nb e teores de C e B entre 0,2 e 0,4 % at.. Esta terceira geração de ligas à base de TiAl revela uma excelente resistência específica para temperaturas até aos 900 °C associada a uma elevada resistência à oxidação [9-13].

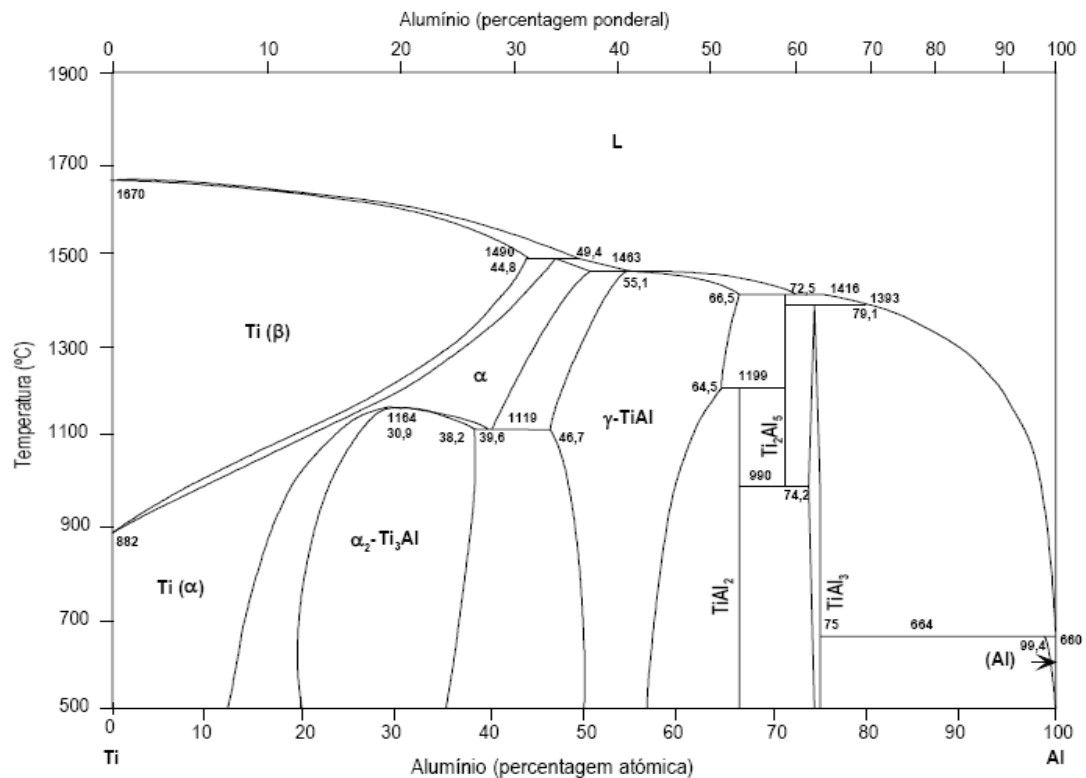


FIGURA 5- Diagrama de equilíbrio para o sistema binário titânio-alumínio [15].

As propriedades mecânicas destas ligas são também influenciadas pela microestrutura que podem ser classificadas como quase- γ , duplex, quase lamelares e totalmente lamelares. Por exemplo, as que são totalmente lamelares e de grão grosseiro apresentam uma tenacidade à fractura relativamente boa e uma resistência à fluência excelente, mas a ductilidade e a resistência à tracção são baixas, especialmente à temperatura ambiente. Por outro lado, as microestruturas com grãos finos equiaxiais quase- γ e duplex com apenas pequenas quantidades de colónias lamelares, mostram baixa tenacidade à fractura e resistência à fluência, mas a ductilidade e a resistência à tracção são moderadas tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas [1-4,14]. Neste

sentido, é necessário seleccionar a microestrutura que optimize as exigências específicas em serviço.

Em resumo, para se satisfazerem as propriedades mecânicas requeridas para uma dada aplicação é necessário ter em conta as condições de serviço e manter o melhor compromisso entre composição química e microestrutura.

2.2. SOLDADURA POR FUSÃO

Em processos de soldadura por fusão os materiais a unir são aquecidos acima do ponto de fusão ou da temperatura de *liquidus*. A fusão do material é responsável pelo aumento da mobilidade dos átomos o que cria um grande número de ligações na interface após a solidificação. Por vezes, é necessário material de enchimento. Durante os processos de soldadura por fusão formam-se duas zonas bem definidas: a zona de fusão (ZF) e a zona termicamente afectada (ZTA). Nestas zonas ocorrem alterações microestruturais durante a soldadura devido à temperatura utilizada. A figura 6 mostra um esquema da formação destas duas zonas. A dimensão da ZTA vai depender do material base e da quantidade e concentração de calor envolvido no processo. A difusividade térmica do material base desempenha um papel importante na dimensão da ZTA; se esta difusividade for elevada o calor dispersa-se rapidamente e a temperatura atingida localmente é mais reduzida, o que limita a dimensão da ZTA. A quantidade de calor também vai influenciar a dimensão da ZTA. Os processos de soldadura por laser e por feixe de electrões exibem uma pequena ZTA uma vez que concentram o calor em zonas limitadas [1,2,16,17].

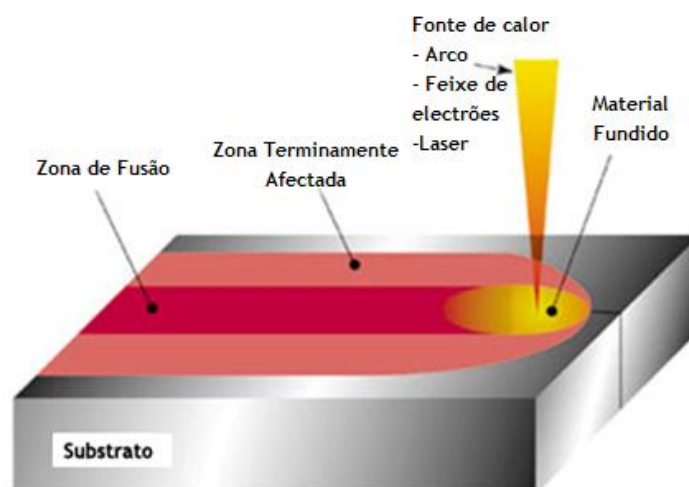


FIGURA 6- Representação esquemática da formação da zona de fusão e da zona termicamente afectada durante os processos de soldadura. Adaptado de [18].

A soldadura das ligas γ -TiAl é bastante difícil devido à fragilização causada pela formação de fases intermetálicas. As propriedades mecânicas de estruturas soldadas raramente atingem os valores do material base sendo frequentemente reportados valores inferiores da resistência à tracção, da ductilidade e da resistência à fadiga [19,20].

Na ligação de ligas γ -TiAl podem ser utilizadas as técnicas de soldadura por arco eléctrico com gás inerte, soldadura por laser e soldadura por feixe de electrões.

A técnica de soldadura por arco eléctrico com gás inerte é utilizada apenas em componentes que não requerem elevada qualidade e por isso não é usada em componentes para a indústria aeroespacial. As ligas γ -TiAl podem ser soldadas por este processo até 20 mm de espessura. No entanto, para chapas de mais de 2 mm são necessárias duas ou mais passagens de soldadura. Uma vez soldadas, a inspecção visual pode ser um bom indicador da ocorrência de contaminação. Quando o cordão é brilhante e prateado indica a ausência de contaminação, mas se apresentar um tom dourado indica fragilização. Numa boa união a dureza do cordão de soldadura é ligeiramente superior à do material base. Um recozimento para alívio de tensões é recomendado quando são soldados componentes de elevada espessura ou de geometria complexa [1,2,16,17].

Arenas e Acoff [21] produziram ligações entre ligas γ -TiAl através da soldadura por arco eléctrico com gás inerte. A velocidade de soldadura escolhida foi de 3 mm/s com correntes entre 50 e 150 A. A estrutura após ligação consistia numa estrutura lamelar (γ/α_2) com alguns grãos γ . No entanto, foram observadas algumas dendrites colunares e equiaxiais. As propriedades mecânicas resultantes foram relativamente mais baixas do que as do material base, particularmente a ductilidade e a resistência à tracção.

A soldadura por feixe de electrões é um processo onde o calor é gerado pelo impacto de um feixe de electrões nos componentes a ligar. Esta técnica é utilizada quando se pretende uma junta com elevada integridade e é normalmente aplicada em componentes onde é necessária uma elevada qualidade de ligação, nomeadamente em componentes do sector aeroespacial. Contudo, é mais cara do que a soldadura por arco com gás inerte uma vez que é realizada numa câmara com alto vácuo. A necessidade de utilização desta câmara representa uma limitação do processo pois restringe o tamanho dos componentes a serem soldados. Neste processo, a elevada densidade de potência do feixe de electrões provoca uma penetração profunda do calor no componente; isto traduz-se numa elevada razão entre a profundidade e a largura das zonas fundida e termicamente afectada, o que provoca uma baixa distorção do componente soldado. Além disso, com este processo é possível obter excelente reprodutibilidade da qualidade das juntas [1,2,16,17].

Chaturvedi e Richards [22] utilizaram com sucesso a soldadura por feixe de electrões convencional na ligação de ligas γ -TiAl. No entanto, as taxas de arrefecimento muito elevadas levaram à fragilização das amostras. Os autores verificaram também que a taxa de arrefecimento, a velocidade de soldadura, a quantidade de calor e a temperatura de pré-aquecimento conduziam a alterações microestruturais. Para se obter uma ligação com boa qualidade, através deste processo, foi necessário utilizar uma taxa de arrefecimento muito baixa.

A soldadura por laser caracteriza-se essencialmente por ser um processo de elevada densidade de energia (da ordem de 10^6 a 10^8 Wcm⁻²); é realizada à temperatura ambiente e é rápida (as velocidades de soldadura podem ser elevadas, devido à elevada densidade de energia). É uma técnica que oferece algumas das vantagens da soldadura por feixe de electrões, tais como a alta velocidade, a fabricação automatizada, a obtenção de juntas reprodutíveis e zonas de ligação estreitas com baixo risco de distorção. Duas das limitações deste processo são a dificuldade de ligar componentes de geometria complexa, principalmente em casos com áreas de acesso difícil, e a possibilidade do feixe de laser ser desviado por lentes, espelhos ou fibras ópticas. Os principais lasers utilizados nesta técnica são de CO₂ e Nd:YAG. Em função da intensidade do feixe do laser podem ser distinguidos dois processos: a soldadura por condução térmica e a soldadura por “Keyhole”. Estes dois processos distinguem-se pela vaporização do material na zona de interacção do feixe. Quando a intensidade do feixe não é suficiente para promover esta vaporização, a soldadura é por condução térmica. Na soldadura laser por condução térmica a potência absorvida é maior que a potência dissipada por condução, o que leva à fusão do material e, neste caso, a zona termicamente afectada não é muito profunda. Na soldadura por “Keyhole” a intensidade do feixe é suficientemente elevada para promover não só a fusão mas também a evaporação de alguns dos elementos de liga do material. Neste caso cria-se uma coluna de vapor que se desenvolve no sentido da espessura e, por isso, ocorre uma soldadura a laser mais profunda. Neste processo a velocidade de soldadura é mais elevada e com uma menor distorção do que a observada no processo por condução térmica [1,2,16,17].

Hirosev *et al.* [23] estudaram a soldadura por laser para efectuar ligações da liga Ti-46Al-2Mo. Utilizaram um laser de CO₂ com uma potência de 2 kW e testaram várias velocidades de arrefecimento o que condicionou a microestrutura obtida. Taxas de arrefecimento muito elevadas levaram à formação de uma microestrutura constituída por α_2 -Ti₃Al, enquanto as taxas mais baixas originaram estruturas totalmente lamelares. Para velocidades médias de arrefecimento a estrutura era constituída por grãos de α_2 -Ti₃Al,

grãos de γ -TiAl e grãos lamelares. O valor da dureza da zona de ligação aumentou com o aumento da velocidade de arrefecimento, de 315 HV (igual ao material base) para 500 HV. Em ensaios de tracção as amostras fracturaram pelo material base o que prova que a zona de ligação apresentava uma resistência superior.

2.3. SOLDADURA POR FRICÇÃO

A soldadura por fricção é um processo que utiliza a energia produzida pelo atrito resultante da rotação para unir as peças. O atrito que ocorre neste método leva ao aquecimento local entre dois componentes a ligar o que permite a união no estado sólido. A elevada deformação plástica, resultante da fricção entre componentes, associada ao aumento local de temperatura provoca uma intensa deformação a quente. Este processo de ligação está esquematicamente apresentado na figura 7. O processo consiste na aplicação de pressão sobre as duas peças a unir, associado a uma forte fricção; numa das peças é aplicado um movimento de rotação, a outra permanece imóvel ou roda no sentido contrário [1,2,16,17].

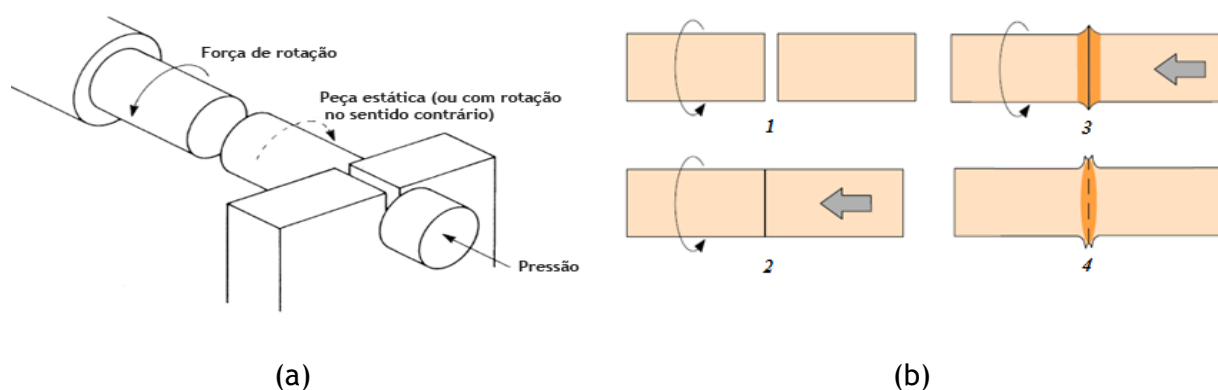


FIGURA 7- Representação esquemática de um processo de soldadura por fricção. (a) Posicionamento dos componentes a unir; (b) etapas do processo, 1- um dos componentes a ligar é colocado em rotação, 2- aplica-se uma força de compressão ao sistema, 3- inicia-se a ligação e 4- ligação completa. Adaptado de [16,17].

O processo também pode ser aplicado por rotação e pressão de uma barra contra a superfície de uma peça. Apesar das peças cilíndricas serem as mais adequadas para este método, recentemente a ligação por fricção atraiu uma atenção especial para a produção de rotores (discos de lâminas) para compressores de motores a jacto. Existem vários mecanismos diferentes para gerar o atrito que dependem do movimento entre as peças. As grandes vantagens da soldadura por fricção consistem no baixo custo desta técnica, em

poder ser feita ao ar e na possibilidade de ser aplicada para ligar componentes com grandes dimensões [1,2,16,17].

Alguns trabalhos referem uma nova variante da soldadura por fricção em que a produção do atrito e aquecimento são efectuados através de uma ferramenta sob pressão em rotação rápida que é colocada sobre as peças a unir. Este tipo de ligação é denominado por soldadura por fricção linear. A figura 8(a) mostra a constituição de uma ferramenta utilizada neste processo. Durante o processo, esta ferramenta avança ao longo da união com elevadas pressão e velocidade de rotação. O pino actua como agente de produção de atrito e de deformação plástica, como mostra a figura 8(b). A fusão pode ocorrer uma vez que o aquecimento é intenso [1,2,16,17].

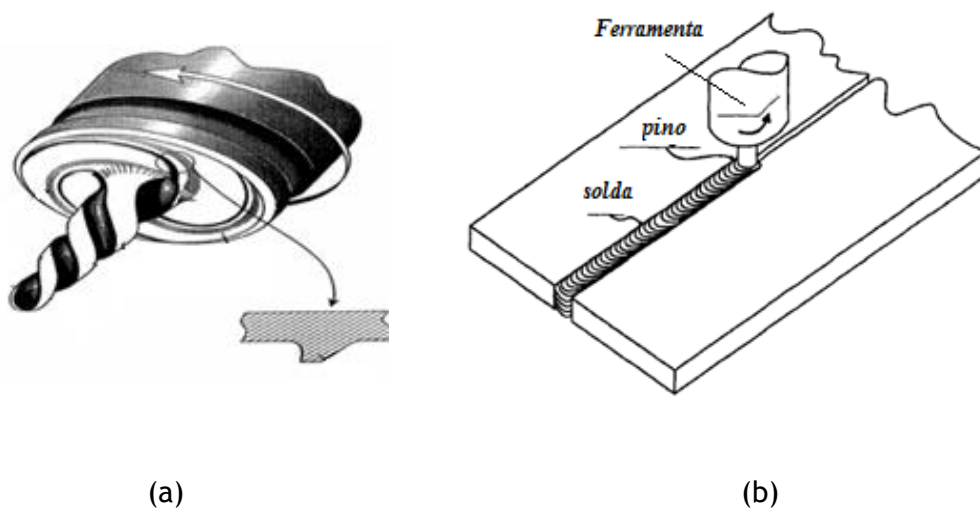


FIGURA 8- (a) Desenho da ferramenta utilizada na soldadura por fricção linear e (b) representação esquemática do processo [17].

A ligação é caracterizada por três zonas: zona central, zona afectada termomecanicamente e zona termicamente afectada (ZAT). As condições de deformação da zona central (taxa de deformação e temperatura) são suficientes para promover a recristalização dinâmica nesta zona. A zona afectada termomecanicamente é uma zona que também sofre uma deformação plástica intensa, aplicada pela ferramenta, mas insuficiente para promover a recristalização dinâmica. A zona termicamente afectada não apresenta muitas alterações microestruturais. Em algumas ligas, devido à temperatura envolvida no processo, podem ocorrer nesta região alterações associadas a tratamentos térmicos locais (envelhecimento, têmpera ou recozimento) [1,2,16,17].

Lee *et al.* [24,25] reportam a soldadura por fricção de um cilindro de γ -TiAl com 20 mm de diâmetro a um de aço AISI 4041 com 24 mm de diâmetro. Os parâmetros de

ligação escolhidos foram 2000 rpm, com um tempo de fricção a variar entre os 30 e 50 segundos e a pressão entre 130 e 170 MPa. Na fase final foi aplicada uma pressão de 300 a 460 MPa, durante 5 segundos. A formação de compostos intermetálicos frágeis na interface levou ao aparecimento de fissuras na zona de ligação. Com o intuito de melhorar a qualidade de ligação os autores decidiram usar o cobre como camada intermédia [24]. Neste caso foi necessário realizar o processo de ligação em duas etapas. As imagens dos componentes ligados e respectivos esquemas podem ser observados na figura 9. Na ligação com o cobre como intercamada foi necessário, na primeira etapa, ligar este ao aço AISI 4041 e numa segunda etapa, então ligar este conjunto ao TiAl (figura 9(b)).

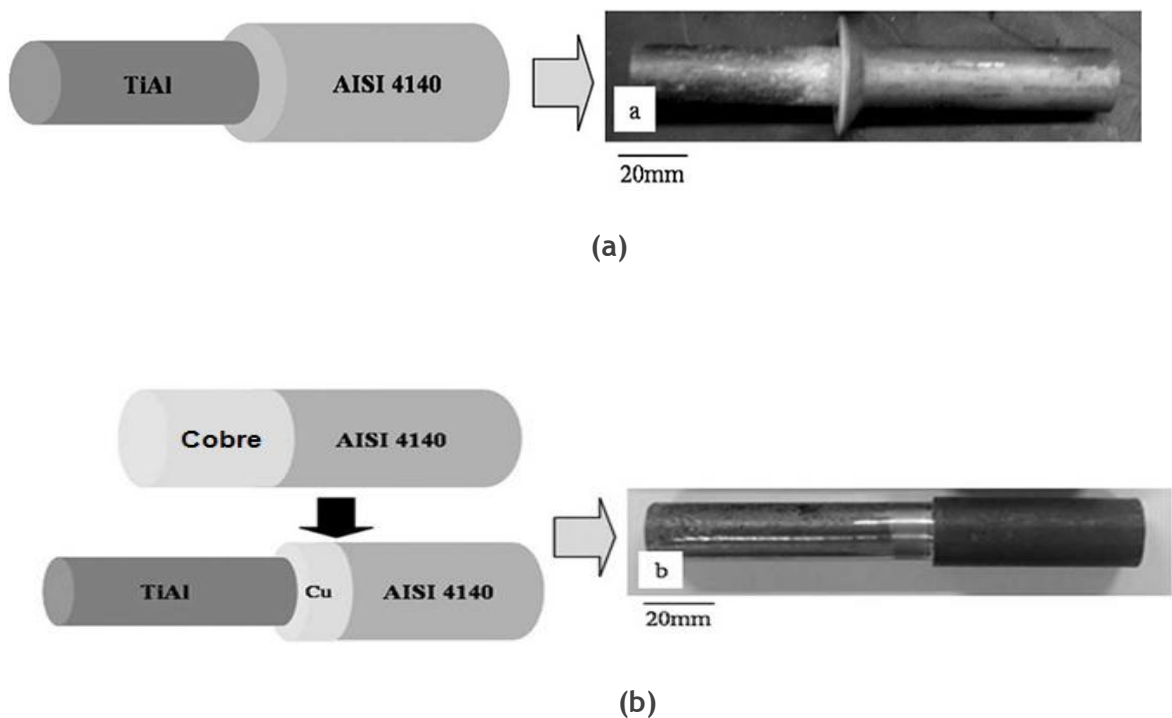


FIGURA 9- Esquema e imagem da soldadura por fricção entre (a) TiAl e o aço AISI 4140 e (b) TiAl e o aço AISI 4140 com cobre como camada intermédia [24].

A figura 10 evidencia o efeito do cobre na ligação. Na figura 10(a), para a amostra ligada sem intercamada de cobre, observa-se a presença de algumas fissuras e falta de ligação nas zonas assinaladas como 2 e 3. Quando se utiliza o cobre, a qualidade de junta é superior. Devido à elevada condutividade térmica do cobre, observa-se uma diminuição da ZTA. Como se pode ver na figura 10(b) a zona de ligação é isenta de fissuras. Esta melhoria na qualidade da ligação faz com que o valor da tensão de rotura à tracção aumente de 120 MPa para 375 MPa, ocorrendo, neste último caso, a fractura pelo TiAl.

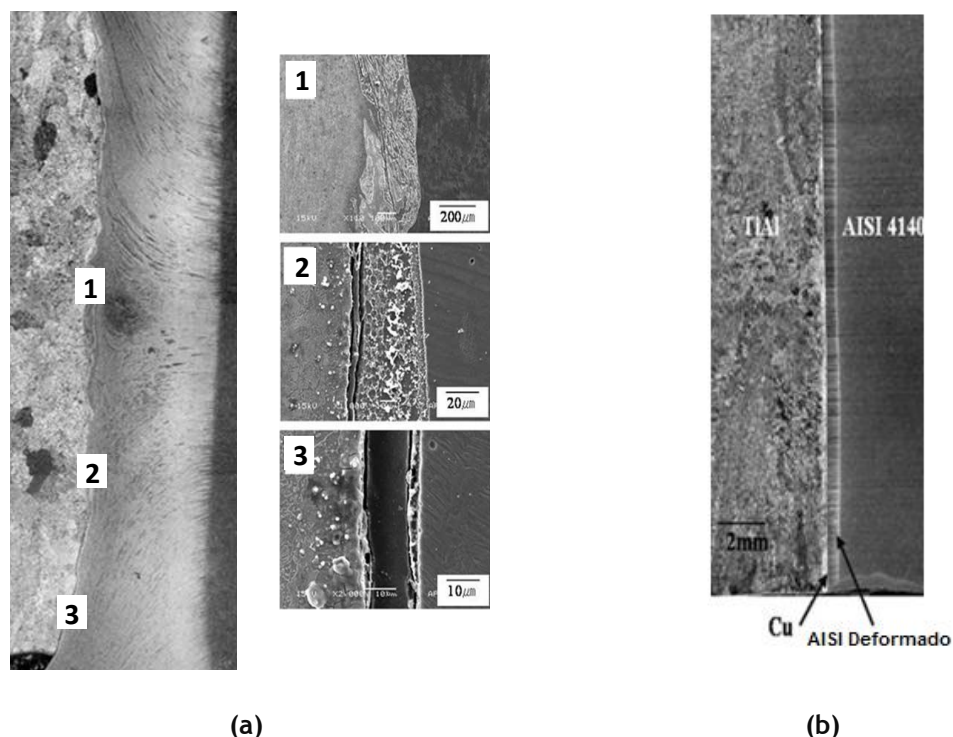


FIGURA 10- Macrografias e imagens de MEV da microestrutura da zona de ligação entre TiAl e o aço (a) sem a camada intermédia de cobre e (b) com a camada intermédia de cobre [24].

2.4. BRASAGEM

A brasagem é um processo que permite unir dois materiais com a utilização de uma liga de brasagem. Esta é colocada entre os materiais a unir e o conjunto é aquecido acima da temperatura de *liquidus* da liga de brasagem, que é sempre inferior à temperatura de fusão dos materiais base. O mecanismo de brasagem consiste na fusão da liga de brasagem, reacção do líquido com os materiais base e formação, durante a solidificação, de uma interface que assegura a ligação. A formação de vários compostos/fases durante este processo ocorre devido à reacção entre a liga de brasagem e os materiais base. Estas fases funcionam como o elo de ligação entre os materiais a unir, constituindo a interface (figura 11). O sucesso do processo de brasagem depende de vários factores, nomeadamente, das características dos materiais base e da liga de brasagem, da molhabilidade dos materiais base pela liga fundida, da preparação das superfícies, do design das junções, dos ciclos térmicos, da fonte térmica e da atmosfera utilizada no processo [1,2,16,17].

A brasagem tem a vantagem de induzir baixas tensões térmicas e mecânicas, poder ser utilizada com materiais base diferentes e em materiais com geometrias complexas. No

entanto, no caso da liga γ -TiAl a selecção das ligas de brasagem é difícil porque são exigentes os requisitos a satisfazer em relação à temperatura de brasagem, molhabilidade e propriedades químicas e mecânicas da ligação [1,2,16,17].

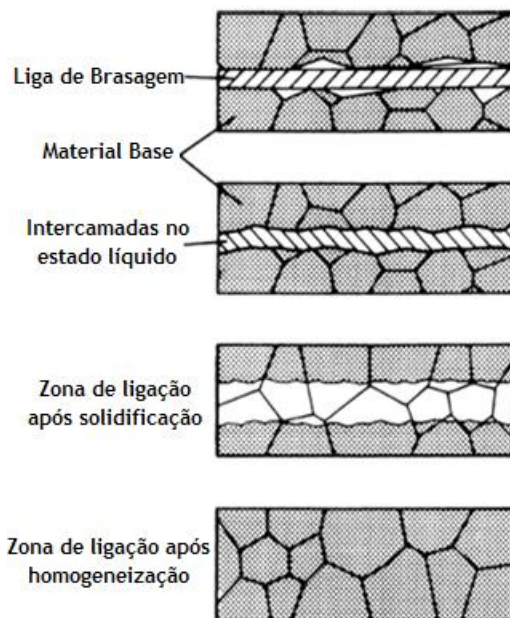


FIGURA 11- Esquema representativo do mecanismo de brasagem. Adaptado de [17].

Na literatura são citados vários trabalhos sobre a brasagem de ligas γ -TiAl entre si e a outros materiais [26-31]. Nestes trabalhos, o objectivo principal foi procurar seleccionar as ligas de brasagem que pudessem ser utilizadas para ligar γ -TiAl, a baixas temperaturas e tempos de ligação curtos, mas que induzem também ligações com boas propriedades mecânicas. As ligas à base de titânio foram as mais estudadas; estas ligas de brasagem associam uma boa qualidade de ligação com elevadas propriedades mecânicas [1,2,16,17].

Alguns autores referem a possibilidade de utilizar TiCuNi como liga de brasagem. Lee *et al.* [26] uniram γ -TiAl usando Ti-15 Cu-15 Ni (% peso) a temperaturas entre 1100 e 1200 °C e tempos de estágio de 30 e 60 segundos. Para todas as condições de ligação, a observação da estrutura em secção transversal revelou várias zonas que se formaram devido à solidificação isotérmica e à interdifusão no estado sólido durante o processo de ligação. O principal factor que contribuiu para a evolução microestrutural da interface da junta foi a difusão dos átomos de alumínio do material base através de toda a interface. No seguimento deste trabalho, Guedes *et al.* [27], colocaram a hipótese de unir γ -TiAl com esta liga de brasagem (TiCuNi), mas utilizando temperaturas mais baixas. As experiências foram realizadas a 980 e 1000 °C durante 10 minutos. Para a temperatura mais baixa

observaram-se zonas com elevada porosidade e com falta de material nas regiões próximas da extremidade das ligações. As microestruturas da zona de ligação foram divididas em três zonas resultantes das reacções ocorridas durante a brasagem (figura 12). Estas zonas de reacção eram constituídas essencialmente pelos seguintes intermetálicos: α_2 -Ti₃Al, Ti(Cu,Ni)Al, Ti(Cu,Ni)₂Al e Ti₂(Ni,Cu). Os valores de dureza das diferentes zonas da interface foram mais elevados do que o valor da dureza do material base o que condiciona o futuro desempenho das ligações.

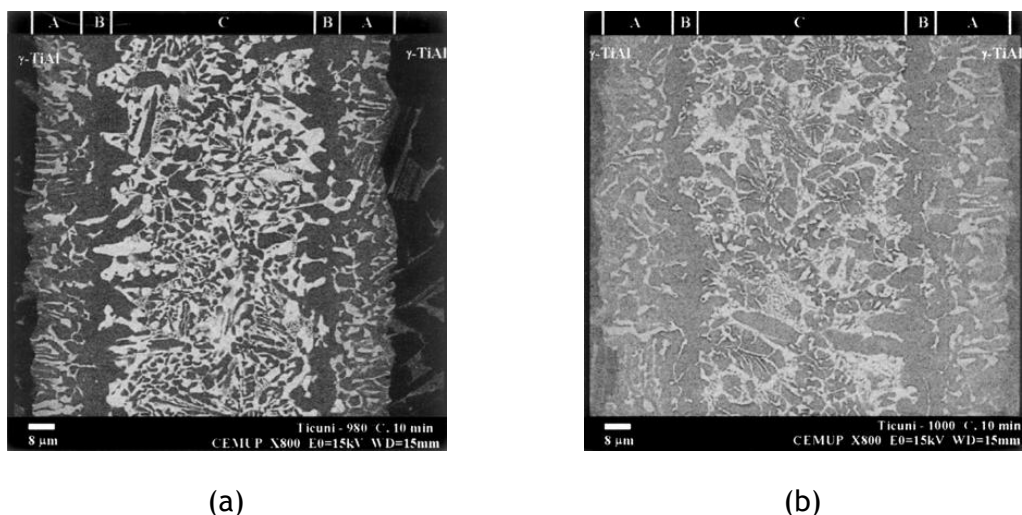


FIGURA 12- Imagens de MEV de zonas ligadas a (a) 980 °C e (b) 1000 °C [27].

Para além da liga TiCuNi, outras ligas de brasagem à base de titânio foram investigadas na ligação de γ -TiAl. Guedes *et al.* [28] conseguiram uma boa ligação com a utilização de TiNi como liga de brasagem para temperaturas de processamento de 1000 a 1200 °C durante 10 minutos. A ligação por brasagem pode também ser assegurada por pós metálicos do sistema TiNi [29].

Outros autores tentaram novas soluções para a ligação de γ -TiAl entre si e com outros materiais. De salientar o trabalho realizado por Shiue *et al.* [30] que utilizaram prata como liga de brasagem, com temperaturas de 1000 e 1100 °C e tempo de estágio de 15 a 180 minutos. He *et al.* [31] provaram ser possível uma boa qualidade de ligação entre materiais diferentes (TiAl e aço) através da brasagem com Ag-Cu-Ni-Li a 920-930 °C durante 1-2 minutos. No entanto, estas ligas de brasagem à base de prata são preteridas para aplicações a elevadas temperaturas porque apresentam baixa resistência à fluência acima dos 400 °C, quando comparadas com as ligas à base de titânio [32].

Nas uniões por brasagem com ligas à base de titânio formam-se fases intermetálicas que endurecem e fragilizam a região da interface. Para dissolver total ou parcialmente estes intermetálicos são necessários tratamentos térmicos de homogeneização [33,34].

Estes tratamentos exigem tempos de estágio longos a altas temperaturas, o que encarece significativamente o processo e torna a sua aplicação industrial inviável.

A ligação por difusão com fase transiente líquida (FTL) é uma variante da brasagem por difusão que combina vantagens da brasagem e da ligação por difusão [1,2,16,17].

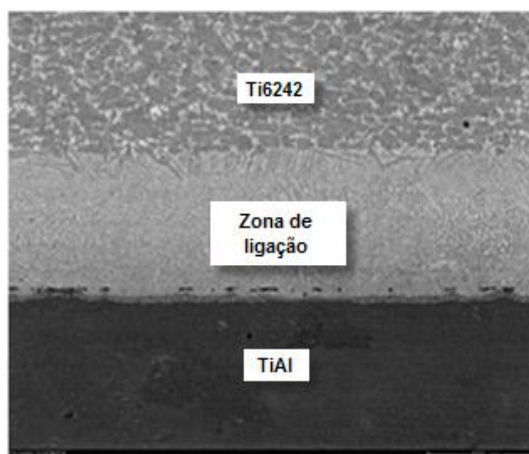
A ligação por difusão com fase transiente líquida depende da formação de uma fase líquida na interface durante um ciclo isotérmico. Esta fase líquida penetra no material base e solidifica à temperatura de brasagem devido à interdifusão. Numa fase inicial do processo há formação de uma fase intermédia resultante da interdifusão entre o material base e o de adição. A continuação da interdifusão entre esta fase intermédia e o material base forma uma fase líquida a temperaturas muito abaixo do ponto de fusão de qualquer um dos materiais, tipicamente resultado de composições eutécticas. A taxa de difusão na fase líquida aumenta a dissolução e rompe a camada de óxido do material base e dessa forma promove maior contacto entre as superfícies a unir. Por isso, a presença de uma fase líquida reduz a pressão necessária para a ligação por difusão com FTL em comparação com a ligação por difusão no estado sólido e pode resolver o problema associado à existência de camadas de óxidos superficiais [1,2,16,17].

Duan *et al.* [35] analisaram a possibilidade de unir TiAl através da difusão com fase transiente líquida utilizando como material de adição uma folha de Ti combinada com uma folha de Cu, Ni ou Fe, com espessuras de 50, 20, 10 e 25 μm , respectivamente. Durante a ligação ocorre uma fusão localizada devido à reacção eutéctica entre o Ti e o Cu, Ni ou Fe. A tabela I apresenta as temperaturas eutécticas para as combinações de folhas utilizadas, assim como as condições de processamento das ligações. Neste trabalho foi constatado que a ligação por difusão com fase transiente líquida pode ser aplicada com sucesso às ligas γ -TiAl. As ligações eram de boa qualidade ao longo de toda a interface. No entanto, para todas as condições usadas, existem regiões contínuas com Ti_3Al , normalmente associadas a regiões com elevada fragilidade.

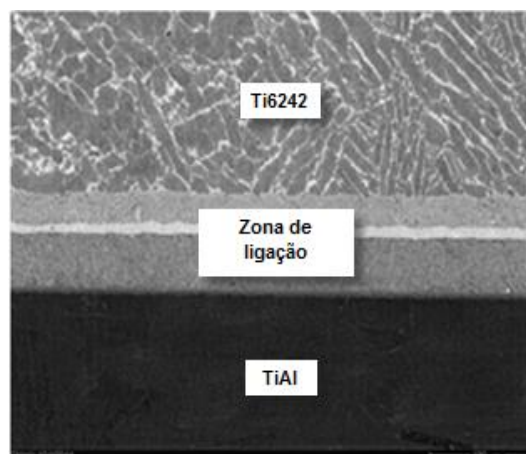
Duan *et al.* [36] estudaram também a possibilidade de unir materiais dissimilares através desta técnica. TiAl, com a composição Ti-42Al-2Cr, foi ligado à liga de titânio Ti6242 (Ti-6Al-2Mo-4Zr-2Si) utilizando folhas de Ti e Cu. As experiências foram realizadas a 1000 °C com a pressão a variar de 4 kPa a 2 MPa durante 10 a 60 minutos e com diferente posicionamento das duas ligas (caso A, Ti6242 na base; caso B, TiAl na base). Na figura 13 pode-se observar a morfologia da interface obtida com diferentes condições de processamento para a sequência A. Com o aumento da pressão, a espessura da interface diminui e observam-se algumas alterações microestruturais no Ti6242.

TABELA I- Condições de processamento [35].

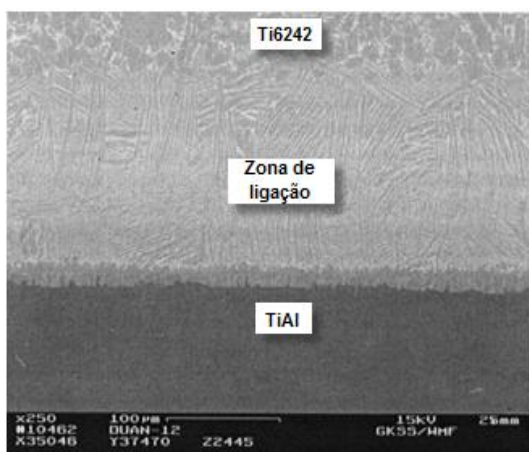
Folhas	Temperatura do eutético (°C)	Temperatura de ligação (°C)	Tempo (min)	Pressão (MPa)
Cu-Ti	955	1000	60	2
Ni-Ti	942	1050	60	2
Fe-Ti	1085	1150	60	2



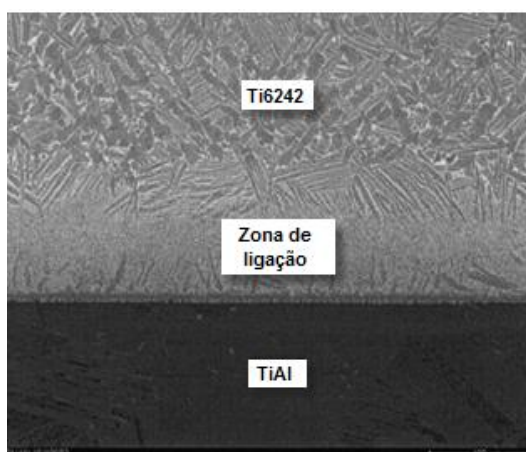
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 13- Microestruturas das uniões processadas a 1000°C: (a) sequência A, 10 min. e 4 kPa, (b) sequência A, 10 min. e 2 MPa, (c) sequência A, 60 min. e 2 MPa e (d) sequência B, 10 min. e 2 MPa [36].

Alguns defeitos foram observados na interface entre a intercamada e o TiAl, figura 13(a), quando foi aplicada a pressão mais baixa; a qualidade da ligação é melhorada quando se aumenta a pressão para 2 MPa (figura 13(b)). No entanto, este aumento da

pressão provoca uma diminuição significativa da espessura da interface e o aparecimento de uma camada central rica em cobre (com cerca de 20 μm de espessura). Isto sugere que o aumento da pressão altera a interdifusão na camada de reacção. O aumento do tempo de ligação para 60 minutos provoca a dissolução da camada de cobre e o esperado aumento da espessura da zona de ligação (figura 13(c)). Um aspecto peculiar é a influência marcante do posicionamento dos materiais base na morfologia da interface. Aparentemente a difusão na zona da intercamada é facilitada pelo posicionamento do Ti6242 na base (como pode ser verificado comparando as figuras 13(b) e (d)).

2.5. LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

A ligação por difusão no estado sólido é um processo pelo qual duas interfaces planas, sujeitas a pressão durante um determinado tempo, podem ser unidas a uma temperatura cerca de 50 % a 90 % da temperatura absoluta de fusão do material base. Um material de adição pode ser colocado entre as superfícies a unir.

Esta técnica produz juntas de boa qualidade e é usada quando se pretende evitar problemas metalúrgicos associados à soldadura por fusão. A técnica também é utilizada para produzir peças com propriedades uniformes ao longo de toda a espessura e fabricar componentes de dimensões e formas próximas das do produto final. A resistência mecânica das juntas é semelhante à do material base desde que as variáveis do processo sejam adequadamente controladas. Este processo pode ser usado para ligações entre materiais com características termofísicas diferentes.

Antes de entrar na descrição detalhada do mecanismo de ligação por difusão no estado sólido serão descritos resumidamente os mecanismos de difusão propostos para os compostos intermetálicos, especialmente o TiAl. Nas secções seguintes serão também abordados conceitos sobre o mecanismo de ligação por difusão no estado sólido, suas vantagens e limitações e a sua aplicabilidade às ligas γ -TiAl.

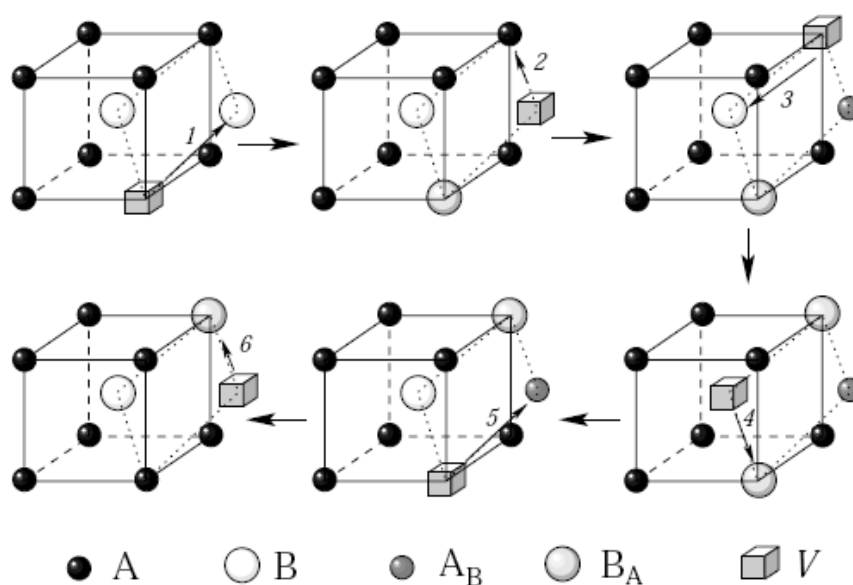
2.5.1. DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Os compostos intermetálicos apresentam uma variedade de redes cristalinas: desde as mais simples, como B2 (NiAl) e L10 (γ -TiAl) que são estruturas cúbicas que derivam das estruturas ccc e cfc, respectivamente, para configurações muito sofisticadas, como o quase cristalino i-AlCuFe. Devido à sua estrutura ordenada, os compostos intermetálicos impõem limitações à movimentação das lacunas na rede cristalina que dificultam a

difusão. Nestes materiais a difusão ocorre através de sequências de saltos complexos, envolvendo várias posições na rede [37].

Diversos mecanismos de difusão foram sugeridos para os intermetálicos, tais como o mecanismo do ciclo de seis saltos, mecanismo de defeito triplo, mecanismo de ponte anti-estrutura (mecanismo ASB) e mecanismo de par de lacunas [37].

O mecanismo do ciclo de seis saltos foi inicialmente proposto para os compostos B2; mais tarde, foi elaborado para outros compostos com estrutura ordenada. Neste mecanismo, mostrado na figura 14, a difusão lacunar numa rede onde a ordem é elevada ocorre devido a um conjunto de saltos de baixa energia. Os primeiros três saltos da lacuna levam a uma progressiva desordem na rede, enquanto os três saltos seguintes ordenam novamente a rede, para que esta volte ao estado de equilíbrio inicial. Durante este processo podem ocorrer vários saltos reversos alterando a difusão lacunar [37].



A - átomo de A na sub-rede de A.

B - átomo de B na sub-rede de B.

A_B - átomo de A na sub-rede de B.

B_A - átomo de B na sub-rede de A.

V - Lacuna

V_A - Lacuna na sub-rede de A

V_B - Lacuna na sub-rede de B

FIGURA 14- Mecanismo do ciclo de seis saltos atômicos em compostos intermetálicos [37].

Outro mecanismo proposto para os compostos intermetálicos é o mecanismo de difusão de triplo defeito que consiste na migração conjunta de duas lacunas e um átomo numa posição anti-estrutura. Na figura 15 está esquematizado o mecanismo no caso do intermetálico NiAl. Como resultado da sequência dos quatro saltos de átomos indicados, o defeito triplo move-se sem alterar a ordem do composto [37].

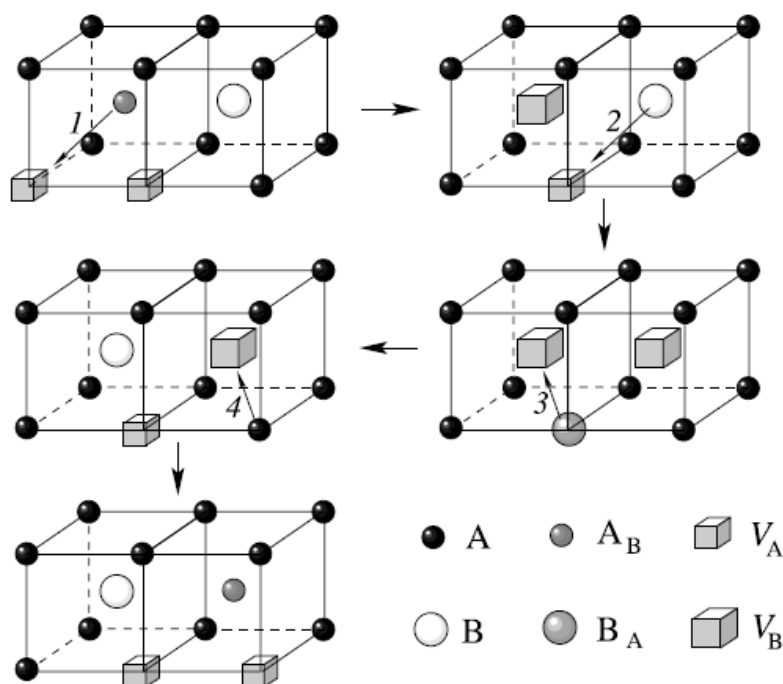


FIGURA 15- Esquema do mecanismo de difusão de triplo defeito no NiAl [37].

O mecanismo de ponte anti-estrutura foi originalmente proposto para a estrutura do B2 e posteriormente adaptado para as estruturas L12. Este mecanismo consiste na troca de posições entre a lacuna e o átomo na posição anti-estrutura devido a uma sequência de saltos. A difusão de longo percurso poderá ocorrer desde que a concentração de átomos em posições anti-estrutura seja suficientemente alta. O mecanismo de ponte anti-estrutura, apresentado esquematicamente na figura 16(a) para o NiAl, explica o comportamento observado na difusão de aluminetos de níquel [37].

Para a estrutura L10 da fase γ -TiAl outros tipos de mecanismo ponte anti-estrutura são de primordial importância. Uma dessas variantes está representada na figura 16(b). A lacuna move-se perpendicularmente ao átomo depois dos saltos 1 e 2. Neste mecanismo, o átomo anti-estrutura funciona como uma ponte; este, em combinação com outro mecanismo (geralmente o mecanismo de difusão de par de lacunas), pode contribuir substancialmente para a difusão de longo alcance [37].

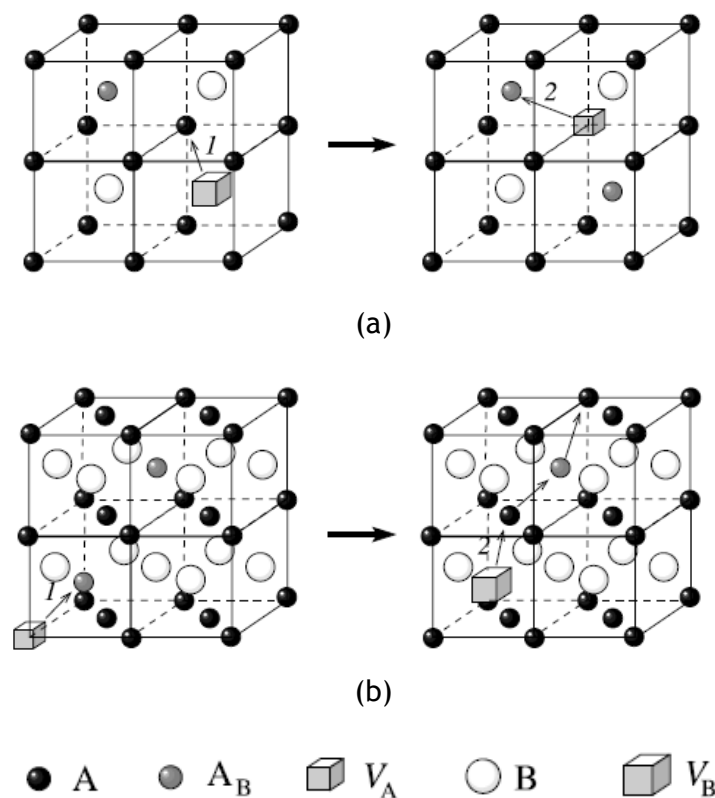


FIGURA 16- Representação esquemática do mecanismo de ponte anti-estrutura onde o átomo anti-estrutura troca de posição com a lacuna: (a) NiAl onde o átomo anti-estrutura pode trocar de lugar com qualquer átomo da sub-rede de B e (b) γ -TiAl onde a lacuna se move através das pontes formadas pelos átomos anti-estrutura [37].

O mecanismo de par de lacunas ocorre quando os compostos apresentam estruturas que permitem saltos de átomos vizinhos através da sub-rede. Um par de lacunas “ligadas”, isto é, uma lacuna numa sub-rede e a outra lacuna numa posição vizinha da outra sub-rede, pode originar difusão de ambos os componentes por saltos associados para os vizinhos mais próximos. Os saltos aleatórios de uma lacuna na respectiva sub-rede não afectam a ordem do composto. Um exemplo deste mecanismo é mostrado na figura 17 [37].

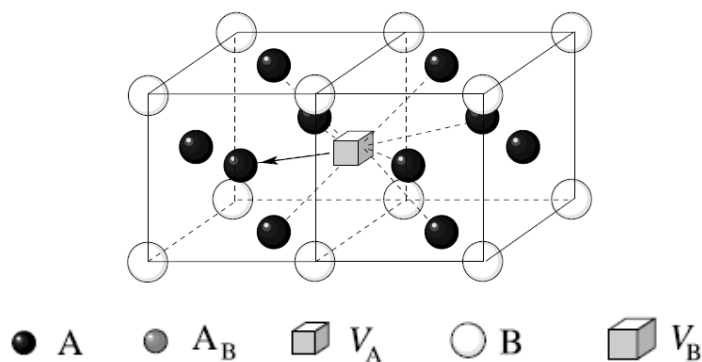


FIGURA 17- Mecanismo de difusão de par de lacunas para a sub-rede do composto A_3B [37].

2.5.2. MECANISMO DE LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

A tecnologia de ligação por difusão no estado sólido é baseada essencialmente na formação de uma união controlada pelos mecanismos de difusão. Durante a ligação por difusão ocorre uma deformação plástica mínima entre as superfícies a unir que, no entanto, é essencial na fase inicial do processo. Assim, o mecanismo de ligação por difusão no estado sólido pode ser dividido em três fases principais: deformação plástica e formação da interface, migração das fronteiras de grão e eliminação dos poros e, por fim, difusão em volume e eliminação total dos poros. Estas três fases estão esquematicamente representadas na figura 18 [1,2,16,38,39].

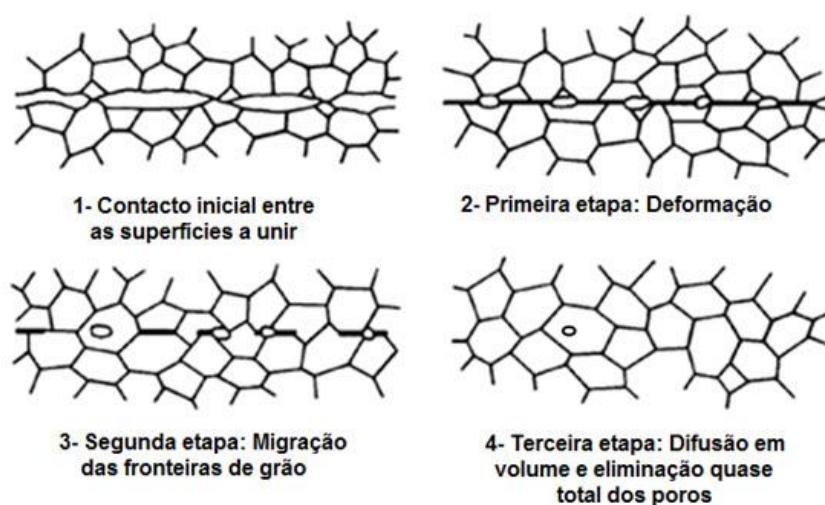


FIGURA 18- Mecanismo de ligação por difusão no estado sólido [39].

As microssaliências inicialmente presentes nas superfícies estabelecem, apenas em alguns pontos, o contacto inicial dos materiais a unir. No final da primeira etapa, a área ligada é menor que 10 %; um grande número de poros e óxidos permanecem entre as regiões a ligar. Durante esta fase, como a área de contacto é pequena, a pressão aplicada provoca localmente tensões elevadas, que podem ultrapassar a tensão limite de elasticidade do material, e, conseqüentemente, deformarem plasticamente as microssaliências. Essa deformação origina a quebra de óxidos superficiais, promove um aumento da área de contacto e cria interfaces planas. Com o aumento da área de contacto, a tensão instalada diminui. No entanto, devido ao aumento da temperatura do processo, os mecanismos activados termicamente, nomeadamente a fluência, induzem um aumento da deformação plástica. A ligação prossegue principalmente nas fronteiras de grão das áreas de contacto. A difusão continua a aumentar tornando-se o mecanismo dominante do processo. Nesta fase, alguns poros desaparecem e as fronteiras de grão

migram de modo a diminuir a energia interfacial. A zona de contacto torna-se descontínua. Com a migração das fronteiras de grão, alguns dos poros ficam no interior dos grãos tornando assim a sua eliminação mais difícil. A última fase consiste na difusão em volume que elimina ou diminui os poros existentes na zona de união [1,2,16,39].

Na figura 19, pode-se observar uma fotografia e respectivo esquema de um equipamento industrial de ligação por difusão no estado sólido. Este equipamento inclui um forno, uma prensa (uniaxial ou isostática) e uma câmara de vácuo. A pressurização isostática e o encapsulamento dos materiais a ligar são técnicas aplicáveis em componentes com geometrias mais complexas e oferecem uma melhor uniformidade de pressão [1,2,16,39].

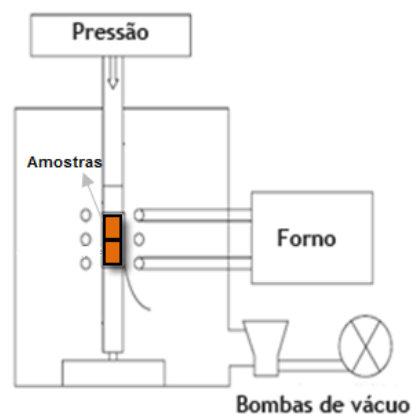
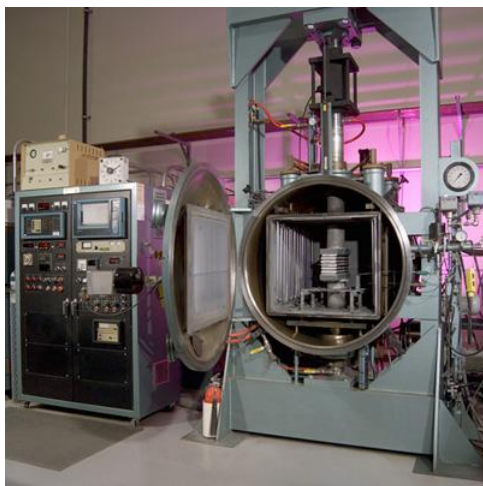


FIGURA 19- Equipamento e respectivo esquema da ligação por difusão no estado sólido [39,40].

2.5.3. VARIÁVEIS DO PROCESSO DE LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

No geral, existem cinco variáveis do processo de ligação por difusão no estado sólido: a qualidade das superfícies de contacto, a temperatura, o tempo, a pressão e o nível de vácuo. A influência de cada uma destas variáveis no processo vai ser discutida seguidamente [1,2,16,39].

A qualidade das superfícies a unir é uma das variáveis que afecta mais significativamente a ligação. Para se obter uma óptima ligação é necessário que as superfícies satisfaçam dois requisitos críticos: devem ser planas e isentas de contaminações. Os valores de rugosidade média recomendados neste tipo de ligação variam entre os 0,4 e os 0,8 μm [38]. Assim, são necessários grandes cuidados na fase de

preparação das superfícies; no entanto, a adopção de pressões isostáticas despenaliza significativamente a qualidade da preparação superficial. A presença de camadas de óxidos nas superfícies de contacto pode induzir má qualidade de ligação, em particular, se eles forem estáveis e não se dissolverem nem se decompuserem à temperatura de ligação.

Entre os principais parâmetros do processo, a temperatura é de longe o mais importante desde que haja suficiente pressão para assegurar o contacto entre as superfícies dos materiais a unir. Os efeitos da temperatura no processo podem ser explicados pela teoria de difusão. A razão pela qual a temperatura é tão importante é devido ao facto de que o coeficiente de difusão obedece à relação de Arrhenius, ou seja, cresce exponencialmente com a temperatura:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{Eq. [1]}$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 a constante de proporcionalidade, Q a energia de activação para a difusão, k constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Em geral, a ligação por difusão no estado sólido requer uma temperatura superior a metade da temperatura absoluta de fusão do material base [1,2,16,39].

O tempo é outro factor bastante importante uma vez que a distância de difusão, x , é função do número de saltos atómicos. Assim, a distância de difusão depende do tempo de acordo com a seguinte equação:

$$x = \sqrt{Dt} \quad \text{Eq. [2]}$$

onde t é o tempo, e C uma constante relacionada com o meio para o sistema em estudo.

O tempo de ligação pode variar de minutos a algumas horas. O aumento da distância de difusão, associado ao aumento do tempo de ligação, contribui para uma maior resistência da união. No entanto, tempos muito longos podem provocar alterações microestruturais, como, por exemplo, o crescimento de grão, e uma perda da resistência da ligação [1,2,16,39].

A pressão é responsável por vários efeitos na ligação por difusão no estado sólido, e a sua influência depende da etapa do processo. Inicialmente, a pressão é fundamental para estabelecer o contacto entre as superfícies a unir, quebrar a camada de óxidos e para activar os processos posteriores de difusão e recristalização [1,2,16,39].

O nível de vácuo é também uma variável importante deste processo, principalmente se são utilizadas altas temperaturas. Além de inibir a oxidação dos materiais a unir, também ajuda à eliminação de contaminantes. Geralmente, o nível de

vácuo é dividido em três escalas: baixo (e médio) vácuo que corresponde desde a pressão atmosférica até 10 Pa, alto vácuo quando vai dos 10^{-1} até 10^{-5} Pa e ultra alto vácuo quando varia entre 10^{-5} e 10^{-14} Pa. Uma questão importante é a determinação do grau de vácuo necessário para obter um bom equilíbrio entre qualidade de ligação e custo associado. Esta questão vai depender dos materiais a unir e das aplicações futuras. Normalmente é utilizado o baixo (ou médio) vácuo; no entanto, pode ser necessário utilizar alto vácuo para ligar materiais mais reactivos [1,2,16,39].

Além das variáveis do processo, existem alguns factores metalúrgicos, incluindo as transformações alotrópicas e a ocorrência de recristalização, que podem modificar as taxas de difusão [1,2,16,39].

2.5.4. VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

As principais vantagens da ligação por difusão no estado sólido são as seguintes [1,2,16,39]:

1. Capacidade de produzir ligações de boa qualidade; a ligação não apresenta poros, descontinuidades, fissuras e inclusões de óxidos.
2. Propriedades mecânicas equivalentes às do material base.
3. Propriedades dos materiais base não se alteram com o processo.
4. Permite ligações dissimilares, com propriedades térmicas e físicas diversas, de difícil união por outras tecnologias.
5. Permite a ligação de componentes de alta precisão porque as tolerâncias dimensionais são mantidas.
6. Possibilidade de ligação de componentes com geometrias complexas.
7. Realização simultânea de várias ligações.
8. Custos dos consumíveis relativamente baixos.
9. Processo verde, sem impacto ambiental.
10. Automação possível. Um computador pode controlar as variáveis da ligação, como, por exemplo, tempo, temperatura e pressão.
11. Possível combinação com a conformação superplástica para obter componentes com geometrias bastante complexas.

O processo apresenta algumas limitações referindo-se em seguida as mais importantes [1,2,16,39]:

1. Necessidade de superfícies com bom acabamento.
2. Investimento inicial significativo.
3. Produção de componentes com grandes dimensões é limitada pelo tamanho dos equipamentos utilizados.
4. Tempos de ligação elevados pondo em causa a viabilidade deste processo para a produção em grandes séries.
5. Possibilidade de alterações microestruturais localizadas devido às altas temperaturas e pressões utilizadas no processo.

2.5.5. LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl

Nos últimos anos, vários estudos têm sido referidos na bibliografia sobre a ligação por difusão no estado sólido de ligas γ -TiAl com temperaturas que variam entre 950 a 1400 °C, dependendo do tempo e pressão aplicados. De seguida, serão descritas as várias possibilidades e condições de processamento da ligação por difusão destas ligas.

Nakao *et al.* [41] estudaram a ligação por difusão no estado sólido das ligas Ti-52 Al. Para tal, as ligações foram efectuadas em vácuo, a temperaturas entre 1000-1200 °C, tempos de ligação entre 30 minutos a 1 h e com pressões a variar de 10 a 30 MPa. As ligações a 1200 °C, com uma pressão de 10 MPa e com os tempos de ligação mais curtos, apresentavam poros e óxidos, como o TiO₂ e Al₂TiO₅, na interface de ligação que desapareciam para tempos de ligação mais longos. Para se obterem uniões com boa qualidade ao longo da zona de ligação (sem poros e óxidos), os autores referem que é necessário ligar estes materiais a 1200 °C, com uma pressão de 15 MPa durante 60 minutos. As propriedades mecânicas destas ligações foram avaliadas através de ensaios de tracção à temperatura ambiente, a 800 e 1200 °C. Nos ensaios à temperatura ambiente a resistência à tracção foi de 225 MPa e a fractura ocorreu no material base. Nos ensaios a 800 e 1200 °C, este valor decresce, respectivamente, para 190 e 140 MPa. As propriedades mecânicas das ligações a 1000 °C foram melhoradas por tratamento térmico após a ligação, o que promove a recristalização na zona de ligação.

Yan e Wallach [42] referem que é possível obter uma boa qualidade de união, com interfaces quase indiscerníveis, quando a ligação por difusão se efectua a temperaturas iguais ou superiores a 1100 °C, em parte devido à recristalização que ocorre durante o tratamento. A melhor resistência ao corte foi determinada para ligações processadas a

1200 °C e para uma pressão de 20 MPa; o valor de 260 MPa registado é próximo do valor do material base (300 MPa).

Godfrey *et al.* [43] investigaram a influência da temperatura, tempo e microestrutura (completamente lamelar, duplex e quase γ) na ligação por difusão da liga Ti-48 Al-2 Mn-2 Nb (% atómica). As temperaturas de ligação utilizadas variaram entre 1200 a 1350 °C, os tempos entre 15 e 45 minutos e para uma pressão de 10 MPa. As microestruturas da interface são sempre essencialmente constituídas por grãos finos e maclados da fase γ , com um tamanho de cerca de 10 a 20 μm . Os autores referem também que, devido às altas temperaturas utilizadas no processamento da ligação, ocorrem alterações da microestrutura do material base, especialmente no caso das ligas que apresentavam inicialmente microestruturas lamelar e duplex.

Glatz e Clements [44] realizaram ligações por difusão da liga Ti-47 Al-2 Cr-0,2 Si (% atómica). Este estudo revela que podem ser alcançadas ligações sem defeitos utilizando temperaturas de ligação de 1000 °C, tempos de estágio de 1 e 3 h e pressões na gama de 20 a 40 MPa. As propriedades mecânicas das ligações foram testadas através de ensaios de tracção à temperatura ambiente, e a 700 e 1000 °C. Os valores de resistência à tracção após ligação foram muito semelhantes aos exibidos pelo material base. Quando o ensaio era efectuado à temperatura ambiente a fractura ocorreu no material base, enquanto para as temperaturas de 700 e 1000 °C a fractura ocorreu na zona de ligação.

Çam e Koçak [45-47] publicaram vários trabalhos sobre a ligação por difusão no estado sólido de uma nova geração de ligas γ -TiAl. Um trabalho destes autores [45] incidiu sobre o estudo de ligações por difusão no estado sólido da liga Ti-47 Al- 4,5 (Cr, Mn, Nb, Si, B) (% atómica). As ligações foram produzidas a temperaturas desde 950 a 1100 °C, para pressões de 20, 30 e 40 MPa e com tempos de estágio de 1 e 3 h. As ligações a 950 °C durante 3 h e 30 MPa, e a 1000 °C durante 1 h e 30 MPa não apresentavam defeitos na zona de ligação, mas a linha da interface de ligação era visível, o que torna esta região preferencial para ocorrer a fractura. Os grãos recristalizados formados na interface durante a ligação resultantes da deformação introduzida pela pressão aplicada no processo eram muito finos. As ligações a 1000 °C durante 3 h, com 30 e 40 MPa, não apresentavam defeitos e exibiam igualmente pequenos grãos na interface. Com estas condições de processamento, a linha da interface deixou de ser visível. Em ligações processadas a 1100 °C foi observada a formação de grãos maiores na interface resultante de um aumento do coeficiente de difusão. Após ligação, foi realizado um tratamento térmico a 1430 °C durante 30 minutos para melhorar a qualidade de ligação. Tal permitiu eliminar a linha de interface, nos casos das ligações efectuadas com baixas

temperaturas e tempos de ligação. A qualidade das ligações foi avaliada através de ensaios de corte à temperatura ambiente. O material base apresentava uma tensão de corte de 430 MPa; com o tratamento térmico a 1430 °C, este valor sobe para 475 MPa. As ligações nas condições de processamento de 950 °C durante 3 h e 30 MPa, 1000 °C durante 1 h e 30 MPa e 1000 °C durante 3 h e 30 MPa sem tratamento térmico, fracturaram na zona de ligação a valores inferiores ao da tensão de corte. As ligações processadas a 1000 °C durante 3 h e 40 MPa e 1100 °C durante 3 h e 20 MPa fracturaram pelo material base. Esta última condição exibe o valor mais alto da tensão de corte que foi de 373 MPa; a redução da resistência ao corte do material base aponta para alterações microestruturais deste durante o processo de ligação. Para as amostras tratadas termicamente depois da ligação, o valor da resistência ao corte aumentou atingindo o valor máximo de 466 MPa, muito semelhante ao do material base. Çam *et al.* [46] estudaram a optimização da ligação por difusão das mesmas ligas. Neste estudo foram testadas ligações a 1000 °C, durante 5 a 10 h para 5, 10 e 20 MPa. As ligações a 5 MPa e durante 5 h exibiram uma boa qualidade de ligação; no entanto, a linha de ligação era visível. O aumento do tempo para 8 h ou da pressão de 5 para 10 e 20 MPa originou o desaparecimento da linha de ligação. A ligação que apresentou o valor mais alto (542 MPa) de tensão de corte foi a processada para tempos e pressões mais elevados.

Noutro trabalho sobre a ligação por difusão numa nova geração de ligas γ -TiAl contendo carbono, Ti-47 Al-3,7 (Nb, Cr, C) % atómica, Çam *et al.* [47] ensaiaram como condições de processamento as temperaturas de 950 e 1000 °C, tempos de estágio de 1, 3 e 5 h e pressões de 5, 10 e 20 MPa. Para todas as condições, as ligações eram de boa qualidade sem poros nem fissuras sendo visível a linha de ligação (figura 20(a)). No entanto, os autores afirmaram ter detectado a formação da fase frágil α_2 -Ti₃Al junto das interfaces. Os valores mais altos de resistência ao corte foram conseguidos para 1000 °C, 5 horas e 10 MPa e 1000 °C, 3 horas e 20 MPa. Um tratamento térmico posterior fez desaparecer a linha de ligação, como mostra a figura 20(b), e melhorou a resistência ao corte mas alterou significativamente a microestrutura do material base.

Num estudo recente de Herrmann e Appel [48] é apresentado o estudo da ligação por difusão no estado sólido de várias ligas γ -TiAl para diferentes composições. Na tabela II estão apresentadas as composições químicas das ligas estudadas assim como o tipo de microestrutura e sequência de etapas de processamento. As experiências de ligação foram realizadas a 1000 °C, tempo entre 0,25 a 2 horas e com a pressão a variar de 20 a 100 MPa. A microestrutura da zona de ligação apresentava tipicamente três zonas distintas: uma camada de ligação constituída por grãos muito finos, que se formou na área de contacto entre as duas superfícies a unir (linha de ligação), uma região com grãos grosseiros de

recristalização (g.g.r.) e uma região com características próximas do material base mas com deformação plástica resultante do processo (g.r.), ver figura 21. O tamanho destas três regiões é influenciado pelos parâmetros de ligação, composição e microestrutura da liga. Para tempos inferiores a 2 horas as ligas apresentaram poros e fissuras na zona de ligação.

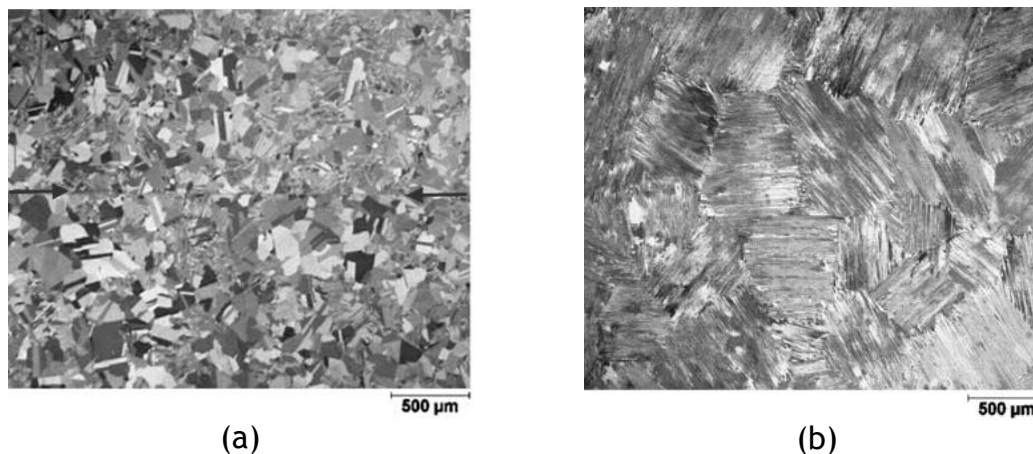


FIGURA 20- Imagens de MEV das amostras ligadas a 1000 °C com 10 MPa durante 1 h: (a) sem tratamento térmico posterior e (b) com tratamento térmico [47].

TABELA II- Composições químicas, tratamento termomecânico e microestruturas das ligas estudadas em [48].

Liga	Composição Química (% at.)	Processamento	Microestruturas
1	Ti-44,5 Al	VAR, HIP, Ext., TT	Duplex
2	Ti-45Al-10Nb (TNB)	VAR, HIP	Totalmente lamelar
3	Ti-46,5 Al	VAR, HIP, Ext., TT	Duplex; Quase γ
4	Ti-46,5 Al- 5,5 Nb	VAR, HIP, Ext., TT	Quase γ
5	Ti- 47 Al-4,5 Nb-0,2 C- 0,2 B	VAR, HIP, Ext., TT	Duplex; Quase γ
6	Ti-45 Al-4,5 Nb-0,2 C (TNB v2)	VAR, HIP, Ext., TT	Duplex; Quase γ
7	Ti - 45 Al- 5 Nb- 0,2 C - 0,2 B (TNB v5)	VAR, HIP, Ext., TT	Quase γ
8	Ti - 54 Al	VAR, HIP, Ext.	γ

VAR- refusão a arco sob vácuo; HIP - compactação isostática a quente; Ext- extrusão;

TT- tratamentos térmicos

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de tracção. Os autores concluíram que as ligas TiAl ricas em Al são as que apresentam mais dificuldades

em unir devido ao elevado encruamento, baixa velocidade de difusão e grande tendência de formar óxidos na camada de ligação. As ligas bifásicas $\gamma+\alpha_2$ são mais fáceis de unir mas a recristalização é relativamente lenta. A desvantagem destas ligas é a formação de uma espessa camada da fase frágil α_2 -Ti₃Al na zona de ligação, o que diminui a resistência mecânica. As ligas com um teor de Nb elevado são as ligas que apresentam o melhor comportamento na ligação; devido à recristalização dinâmica, que leva ao crescimento de grão na zona de ligação, a formação da camada da fase α_2 -Ti₃Al é evitada nestas ligas.

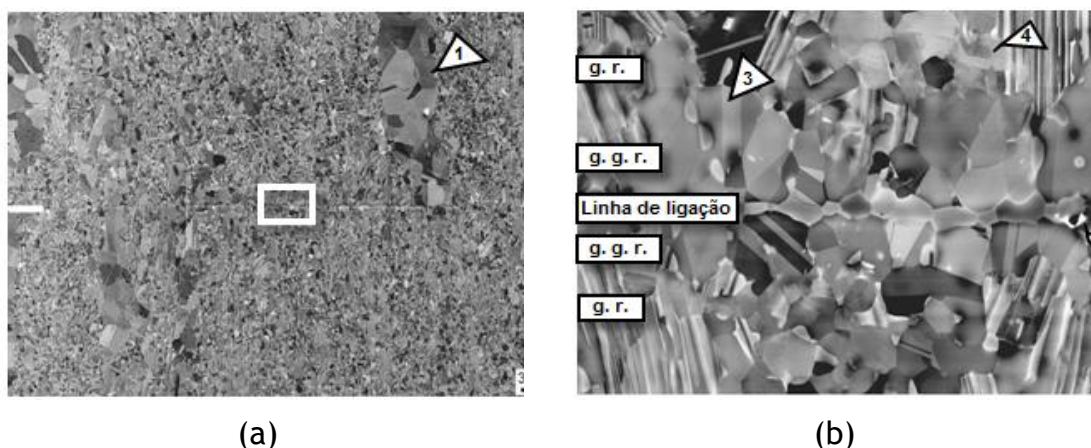


FIGURA 21- Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-46,5 Al processada a 1000 °C com 20 MPa durante 2 horas: (a) baixa ampliação onde está representada a linha de ligação por um traço branco (b) Imagem de MEV ampliada do detalhe apresentado em (a). Nesta imagem estão marcadas as três zonas distintas presentes na zona de ligação [48].

Para algumas aplicações na indústria aeroespacial é necessário unir os intermetálicos γ -TiAl a outros materiais e, por essa razão, têm sido publicados nos últimos anos vários trabalhos sobre este assunto. Grande parte desses trabalhos consiste na ligação por difusão no estado sólido das ligas γ -TiAl à liga de titânio Ti-6 Al-4 V.

Glatz e Clements [44] são os primeiros a apresentar resultados sobre ligação dissimilares, tendo estudado a ligação de uma liga γ -TiAl (Ti-47 Al-2 Cr-0,2 Si (% atômica)) a uma liga de titânio (Ti-6 Al-4 V). Os parâmetros de processamento seleccionados foram 1000 °C durante 3 h e 20 MPa. Apesar da temperatura e da pressão escolhidas serem bastantes elevadas para a liga de titânio (Ti-6 Al-4 V) foram conseguidas ligações de boa qualidade. Os valores da resistência mecânica obtidos em ensaios de tracção à temperatura ambiente e a 700 °C, respectivamente 558 e 227 MPa, são semelhantes aos do material base menos resistente (γ -TiAl à temperatura ambiente e liga de titânio a 700 °C). Corroborando estes resultados, a fractura ocorre à temperatura ambiente no γ -TiAl e a 700 °C pela liga Ti-6 Al-4 V.

Holmquist *et al.* [49,50] também estudaram as ligações de γ -TiAl a outros materiais. As ligas Ti-33 Al-2 Fe-1,8 V-0,1 B (% ponderal) e Ti-6 Al-4 V foram ligadas a temperaturas de 900, 940 e 980 °C durante 1 hora e uma pressão isostática a quente de 200 MPa [49]. Todas as ligações apresentavam boa qualidade. O desempenho das ligações foi estudado através de ensaios de tracção. As uniões apresentam valores de resistência e ductilidade similares ao material base γ -TiAl. Posteriormente, os autores referem a possibilidade de ligação por difusão deste γ -TiAl à liga Ti-5,8 Al-4 Sn-3,5 Zr-0,7 Nb-0,35 Si-0,06 C (% ponderal) à temperatura de 900 °C durante 1 hora e aplicando uma pressão isostática a quente de 200 MPa [50]. Apesar das amostras ligadas apresentarem um valor de resistência à tracção similar ao γ -TiAl, elas fracturaram sempre na zona de ligação nos ensaios de fluência.

Çam *et al.* [51] também analisaram a ligação entre as ligas γ -TiAl e Ti-6 Al-4 V. As temperaturas de processamento utilizadas variaram entre 825 e 875 °C com tempos de estágio entre 15 e 45 minutos e uma pressão constante de 5 MPa. Foram obtidas juntas sãs nas várias condições de processamento; a excepção foi a ligação processada com temperatura mais baixa e tempo mais curto em que foi detectada porosidade na zona de ligação. Neste trabalho foi observado, como em estudos de ligação por difusão só entre ligas γ -TiAl, a presença da fase α_2 -Ti₃Al na interface, o que leva à fragilização da zona ligada. A espessura desta fase na interface cresce com o aumento do tempo de ligação. As análises de EDS revelaram perfis de composição que comprovam o fluxo de átomos de Al da liga TiAl em direcção ao Ti-6 Al-4 V e alguns átomos de Ti na direcção oposta. Além disso, foi observada a presença de Nb (proveniente da liga TiAl) e V (proveniente da liga Ti-6 Al-4 V) na zona de ligação. As propriedades mecânicas das juntas foram avaliadas através de ensaios de corte e de perfis de dureza. As juntas processadas a 850 °C com uma pressão de 5 MPa revelaram o valor mais alto de resistência ao corte. No entanto, o valor determinado é apenas cerca de 30 % da resistência dos materiais base. As amostras fracturaram na interface entre a liga TiAl e a zona de reacção.

Por fim, Wang *et al.* [52] também estudaram a possibilidade de unir uma liga γ -TiAl à liga de titânio (Ti-6 Al-4 V) a 800, 880 e 900 °C com uma pressão de 100 MPa durante 2 h. Para todas as temperaturas de processamento observou-se a formação de ligações sem defeitos. Para as temperaturas mais altas observou-se o crescimento de grão dos materiais base. As propriedades mecânicas foram avaliadas através do ensaio de flexão em três pontos. A ligação que apresentava melhores propriedades mecânicas foi a processada à temperatura de 880 °C.

Além das tentativas de ligar γ -TiAl a ligas Ti-6 Al-4 V, vários autores referem a possibilidade de as ligar a aços e a outros materiais.

Dogan *et al.* [53] publicaram um trabalho sobre a ligação de γ -TiAl (Ti-47 Al-4,5 (Cr, Mn, Nb, Si, B) % atômica) à liga Ti6242Si (Ti-6 Al-2 Mo-4 Zr-0,2 Sn-0,1 Si) a 825 a 950 °C, para uma pressão de 5 a 20 MPa durante 25 a 60 minutos. As ligações obtidas a baixas temperaturas apresentaram poros na zona de ligação. Com o aumento da temperatura e com a combinação de pressão e tempo de 10 MPa e 30 minutos, foi possível obter ligações sem defeitos. No entanto, o aumento de temperatura neste sistema não conduz sempre a uma melhoria da qualidade da zona de ligação uma vez que com a temperatura de processamento de 950 °C detectou-se elevada deformação da liga Ti6242Si. As propriedades mecânicas das ligações foram determinadas por ensaios de tracção em micro-provetes à temperatura ambiente, 500 e 700 °C. Estes ensaios revelaram que a fractura a 500 °C ocorre no γ -TiAl enquanto a 700 °C ocorre na liga Ti6242Si devido à deformação plástica excessiva desta liga. Uma vez que a fractura ocorre nos materiais base, pode-se concluir que a zona de ligação apresenta uma resistência maior do que estes materiais.

A ligação por difusão no estado sólido de ligas γ -TiAl a aço às temperaturas de 850-1100 °C, durante 1 a 60 minutos e com uma pressão de 5 a 40 MPa foi estudada por He *et al.* [54]. Os parâmetros óptimos para a ligação foram identificados como sendo 930 a 960 °C com 20 a 25 MPa durante 5 a 6 minutos. A resistência à tracção destas ligas variava de 170 a 185 MPa. Na zona de ligação foram identificados alguns compostos intermetálicos, nomeadamente Ti_3Al , FeAl e $FeAl_2$. A formação destes compostos provoca a fragilização da zona de ligação e justifica os baixos valores de resistência obtidos.

A combinação da deformação plástica seguida da ligação por difusão tem sido sugerida para o processamento de componentes de ligas γ -TiAl. A ligação por difusão assistida por conformação superplástica torna possível a produção de componentes bastante complexos. Este método, quando comparado com as técnicas convencionais, permite obter uma redução de custos e de peso dos componentes. No entanto, torna-se importante uma melhoria da funcionalidade deste processo na produção de componentes em γ -TiAl. O processo consiste basicamente em quatro etapas: aplicação de um agente especial nas zonas que vão ser ligadas, compactação das chapas, ligação por difusão e, por fim, conformação superplástica para obter a estrutura pretendida. A ordem das etapas de ligação por difusão e de conformação superplástica pode ser alterada dependendo da geometria final pretendida. A figura 22 ilustra o mecanismo envolvido quando aplicado a 3 chapas [1,2,55].

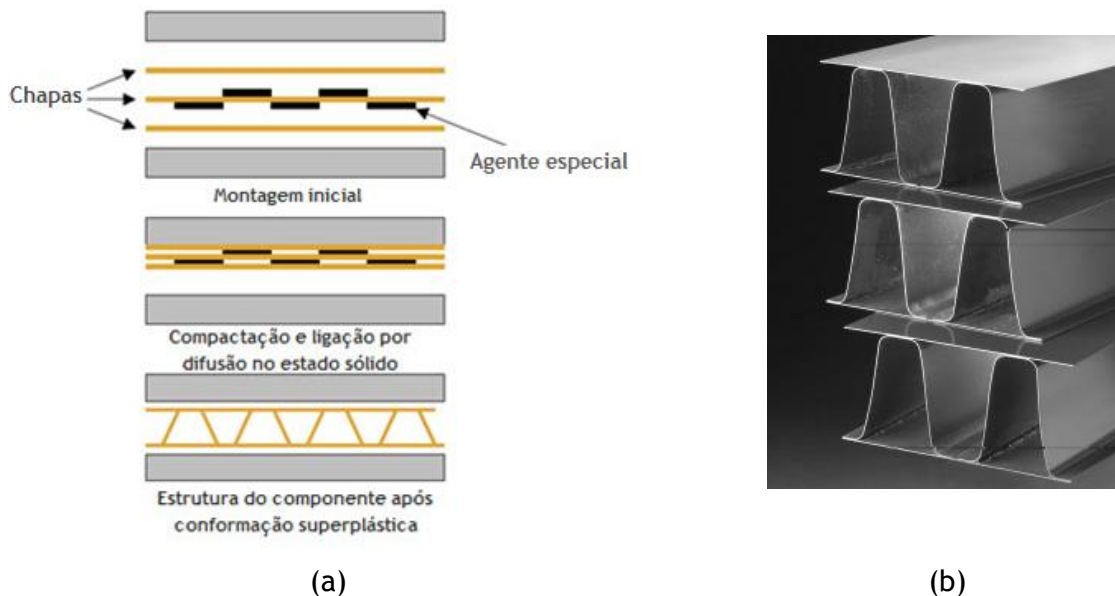


FIGURA 22- (a) Mecanismo da ligação por difusão assistida por conformação superplástica aplicada a 3 chapas e (b) um exemplo de uma estrutura obtida por este método [55].

Wu *et al.* [56] investigaram a ligação por difusão assistida por conformação superplástica nas ligas com a composição Ti- 46,5 Al, 2 Cr-1,5 Nb-1 V (% atômica). Foram obtidos componentes que apresentaram uma boa qualidade na ligação e com propriedades mecânicas apreciáveis; no entanto, foi necessária uma modificação da superfície inicial por laser e tratamentos térmicos pré ou pós ligação para obter estas propriedades.

Em resumo, apesar do esforço desenvolvido na tentativa de unir os intermetálicos γ -TiAl entre si e a outros materiais, e do sucesso obtido utilizando algumas 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 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.

2.5.6. APLICAÇÃO DE FOLHAS FINAS NA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl

Como foi descrito no sub-capítulo anterior é possível realizar com sucesso a ligação por difusão no estado sólido de ligas γ -TiAl entre si e a outros materiais. No entanto, é necessário utilizar parâmetros (temperatura, tempo e pressão) exigentes, o que torna o processo menos atractivo em termos económicos. A utilização de intercamadas permite

diminuir esses parâmetros de processamento. Alguns trabalhos defendem a utilização de diversas intercamadas na ligação por difusão no estado sólido das ligas γ TiAl.

Yan e Wallach [42] investigaram o uso de várias intercamadas (Ti, Cr, V, Mn e Nb) depositadas por pulverização catódica e com espessuras de 0,5 a 1,5 μm , para tentar obter ligações sãs a mais baixas temperaturas e pressões. Foi possível obter ligações sem defeitos com uma temperatura cerca de 100 °C mais baixa do que a temperatura necessária nas ligações sem essas intercamadas. No entanto, este processo apresenta uma grande desvantagem uma vez que é necessário realizar tratamentos térmicos após as ligações a temperaturas da ordem dos 1400 °C, para adquirir propriedades mecânicas semelhantes às dos materiais base.

Outro trabalho que refere a utilização de intercamadas nas ligações com ligas γ -TiAl é o de He *et al.* [57]. Os autores usaram uma intercamada com folhas de titânio, vanádio e cobre para unir TiAl a aço. As folhas de titânio e cobre tinham uma espessura de 30 μm e a folha central de vanádio apresentava 100 μm de espessura. As ligações foram processadas a temperaturas de 800 a 1100 °C, com uma pressão de 5 a 30 MPa e tempo de estágio entre 5 minutos e 1 h. A resistência máxima, 420 MPa, foi obtida para as juntas processadas a 1000 °C. Na interface TiAl/Ti formaram-se duas camadas, $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiAl}$ e uma solução sólida de Ti, que promoveram este aumento da resistência da ligação quando comparada com a da ligação sem intercamada [54]. À temperatura de 1100 °C o cobre funde o que leva ao desaparecimento de parte da intercamada. Estas ligações só foram ensaiadas à temperatura ambiente. A presença de uma camada espessa de cobre coloca reservas quanto à possibilidade de aplicação destas uniões a altas temperaturas.

Da análise dos trabalhos realizados conclui-se que a utilização destas intercamadas não introduz melhorias significativas na ligação por difusão no estado sólido porque está associada à necessidade de tratamentos térmicos após a ligação e/ou à presença de fases dúcteis pouco resistentes a altas temperaturas.

2.5.7. APLICAÇÃO DE FILMES FINOS MULTICAMADA NA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO DE LIGAS γ -TiAl

Nos últimos anos, novas estratégias de ligação foram desenvolvidas para superar as desvantagens apresentadas pelos processos já descritos, em particular a utilização de temperaturas e pressões elevadas durante tempos muito longos e, eventualmente, a necessidade de posteriores tratamentos térmicos.

A utilização nas ligações de multicamadas nanométricas tem sido reportada em alguns trabalhos, com o objectivo de diminuir os parâmetros da ligação por difusão tornando assim o processo mais atractivo para aplicação industrial. Estas camadas formam compostos intermetálicos por uma reacção exotérmica com elevada libertação de energia o que pode facilitar o processo e diminuir a temperatura de ligação [58]. A ignição desta reacção pode ocorrer por explosão térmica ou por síntese de elevada temperatura autopropagável. No primeiro modo as multicamadas são aquecidas num forno enquanto no segundo existe uma aplicação local (numa das extremidades das multicamadas) de energia que pode ser com um laser ou por uma descarga eléctrica. Estas reacções podem tornar-se autopropagáveis se a difusão atómica e a libertação de energia forem suficientemente rápidas. As reacções exotérmicas foram reportadas para vários sistemas de multicamadas, como Al/Ni [59-62], Nb/Al [63,64], Al/Ti [65] e Cu/Al [66]. No entanto, os sistemas de multicamadas que contêm alumínio são aqueles que apresentam maior libertação de calor e maiores velocidades de propagação.

Alguns trabalhos utilizam filmes de multicamadas nanométricas constituídas pelos elementos presentes no substrato. A elevada difusividade destas multicamadas nanométricas é utilizada para superar as dificuldades em ligar os aluminetos de titânio sem introduzir descontinuidades químicas e estruturais na interface [67-70].

Duarte *et al.* [67] estudaram a influência da utilização de camadas nanométricas alternadas de alumínio e titânio na ligação por difusão no estado sólido de ligas γ -TiAl. Neste trabalho foram depositadas por pulverização catódica camadas alternadas de Ti e Al, figura 23, sendo a primeira e a última camada de Ti, num substrato com a composição Ti-45 Al-2 Cr-2 Nb % at.

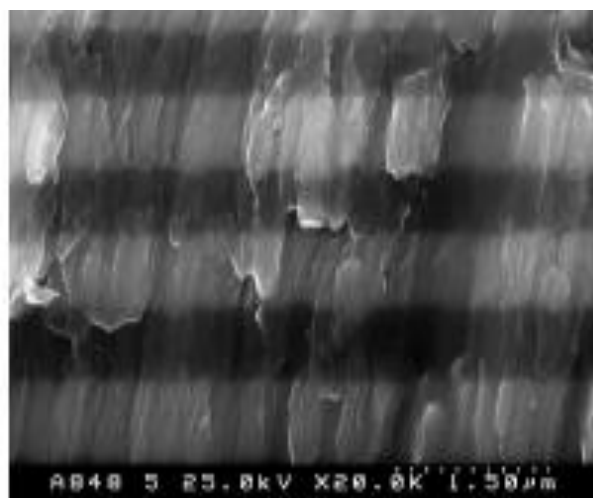


FIGURA 23- Imagem de MEV das multicamadas Ti/Al produzidas por pulverização catódica [67].

A espessura total dos filmes depositados foi de 2-2,5 μm , com 4 nm de período (o período corresponde à espessura de uma camada de Al e uma camada de Ti) e com uma composição química próxima de 48-50 Al % at. As ligações foram efectuadas de 600 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com 1 h de estágio e 50 MPa de pressão. Apenas as ligações processadas a 1000 $^{\circ}\text{C}$ não apresentavam defeitos nem falta de ligação apesar de a 600 $^{\circ}\text{C}$ já existirem zonas aparentemente bem ligadas, ver figura 24. Foi observada porosidade no centro da zona ligada para quase todas as temperaturas utilizadas, excepto para a temperatura mais elevada, devido a uma deficiência no contacto das superfícies a ligar. Para superar esta dificuldade, os autores sugerem a utilização de uma camada inicial e final de Ti mais espessa. No entanto, mesmo a utilização desta camada espessa (50 nm) só assegura uma ligação de boa qualidade para temperaturas de 900 $^{\circ}\text{C}$. A análise de EDS realizada nas ligações processadas a 1000 $^{\circ}\text{C}$ detecta a presença de elementos como o Cr e Nb (provenientes do substrato) no centro da zona ligada, o que confirma a intensa difusão que ocorre a esta temperatura.

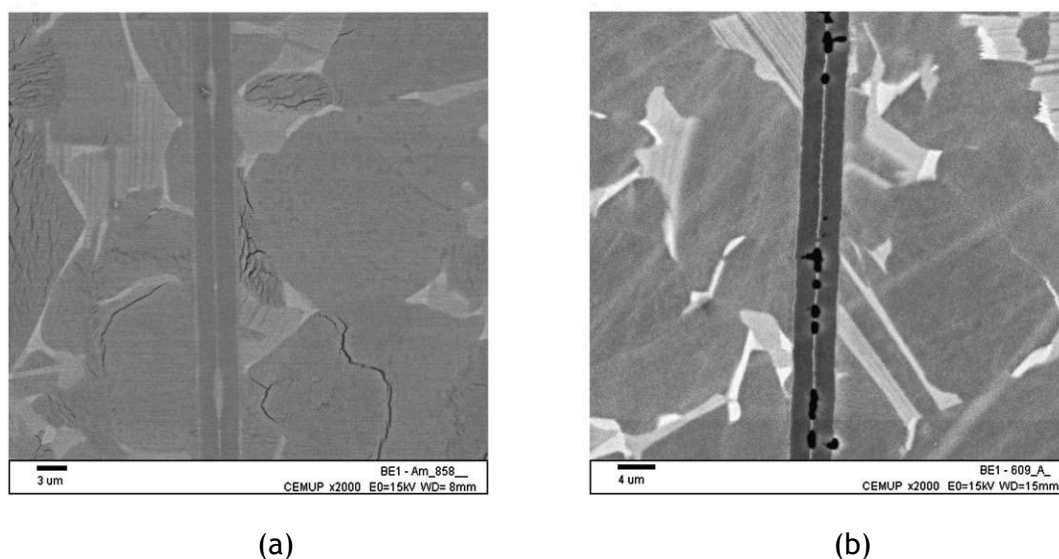


FIGURA 24- *Imagens de MEV das amostras ligadas com multicamadas de Ti/Al com 4 nm de período processadas a 600 $^{\circ}\text{C}$ para uma pressão de 50 MPa durante 1 hora: (a) zona bem ligada e (b) zona que apresenta poros na linha de ligação [67].*

Ustinov *et al.* [68] também estudaram a influência da utilização de nanocamadas de Ti e Al depositadas por feixe de electrões na ligação de γ -TiAl. Na figura 25(a) está representada uma imagem de MET das nanocamadas de Ti e Al. As experiências foram realizadas na gama de temperaturas 900-1200 $^{\circ}\text{C}$, com tempos de 5 a 25 minutos e pressões de 10 a 70 MPa. Os autores observaram que com a utilização destas nanocamadas

é possível obter uma boa qualidade de ligação, ou seja, sem poros nem fissuras, a 1200 °C para uma pressão de 10 MPa durante 20 minutos, ver figura 25(b).

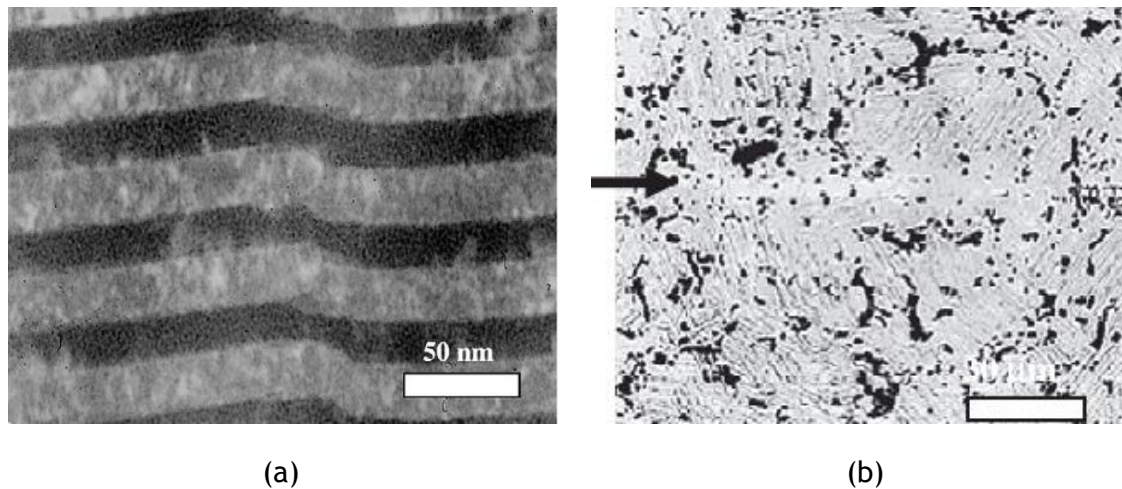


FIGURA 25- (a) Imagem de MET em secção transversal das multicamadas de Ti/Al. (b) Imagem de MEV da microestrutura da amostra ligada com as multicamadas de Ti/Al [68].

A utilização das multicamadas nanométricas tem, como já referido, o duplo objectivo de permitir que a ligação ocorra a temperaturas mais baixas do que quando se utilizam outros processos de união e a obtenção de ligações com a mesma composição do material base. No entanto, com a utilização de camadas nanométricas de Ti/Al, a melhoria das condições de ligação não é muito significativa. Por esta razão surgiu o interesse em utilizar filmes finos multicamada mais reactivos na ligação de TiAl.

Cao *et al.* [71] desenvolveram o estudo da ligação de TiAl com camadas reactivas submicrométricas de Ni/Al. As multicamadas utilizadas foram produzidas por pulverização catódica com um período de 1 μm , com uma espessura total de 20 a 30 μm . A gama de temperaturas utilizadas foi de 700 a 900 °C, durante 10 minutos e pressões de 35 a 55 MPa. A qualidade das ligações foi analisada através de ensaios de corte. Os autores observaram a ausência de defeitos apenas para as ligações processadas à temperatura mais elevada. Alguns compostos complexos de Ni-Al-Ti formaram-se entre as multicamadas e o substrato, tais como $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$, AlNi_2Ti , Al_2NiTi e AlNiTi . A análise da fractura, após os ensaios de corte, mostrou que esta ocorre entre o substrato e a fase Al_2NiTi . Por esta razão foi concluído que a formação do Al_2NiTi na interface é crítica. No entanto, a aplicação de multicamadas reactivas de Ni/Al na ligação de γ -TiAl é realizada com sucesso e com temperaturas e tempos inferiores do que quando são utilizadas multicamadas nanométricas

de Ti/Al. A pressão utilizada ainda é muito elevada e a resistência ao corte é muito inferior à do material base.

O objectivo deste trabalho de investigação consiste na utilização de filmes reactivos de multicamadas de níquel e alumínio na ligação no estado sólido das ligas γ -TiAl. Estas multicamadas nanométricas são utilizadas para que o calor libertado durante a sua reacção exotérmica, combinado com a alta difusividade, permita a ligação em condições (temperatura, tempo e pressão) menos exigentes que as referidas na literatura e apresentadas no decorrer desta revisão bibliográfica.

Neste trabalho será também investigada a utilização da energia libertada na reacção para fundir localmente ligas de brasagem e unir materiais a baixa temperatura.

MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O objectivo deste trabalho é a utilização de filmes finos multicamada na ligação de compostos intermetálicos entre si e a outros materiais. Neste capítulo serão descritos os materiais e as técnicas e condições experimentais utilizadas, quer no processo de produção e caracterização microestrutural dos filmes, quer no processamento e caracterização microestrutural e mecânica das ligações.

3.1. MATERIAIS BASE

Neste trabalho foram utilizadas três ligas baseadas no composto intermetálico γ -TiAl e uma superliga à base de níquel, designada por Inconel 718. As composições químicas destas ligas estão apresentadas na tabela III.

TABELA III- Composição química das ligas de TiAl e do Inconel.

Composição Química (% atómica)									
	Al	Ti	Ni	Nb	Cr	Fe	Mo	B	C
TiAl-1	48,8	45,0	0,8	3,2	2,1	—	—	—	—
TiAl-2	51,4	48,6	—	—	—	—	—	—	—
TiAl-3	45,0	49,6	—	5,0	—	—	—	0,2	0,2
Inconel 718	2,2	1,5	53,0	3,5	19,5	18,3	2,0	—	—

Para evidenciar a microestrutura de cada uma destas ligas, as amostras foram sujeitas a uma preparação metalográfica realizada 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 6 e 1 μm e, finalmente, com suspensão de

sílica coloidal de 0,25 μm . Para a observação em microscopia óptica (MO) as amostras de TiAl foram atacadas com o reagente *Kroll* modificado (4 % HNO_3 , 6 % HF , 23 % H_2O_2 e 67 % H_2O , em % volúmica) e o Inconel através de um ataque electrolítico com ácido oxálico a 6 % durante 30 segundos com uma corrente de 6V.

As microestruturas das ligas, observadas em microscópio electrónico de varrimento (MEV), estão apresentadas na figura 26.

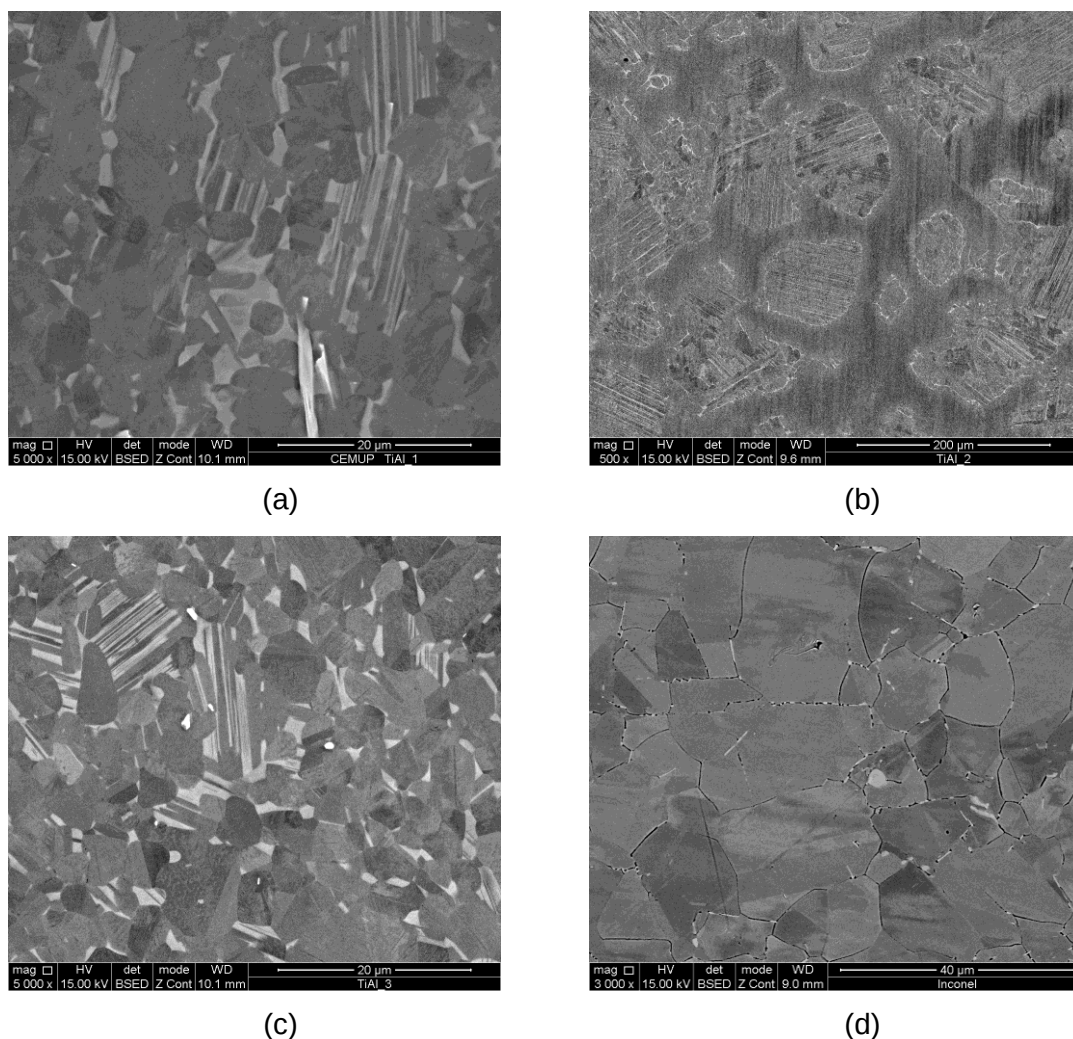


FIGURA 26- Imagens de MEV das microestruturas dos materiais utilizados: (a) liga TiAl-1; (b) liga TiAl-2; (c) liga TiAl-3; (d) Inconel.

A liga TiAl-1, fornecida pela *Crucible Research*, foi elaborada a partir de pós elementares obtidos por atomização em gás inerte e apresenta uma microestrutura duplex que consiste numa mistura de grãos de γ -TiAl e grãos lamelares das fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al, ver figura 26(a). Por sua vez, a liga TiAl-2 foi produzida através de fusão por arco. A microestrutura desta liga revela a presença de dendrites e zonas interdendríticas, como mostra a figura 26(b). A liga TiAl-3, denominada por TNB v5, pertence ao grupo das ligas

de nova geração proveniente da GKSS. Esta liga foi produzida por refusão a arco sob vácuo e apresenta uma microestrutura duplex, figura 26(c). Por fim, foi utilizada a Inconel 718 que apresenta uma microestrutura constituída por grãos equiaxiais, com um tamanho médio de grão de aproximadamente 15 μm , e precipitados concentrados nas fronteiras de grão, figura 26(d).

Em algumas experiências, foi utilizada a liga de brasagem TiNi 67, Ti-33Ni (% ponderal), obtida por *cladding* e laminagem. Esta liga é constituída por uma folha de níquel, com cerca de 12 μm de espessura entre duas folhas de titânio com cerca de 19 μm cada, com uma espessura total de cerca de 50 μm , ver figura 27. Foram também utilizadas folhas finas de níquel e titânio com 1 e 5 μm de espessura, respectivamente.

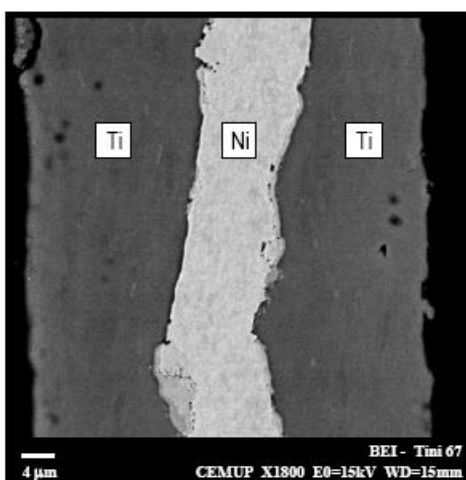


FIGURA 27- Imagem de MEV da microestrutura da liga TiNi 67.

3.2. PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS MULTICAMADA

A produção dos filmes finos multicamada Ni/Al foi feita por pulverização catódica. Seguidamente, serão apresentados os princípios básicos desta técnica assim como os equipamentos e condições de deposição utilizados neste trabalho.

3.2.1. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Existem diversas técnicas para produzir filmes finos. Estas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos: deposição física em fase vapor (PVD) e deposição química em fase vapor (CVD). A pulverização catódica é uma das técnicas que está inserida no grupo dos processos de PVD. Os processos de PVD podem dividir-se em três fases principais [72,73]:

- a passagem do material a depositar para o estado gasoso;

- o transporte desse material através de uma atmosfera rarefeita;
- a condensação do vapor no substrato com formação de um filme.

A pulverização catódica é um dos métodos mais utilizados na produção de filmes finos uma vez que é uma técnica versátil e permite uma fácil alteração e normalização dos parâmetros de deposição. Esta técnica pode ser definida como sendo um processo que ocorre quando são ejetados átomos e moléculas de uma superfície, como resultado do impacto de partículas de alta energia, que se depositam nas superfícies circundantes, ver figura 28 [74-76].

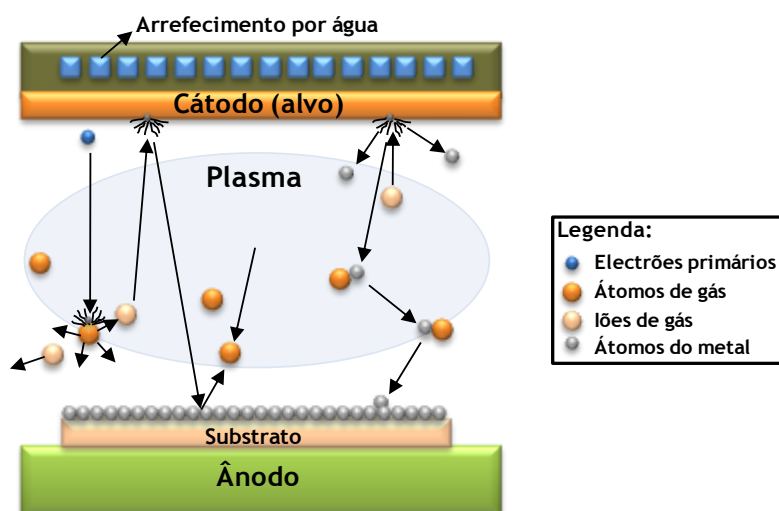


FIGURA 28- Esquema ilustrativo dos processos envolvidos na deposição por pulverização catódica (adaptado de [74-76]).

Este processo ocorre quando, numa atmosfera rarefeita, se aplica uma diferença de potencial, de algumas centenas de volt, entre um cátodo (alvo) e um ânodo (substrato) o que leva a uma descarga eléctrica luminosa entre eles. Esta descarga ioniza os átomos de gás inerte e forma o plasma; os íões do gás são acelerados para o cátodo e os electrões primários para o ânodo, por acção do campo eléctrico induzido. Os íões positivos chocam com o cátodo (alvo) e provocam a ejeccção de átomos do alvo em todas as direcções, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem [74-76].

O gás utilizado é, na grande maioria dos casos, o árgon por ser um gás inerte e não permitir a formação de compostos entre os íões do gás e o material do alvo, por possuir massa atómica suficiente para garantir um coeficiente de pulverização adequado para a maioria dos elementos químicos, e também por apresentar um baixo custo e elevada disponibilidade no mercado, com elevada pureza [74-76].

Existem três factores principais que afectam o rendimento da pulverização: a tensão aplicada (que cria o campo eléctrico e acelera os iões, determinando a energia disponível para os choques ionizantes); a distância entre o ânodo e o cátodo (que deve ser grande quando comparada com o livre percurso médio dos electrões para evitar que a maior parte da sua energia seja dissipada no ânodo em vez de ser usada para ionização); e a pressão do gás (que determina o livre percurso médio dos electrões e dos átomos) [74-76].

São muitas as variantes da pulverização catódica. Na figura 29 apresenta-se um esquema indicativo destas variantes:

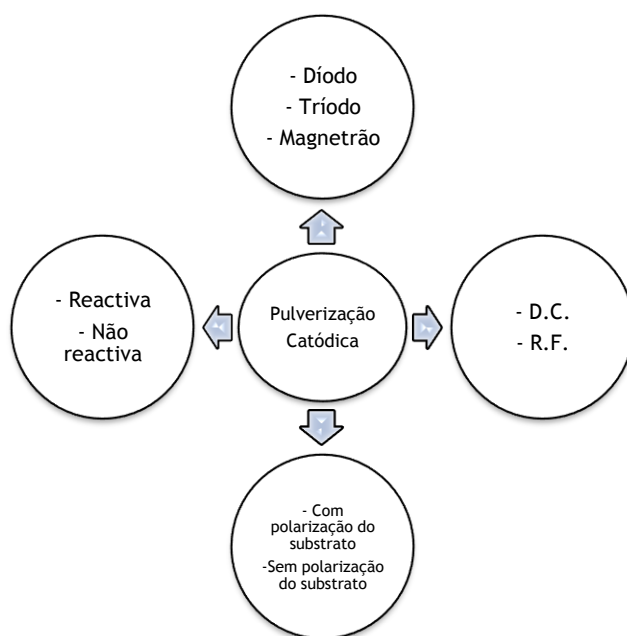


FIGURA 29- Esquema indicativo das variantes da pulverização catódica (adaptado de [74-76]).

A variante mais comum é a que utiliza corrente contínua em modo magnetão, com a possibilidade de trabalhar numa atmosfera reactiva ou não reactiva. O modo magnetão consiste na aplicação de um campo magnético ao eléctrodo que contém o alvo, obrigando os electrões secundários a permanecerem na vizinhança do alvo e a percorrerem as linhas de campo numa trajectória helicoidal. Com a utilização deste sistema a densidade do plasma aumenta, é possível evitar a neutralização dos iões incidentes no alvo provocada pelos electrões, e a probabilidade de ionização e colisão dos electrões com os átomos é aumentada. Na figura 30 está representado um esquema do modo magnetão [74-76].

A utilização da pulverização catódica magnetão permite superar algumas limitações observadas no processo de pulverização catódica tais como baixas taxas de deposição, baixas eficiências de ionização do plasma e efeitos de aquecimento do substrato [74-76].

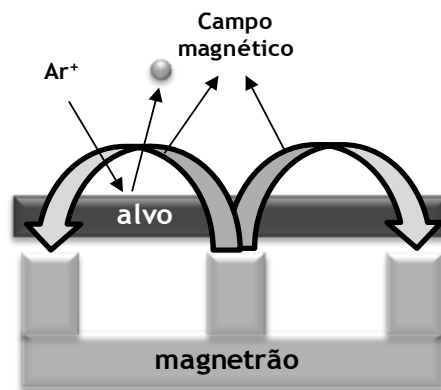


FIGURA 30- Esquema do modo magnetron. Este sistema consiste na formação de um campo magnético à superfície do alvo de modo a intensificar o plasma bem como a reter electrões secundários que estejam nessa zona (adaptado de [74-76]).

3.2.2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

Os filmes finos multicamada de Ni/Al foram produzidos por pulverização catódica utilizando dois alvos, um de níquel e outro de alumínio, e foram depositados em substratos das 3 ligas de TiAl utilizadas neste trabalho assim como do Inconel 718. A pulverização catódica foi efectuada em corrente contínua e em modo magnetron num equipamento da empresa Hartec, ver figura 31. Este equipamento consiste numa câmara de deposição, num canhão de iões e num sistema de vácuo que permite evacuar a câmara de deposição até pressões da ordem dos 10^{-4} Pa.

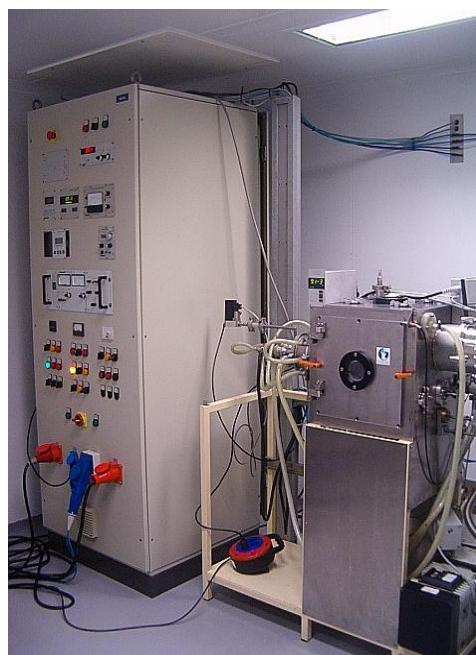


FIGURA 31- Equipamento de pulverização catódica.

Uma das superfícies de cada substrato foi polida com lixas de carboneto de silício com granulometrias de 180 até 1200 mesh e, posteriormente, com suspensão de pó de diamante de 3 e 1 μm . Após o polimento, as amostras foram limpas em ultra-sons, em 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. Os substratos são montados num porta-substratos de cobre, para dissipar o calor, que pode ser colocado a rodar.

Na tabela IV são apresentadas as condições de deposição. Antes de iniciar a deposição, foi realizada uma limpeza dos substratos, usando o canhão de iões com uma pressão de $1,5 \times 10^{-1}$ Pa. Esta operação de limpeza engloba duas etapas: aquecimento e decapagem. A etapa de aquecimento consistiu em alterar a tensão de polarização desde 0 até 70 V com uma taxa de 10 V/minuto; ao atingir esse valor de polarização, manteve-se a tensão durante 3 minutos fazendo com que o total de tempo desta etapa fosse de 10 minutos. Após esse tempo, reduziu-se a polarização para 40 V. Em seguida iniciou-se a etapa de decapagem que consistiu em realizar um estágio inicial com esta polarização e incrementar os valores de tensão de 10 V até à polarização a 70 V; para cada polarização é realizado um estágio, um estágio inicial de 15 segundos, depois dois estágios de 30 segundos, e um estágio final durante 3 minutos aos 70 V. O tempo total de decapagem foi de 5 minutos. Antes de realizar a deposição realizou-se um intervalo de 10 minutos. De seguida, introduziu-se o árgon, até perfazer uma pressão de 3×10^{-1} Pa. A deposição teve início após aplicar potência aos cátodos. Durante todo este processo os substratos são colocados a rodar com uma velocidade de rotação escolhida de acordo com a espessura de cada camada a depositar. Os filmes são caracterizados pela espessura de bicamada (uma camada de alumínio e uma camada de níquel) que é normalmente designada como período (Λ). O substrato foi polarizado a 40 V, as distâncias dos alvos de alumínio e níquel ao substrato foram ajustados a 65 e 85 mm e as potências dos alvos foram de 1000 e 750 W, respectivamente. Com estas condições de trabalho, distâncias e potências dos alvos, pretendeu-se produzir um filme com composição equiatômica, a que corresponde uma razão de 2 para 3 (Ni para Al). O tempo de deposição varia em função da espessura do filme pretendida. Após vários ensaios iniciais, optou-se por tempos de 20 minutos uma vez que com tempos maiores ocorreu alguma reacção entre as camadas.

Os filmes finos multicamada reactivos de Ni/Al foram produzidos com períodos de 5, 14 e 30 nm e com espessuras totais de filme de 2 a 3,5 μm . Os filmes começavam com uma camada de Al e terminavam com uma camada mais espessa de Ni com 50 nm de espessura. Na figura 32 pode-se observar um esquema ilustrativo destes filmes multicamada reactivos.

TABELA IV- Condições de deposição utilizadas na produção dos filmes finos multicamada.

Condições	
Limpeza dos substratos	sim
Pressão de deposição (Pa)	$3-4 \times 10^{-1}$
Velocidades de rotação dos substratos	1 - 4 rpm ($\Lambda=30$ nm) 2 - 9 rpm ($\Lambda=14$ nm) 5 - 23 rpm ($\Lambda=5$ nm)
Tempo de deposição (minutos)	20-25
Polarização do substrato (V)	-40
Potência do alvo de Al (W)	≈ 1000
Potência do alvo de Ni (W)	≈ 750
Distância do alvo de Al ao substrato (mm)	65
Distância do alvo de Ni ao substrato (mm)	85

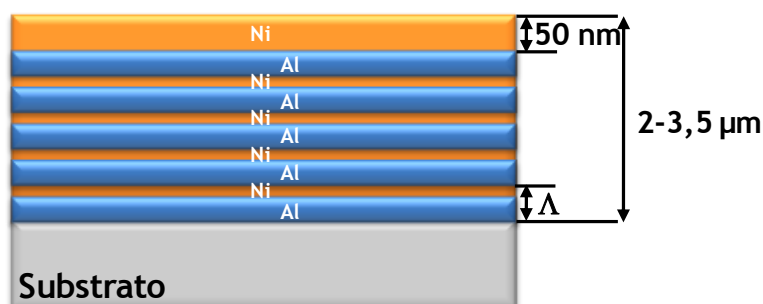


FIGURA 32- Esquema ilustrativo dos filmes finos multicamada de Ni/Al.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS MULTICAMADA

A caracterização das multicamadas de Ni/Al foi realizada recorrendo a variadas técnicas. A composição química foi determinada através da microsonda electrónica (EPMA). A caracterização microestrutural foi realizada recorrendo às técnicas de microscopia electrónica de varrimento (MEV), microscopia electrónica de transmissão (MET), microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e microscopia electrónica de varrimento à transmissão (STEM). Para o estudo da reacção exotérmica que

ocorre nestes tipos de filmes foram realizadas análises térmicas e, seguidamente, recorreu-se à difracção de raios-X (DRX) para identificar os produtos dessa reacção. A evolução da microestrutura com a temperatura foi observada por MEV e MET.

Em seguida, será feita uma breve descrição dos princípios de funcionamento das técnicas e dos equipamentos utilizados neste trabalho.

3.3.1. MICROSSONDA ELECTRÓNICA (EPMA)

O princípio básico do processo de análise por microsonda electrónica (EPMA) consiste em fazer incidir um feixe de electrões numa amostra provocando a emissão de vários tipos de sinais por parte dos elementos que a constituem. A análise química quantitativa e qualitativa dos elementos obtém-se através da análise dos espectros dos raios-X emitidos [77].

A análise qualitativa consiste na identificação dos elementos através da posição dos picos correspondentes às diferentes transições electrónicas dos elementos de interesse. Já a análise quantitativa baseia-se na avaliação da intensidade dos picos dos elementos presentes na amostra e sua comparação com amostras padrão de composição química conhecida [77].

A radiação emitida pode ser analisada através de espectrómetros do tipo WDS (espectrómetros de dispersão de comprimento de onda) ou EDS (espectrómetros de dispersão de energia). A resolução de um EDS é geralmente mais baixa do que a do WDS a não ser que o detector se encontre a apenas alguns centímetros da amostra e, por isso, a identificação dos elementos não é tão óbvia; o WDS, apesar de mais lento, possui maior resolução, o que é fundamental quando as concentrações dos elementos são baixas ou quando existem sobreposições de picos de raios-X [77].

A avaliação quantitativa dos elementos químicos dos filmes finos após deposição foi obtida recorrendo a uma microsonda existente no CEMUC³, em Coimbra, da marca Cameca, modelo SX-50. Este equipamento possui dois espectrómetros WDS inclinados (Sp1 e Sp2), que consistem num cristal monocromador e um detector de raios-X (Figura 33).

³ CEMUC - Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.



FIGURA 33- *Microsonda electrónica utilizada para determinar a composição química dos filmes após a deposição.*

3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)

O princípio de funcionamento do microscópio electrónico de varrimento (MEV) consiste no varrimento da superfície da amostra por um feixe de electrões focado. Este feixe gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como, composição química, morfologia dos constituintes e topografia da superfície. Na figura 34 podem-se observar os diferentes sinais emitidos quando um feixe incide na superfície de uma amostra. Os sinais de maior interesse nesta técnica são [77]:

- electrões secundários (ES): electrões de baixa energia (<50 eV) emitidos da superfície da amostra. Têm origem nos processos de interacção inelástica dos electrões primários e retrodifundidos com os electrões de menor energia de ligação da amostra.

- electrões retrodifundidos (ER): electrões emergentes da superfície da amostra com energia elevada, próxima da energia dos electrões primários. Resultam de interacções elásticas ou com perdas reduzidas de energia. A intensidade deste sinal depende do número atómico médio do material. O contraste de número atómico fornece a informação sobre a composição química. A possibilidade de analisar os padrões de difracção dos electrões retrodifundidos, técnica designada por EBSD, permite identificar compostos e determinar a orientação cristalográfica dos grãos (esta técnica será descrita com mais pormenor no ponto 3.5.2).

- raios-X: permitem a análise elementar e a realização de imagens identificando a distribuição dos elementos presentes na amostra. Esta análise é realizada por dispersão de energia dos raios-X emitidos, EDS, nos microscópios utilizados [77].

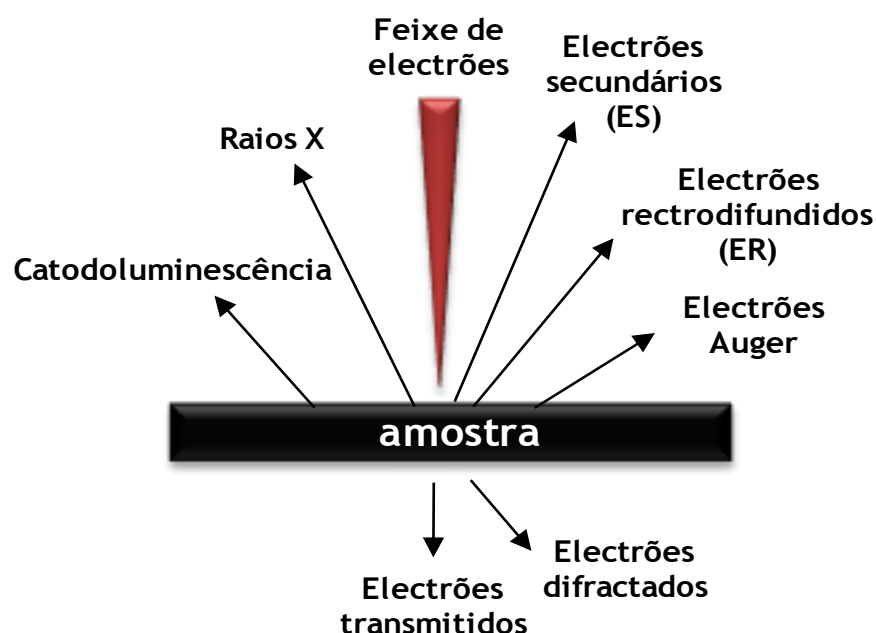


FIGURA 34- Esquema ilustrativo dos vários tipos de sinais emitidos quando um feixe de electrões incide sobre a superfície de uma amostra.

O diâmetro do feixe de electrões incidente e o volume de interacção e de emissão (que depende da tensão do feixe incidente e do material analisado) para os diferentes sinais determinam a resolução máxima possível.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um microscópio electrónico de varrimento ambiental (FEI Quanta 400FEG / EDAX Genesis X4M), de alta resolução (Schottky), com microanálise por raios-X e análise de padrões de difracção de electrões retrodifundidos e está apresentado na figura 35. O diâmetro mínimo do feixe incidente é de 1,2 nm e foi utilizada uma tensão de 15 keV no decorrer deste trabalho.

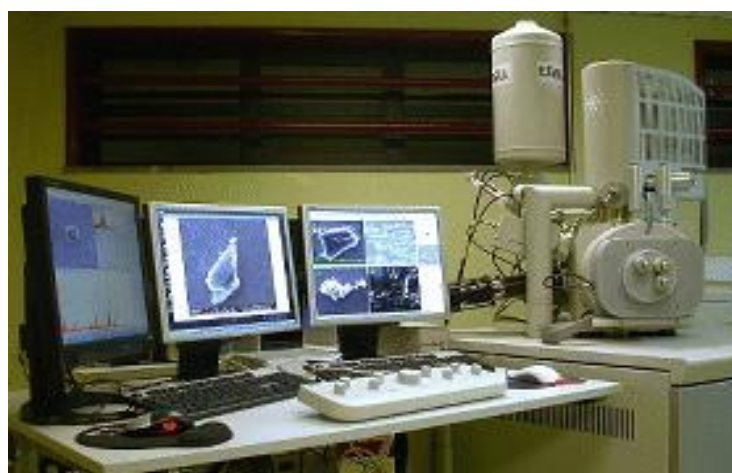


FIGURA 35- MEV utilizado na caracterização microestrutural.

Os filmes multicamada de Ni/Al foram observados em secção transversal após deposição. Para tal foi necessário proceder a uma montagem especial do filme entre duas peças rectangulares de alumínio, ver figura 36. O filme destacado foi colocado sobre fita de carbono numa das peças rectangulares de modo a garantir que uma parte do filme ficava saliente relativamente ao limite da peça. As duas peças de alumínio foram sobrepostas e fixadas com a ajuda de dois parafusos. Antes da observação, realizou-se a fractura do filme com a ajuda de uma lâmina.

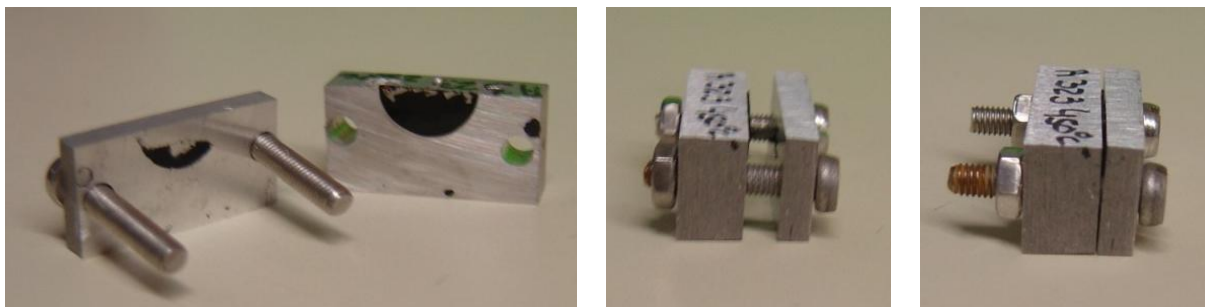


FIGURA 36- *Montagem utilizada para a observação da superfície de fractura dos filmes em secção transversal.*

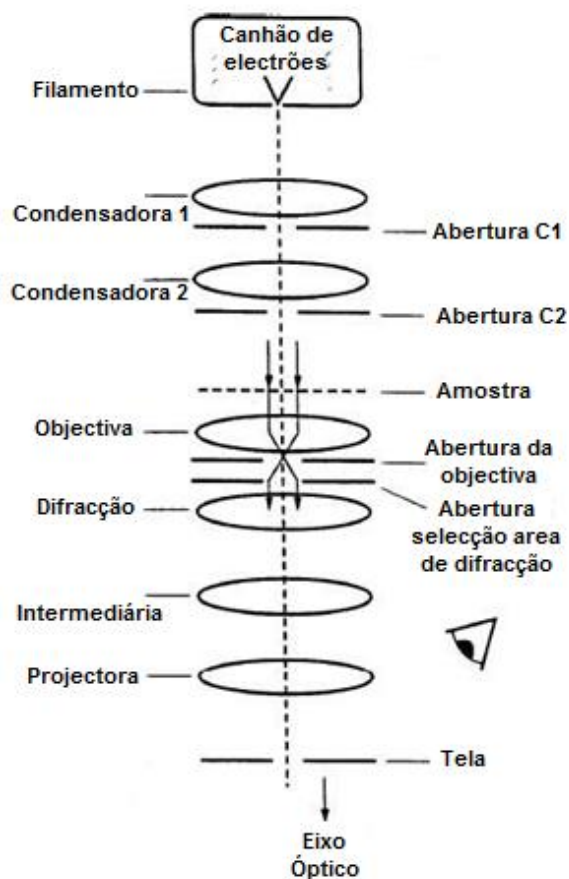
3.3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

O funcionamento da microscopia electrónica de transmissão (MET) baseia-se na transformação da intensidade electrónica em intensidade luminosa quando um feixe de electrões irradia uma amostra fina. Este tipo de microscópio usa um conjunto de lentes magnéticas que focam e aceleram o feixe de electrões [77-80].

Na figura 37 pode-se observar um microscópio electrónico de transmissão e o diagrama que mostra a posição dos seus principais componentes. O feixe de electrões é produzido e acelerado num canhão de electrões, sofrendo uma primeira focalização à saída deste. Posteriormente, o feixe passa por duas lentes magnéticas, condensadora 1 e condensadora 2, que são ajustadas para iluminar a amostra. A coerência, intensidade e paralelismo do feixe são controlados pelo diafragma destas lentes. A este primeiro conjunto, que conduz os electrões do canhão até a amostra, dá-se o nome de sistema de iluminação. A formação da imagem na tela é conseguida através de um conjunto de objectivas magnéticas que captura o feixe que atravessou a amostra [77-80].



(a)



(b)

FIGURA 37- Microscópio electrónico de transmissão (a) e esquema ilustrativo (b) dos principais componentes do microscópio [80].

Os electrões são um tipo de radiação ionizante, isto é, a radiação consegue remover os electrões fortemente ligados das camadas mais interiores, superando o campo atractivo do núcleo. A vantagem desta radiação é que gera uma vasta gama de sinais secundários provenientes da amostra. Geralmente estes microscópios possuem equipamentos para detectar alguns destes sinais secundários que permitem o estudo da composição química e da cristalografia. Alguns desses sinais podem ser determinados através de técnicas como, por exemplo, o EDS para a análise da composição química e o EELS (espectrómetro de perda de energia de electrões) para determinar os elementos químicos através da energia perdida. Através deste equipamento, e recorrendo a lentes de difracção e respectivo diafragma, também é possível observar o padrão de difracção electrónico. Todo o instrumento opera em alto vácuo, aproximadamente 10^{-5} Pa [77-80].

As lentes controlam todas as funções operacionais básicas do instrumento. O conjunto de lentes localizadas antes da amostra tem por função iluminá-la e o conjunto de lentes posterior à amostra tem a função de capturar e ampliar a imagem. As lentes magnéticas apresentam alguns defeitos sendo os principais a aberração esférica, aberração cromática e astigmatismo. Por esta razão o MET necessita de ser alinhado antes da observação da amostra [77-80].

Para se poder retirar a informação de uma determinada amostra com MET, esta tem que ser transparente ao feixe de electrões.

A grande vantagem de um MET em relação a outras técnicas é a possibilidade de obter informação cristalográfica com uma resolução em escala nanométrica. Para obter estas imagens é necessário seleccionar apenas os electrões que atravessam a amostra numa região escolhida. Da mesma forma que se pode colocar uma abertura no plano da lente objectiva para se obter padrões de difracção de uma área seleccionada, há também a possibilidade de colocar uma abertura no plano focal e seleccionar apenas um feixe e assim obter as imagens da difracção seleccionada. Essas imagens podem ser imagens de campo claro se o feixe seleccionado for o transmitido (feixe central) e imagens de campo escuro se o feixe seleccionado for um difractado. Quando mais de dois feixes são seleccionados, as amostras são observadas em microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM). O contraste nas imagens de alta resolução é obtido através das diferenças de fase entre o feixe transmitido e os difractados. Estas imagens apresentam informações, se forem obtidas em óptimas condições de orientação e focagem, sobre as características estruturais dos materiais como, por exemplo, a distância interplanar, orientação e distribuição de franjas de rede, tamanhos e diâmetros. Nestas imagens podem ser distinguidas áreas escuras, que correspondem às regiões de alta densidade atómica das áreas claras, de baixa densidade atómica.

Para se obter todas as informações de uma imagem de HRTEM devem ser utilizados programas de análise de imagem. A transformada de Fourier (FFT) é uma das técnicas mais usadas no tratamento de imagens de HRTEM que permite obter o espectro de frequência, que está relacionado com a informação sobre a estrutura cristalina, e assim obter o padrão de difracção da amostra. Isto é possível uma vez que esta técnica permite transformar a rede real em rede recíproca. A rede recíproca é uma rede que deriva das redes de Bravais. Quando um feixe de electrões incide sobre um cristal, este será difractado em diversas direcções de acordo com a Lei de Bragg. Cada conjunto de planos gerará um ponto que corresponde à posição geométrica daquele conjunto de planos no cristal. O conjunto de

pontos, para cada conjunto de planos, resultará numa nova rede denominada de rede recíproca.

A microscopia electrónica de varrimento à transmissão (STEM) é uma técnica que permite obter imagens em MET com informação da superfície; o contraste da amostra é superior às imagens de MET. As imagens de STEM são obtidas através do varrimento sobre a amostra de um feixe com elevada intensidade. Para tal é necessário obter um tamanho de feixe muito pequeno. A grande vantagem das imagens obtidas neste modo comparativamente às imagens de MET está relacionada com o facto de que não são utilizadas lentes para formar a imagem e como tal a resolução é melhor.

A caracterização microestrutural das multicamadas de Ni/Al em secção longitudinal e transversal foi realizada através de diferentes microscópios, nomeadamente JEOL JEM-2010F, JEOL JEM-3000F, Philips CM20 e FEI Tecnai 20.

Para a observação da secção longitudinal foi necessário cortar o filme de multicamadas com uma forma aproximadamente circular com um diâmetro de 3 mm. Em seguida, colocou-se o filme numa grelha constituída por duas partes com um furo central. O suporte oferecido pela grelha foi essencial para as etapas seguintes uma vez que, devido a fragilidade apresentada pelos filmes, a obtenção de amostras com uma forma circular perfeita foi impossível. Para a redução da espessura da amostra (para valores inferiores a 50 nm) recorreram-se a duas técnicas: polimento electrolítico e desbaste iónico. O polimento electrolítico foi realizado com uma solução de 3 % em volume de ácido perclórico em 2-butoxy-etanol utilizando uma tensão de 2-6 V durante 4 minutos. O equipamento utilizado está representado na figura 38(a). O desbaste iónico consiste no bombardeamento da amostra com um energético feixe de iões de árgon que pulveriza (desbasta) o material até à espessura desejada. O desbaste iónico foi realizado num equipamento de polimento com um feixe de iões preciso (PIPS da Gatan), ver figura 38(b). As condições escolhidas foram uma tensão de aceleração de 4 keV, com uma rotação de 5 rpm e um ângulo de incidência de 5°.

A preparação das secções transversais dos filmes finos multicamada é bastante mais complexa e por isso foi necessário recorrer à técnica de feixe focalizado de iões (FIB). No próximo subcapítulo esta técnica vai ser resumidamente descrita assim como as condições específicas necessárias para a preparação deste tipo de amostras.



(a)



(b)

FIGURA 38- Equipamentos utilizados na preparação dos filmes de Ni/Al para observação em MET: (a) polimento electrolítico e (b) PIPS.

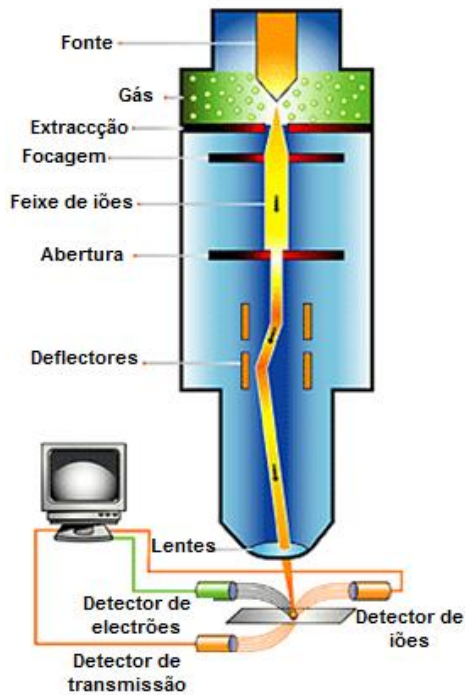
3.3.2.2.1. FEIXE FOCALIZADO DE IÕES

O feixe focalizado de iões, conhecido também como FIB, é um instrumento científico muito semelhante a um MEV. Enquanto o MEV usa um feixe focalizado de electrões, o FIB usa preferivelmente um feixe focalizado de iões de gálio. Este equipamento pode estar associado a um MEV que permite a visualização das diferentes operações [78].

Neste sistema, o gálio é aquecido em contacto com uma agulha de tungsténio para provocar a ionização e à emissão dos átomos de gálio por acção do campo eléctrico aplicado. Estes iões são acelerados a uma energia de 10-40 keV, e focalizados na amostra por lentes electrostáticas, ver figura 39. Quando os iões de alta energia do gálio atingem a amostra ejectam átomos da superfície, o que promove o corte da mesma. Por isso, e ao contrário do microscópio electrónico de varrimento, o FIB é uma técnica destrutiva [78].

O FIB pode ser utilizado para preparar amostras para o MET; em comparação com os métodos tradicionais de preparação de amostra (desbaste iónico e polimento electrolítico), apresenta a vantagem de ter elevada resolução (na escala nanométrica).

As amostras em secção transversal foram preparadas num FIB (FEI FIB200), que se pode observar na figura 39(b), utilizando a técnica “lift-out” a 5-30 keV.



(a)



(b)

FIGURA 39- (a) Esquema do feixe focalizado de íons e (b) FEI FIB200 [81].

Este método consiste, em primeiro lugar, na deposição de uma fina camada de platina (Pt) na superfície da amostra para proteger esta da alta energia do feixe de gálio (Ga^+), figura 40(a1). Em seguida, uma área rectangular relativamente grande é cortada num dos lados da zona de interesse e outra área menor é cortado do outro lado dessa zona, figura 40(a2)). Com o objectivo de diminuir a espessura das amostras, pequenas áreas rectangulares são cortadas em ambos os lados da área seleccionada até se atingir uma espessura menor do que os 100 nm. Para permitir a observação destas amostras em HRTEM foi realizado um corte final, em ambos os lados, rodando a amostra apenas 1 a 2°, figuras 40(a3) e 40(b). A amostra é rodada novamente mas a 45° e a parte de baixo é cortada, figuras 40(a4) e 40(c). Depois desta etapa, a amostra apenas fica presa pelas partes laterais, como se pode observar na figura 40(a5). Para finalizar, a amostra volta à posição inicial (0°), e ocorre o corte das zonas laterais. A amostra fica separada e preparada para ser transferida para a grelha, figuras 40(a6) e 40(d).

No fim deste processo é necessária a transferência da amostra para uma grelha para ser possível a sua observação no MET. Alguns equipamentos apresentam acoplados um mecanismo de transferência de amostras. O equipamento utilizado neste trabalho não tinha este mecanismo e por isso foi necessário utilizar um micromanipular com a ajuda de um microscópio óptico (figuras 40(a7), (a8), (a9) e figura 41).

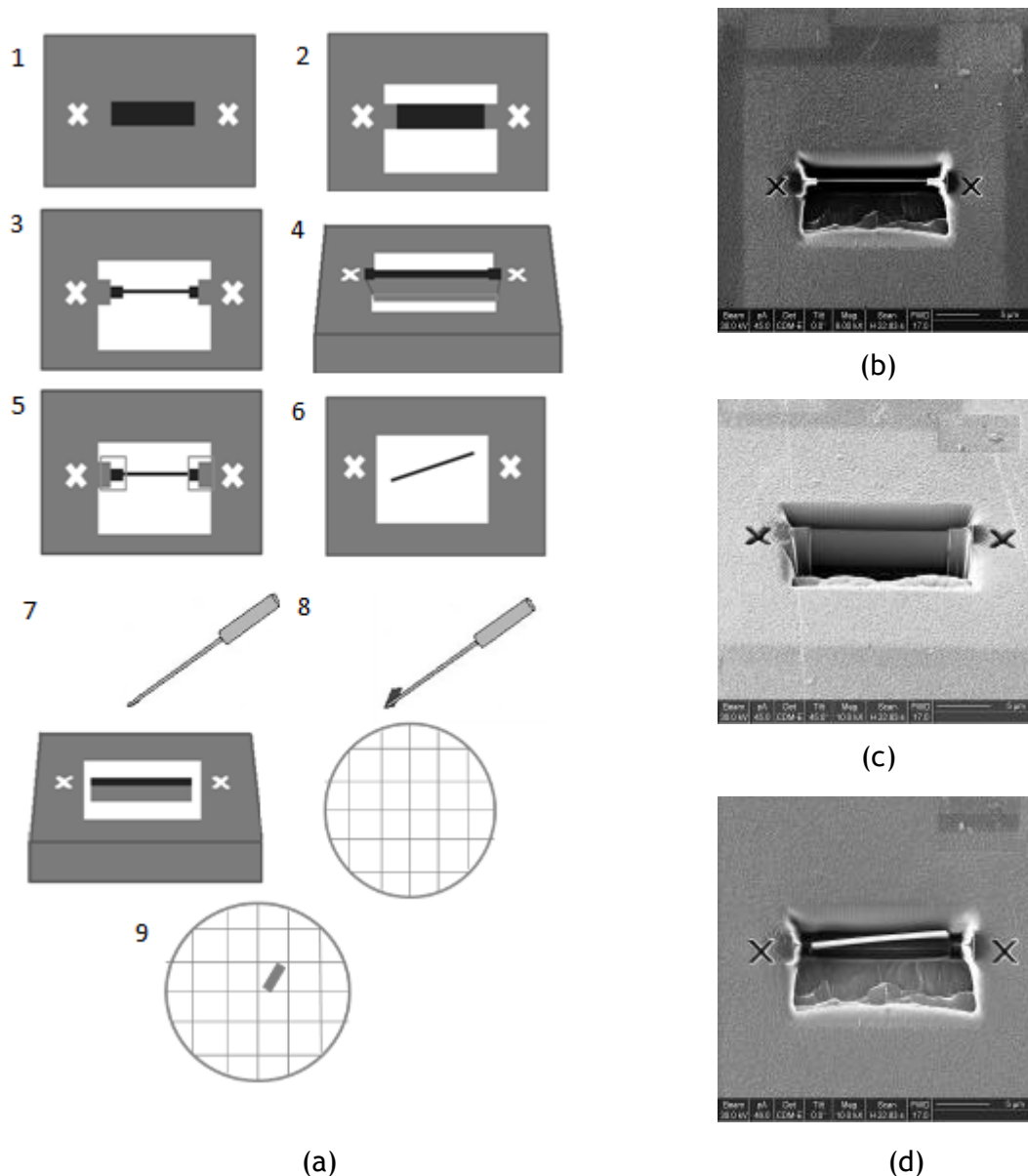


FIGURA 40- Esquema ilustrativo e imagens de MEV do método de preparação de amostras para MET: (a) Ilustração esquemática do processo, (b) Filme com uma espessura de menos de 100 nm depois de o corte ter sido realizado nos dois lados da zona de interesse com o filme rodado 1 a 2°, (c) amostra rodada 45° para ser realizado o corte final e (d) amostra livre.



FIGURA 41- Micromanipulador utilizado para transferir a amostra para a grelha de cobre.

3.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (CDV)

Uma transformação de fase (alotrópica ou de estado) de um material implica a variação descontínua de algumas das variáveis termodinâmicas. O calor latente de transformação, que pode ser a quantidade de calor absorvido (transformação endotérmica) ou libertada (transformação exotérmica), pode ser determinado através de análise térmica [82].

Análise térmica é o conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou dos seus produtos de reacção, é medida em função da temperatura e do tempo enquanto esta é submetida a um ciclo térmico controlado. Existem várias técnicas de análise térmica: por perda de massa durante o aquecimento/arrefecimento de uma amostra (análise termogravimétrica - TGA), por variação da temperatura diferencial devido a reacções endo/exotérmicas (análise térmica diferencial - ATD) e por variação de entalpia (calorimetria diferencial de varrimento - CDV) [82].

Neste trabalho optou-se por usar a técnica CDV para realizar o estudo das reacções exotérmicas dos filmes finos multicamada. Esta técnica determina o fluxo de calor entre o material em estudo e uma amostra de referência quando ambas são aquecidas individualmente. O equipamento que realiza este tipo de ensaio é constituído por termopares, forno, cadinhos e sistema de fluxo de gás. Os equipamentos utilizados na técnica CDV podem ser de um de dois tipos [82]:

- CDV de compensação de energia: a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde o calor é gerado por filamentos de platina idênticos, actuando assim como termómetros resistivos e aquecedores.
- CDV de fluxo de calor: a amostra e a referência são inseridas em cadinhos que são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor que é colocada num forno; ambos os cadinhos são aquecidos pelo mesmo sistema de fornecimento de energia.

Para o estudo das reacções que ocorrem entre as camadas de Al e Ni utilizou-se um CDV de fluxo de calor (Setaram - labsys TG DTA/DSC) que vai da temperatura ambiente até aos 1600 °C e é apresentado na figura 42.

Neste trabalho foram utilizados cadinhos de alumina tendo sido usado um cadinho vazio como amostra de referência. As amostras foram inicialmente pesadas (a massa

escolhida para fazer estes ensaios foi de aproximadamente 2 mg). As amostras foram submetidas a aquecimento até aos 700 °C, com uma velocidade de 10 ou 40 °C, seguido de um arrefecimento, numa atmosfera de argón.



(a)



(b)

FIGURA 42- Equipamento de calorimetria diferencial de varrimento.

Para uma melhor compreensão das reacções ocorridas e da identificação das fases formadas, recorreu-se a caracterização microestrutural das secções transversais dos filmes tratados através do MEV e MET e à difracção de raios-X (DRX) para a identificação das fases presentes.

Os resultados obtidos nas curvas de CDV foram utilizados na definição dos tratamentos térmicos a que os filmes finos multicamada foram sujeitos.

3.3.4. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os raios-X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda compreendido na região de 0,1 - 10 Å, o que os torna adequados para investigar a estrutura do material ao nível de distâncias interatómicas. A difracção de raios-X é uma técnica utilizada na caracterização estrutural que consiste em direccionar um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido para a superfície do material [77].

O feixe de raios-X ao atingir a amostra vai ser difractado pelo cristal da amostra e esses raios difractados reforçam-se em direcções que satisfazem a lei de Bragg (equação 3), que relaciona a distância interplanar dos cristais com a direcção do feixe incidente (figura 43) [77].

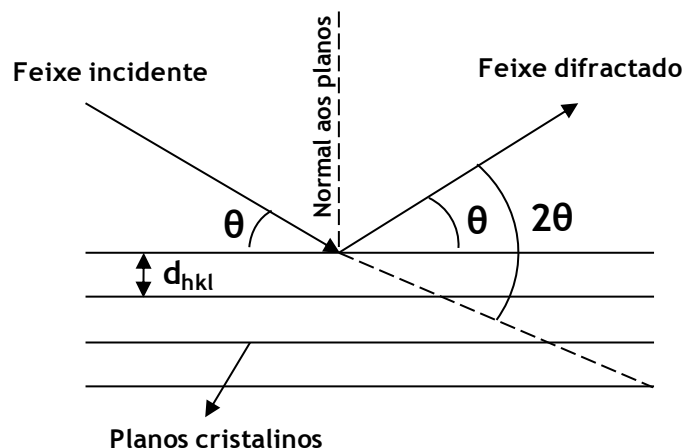


FIGURA 43- Esquema representativo da lei de Bragg. Adaptado de [77].

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. [3]}$$

Sendo:

n - número inteiro que define a ordem de difracção;

λ - comprimento de onda da radiação incidente;

d_{hkl} - distância interplanar dos planos (hkl);

θ - ângulo de incidência do feixe.

Os valores do ângulo de incidência, θ , para os quais ocorre difracção dependem das distâncias interplanares características da rede do material, enquanto a intensidade dos feixes difractados depende de factores como a composição química, estrutura do material, factor de estrutura e o volume do material irradiado [77].

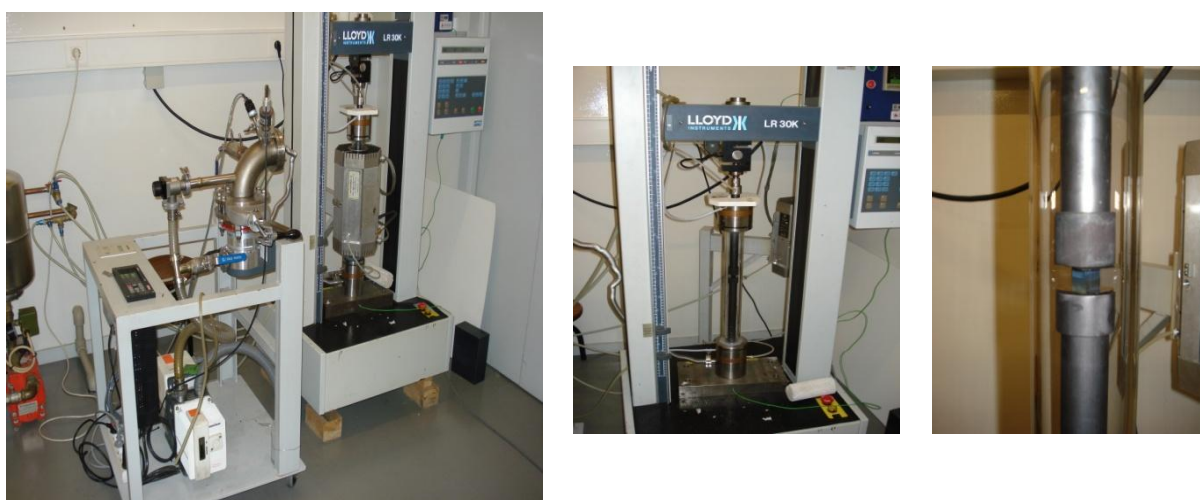
O resultado deste ensaio é um difractograma com uma série de picos para distintos valores do ângulo 2θ . Cada pico indica um plano cristalográfico específico de uma dada fase, que difractou segundo a lei de Bragg. O método mais fácil de análise é comparar o difractograma de raios-X com padrões previamente existentes nas fichas editadas pelo ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*). Neste trabalho foi utilizada a base de dados ICDD com a versão PDF2/2003.

A identificação das fases presentes no filme inicial, i.e., filme sem qualquer tratamento após deposição, e dos filmes após o ensaio de DSC foi avaliada por recurso a um difractómetro de raios-X da marca Philips, modelo X-Pert. Todos os ensaios foram efectuados usando a radiação de $\text{CuK } \alpha$ e utilizou-se como método experimental o modo simétrico. Neste modo, designado por geometria de Bragg-Brentano ou $\theta/2\theta$, o detector regista a intensidade de difracção sincronizadamente com o feixe incidente de modo a que esteja posicionado na direcção de difracção 2θ para cada um dos ângulos de incidência θ .

3.4. PROCESSAMENTO DE LIGAÇÕES

O processamento das ligações foi efectuado nos equipamentos que podem ser observados na figura 44. O equipamento da figura 44(a) é constituído por um forno vertical de radiação de infravermelhos montado numa máquina de ensaios mecânicos, dois punções de molibdénio através dos quais a pressão foi aplicada, um tubo de quartzo e um sistema de vácuo acoplado que permitiu obter um vácuo na ordem dos 10^{-2} Pa.

Para realizar experiências a temperaturas mais elevadas do que os 800 °C, foi necessário recorrer a outro equipamento (ver figura 44(b)). Estes ensaios foram realizados no laboratório do GKSS em Hamburgo.



(a)



(b)

FIGURA 44- Equipamentos utilizados no processamento das ligações realizadas
(a) a temperaturas até 800 °C (b) a temperaturas de 800 a 900 °C.

Os substratos com as multicamadas foram colocados entre dois punções para aplicação da pressão, como esquematicamente ilustrado na figura 45(a). Na figura 45(b) está representado um ciclo térmico típico para o processamento das ligações. As amostras foram sujeitas a um aquecimento até 700, 800 ou 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de um estágio de 30 a 60 minutos. Posteriormente as amostras foram arrefecidas com uma taxa de 10 °C/min. Durante o ensaio procurava-se manter a pressão constante; os valores de pressão aplicados variaram de 5 a 50 MPa. As amostras foram sempre sujeitas a um vácuo na ordem dos 10^{-2} Pa durante todo o ciclo térmico.

Na tabela V estão indicadas as várias condições de processamento utilizadas neste trabalho experimental.

Os ensaios preliminares, com os quais se definiram as condições de processamento a ensaiar posteriormente, foram realizados com a liga TiAl-1. A liga TiAl-2 foi utilizada para testar o efeito da superfície rectificada nas experiências de ligação entre os substratos de TiAl e entre estes e Inconel 718. A liga TiAl-3 foi a escolhida para realizar todos os outros ensaios.

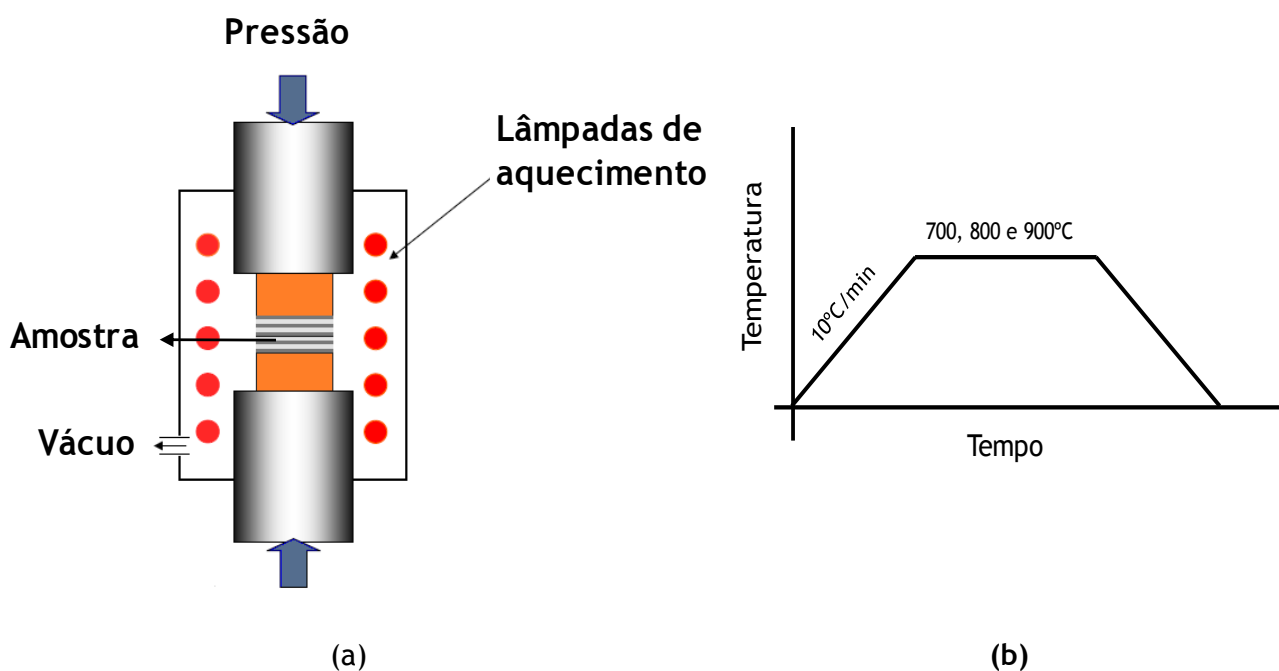
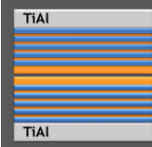
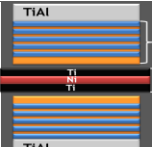
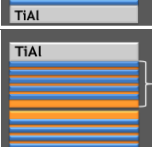
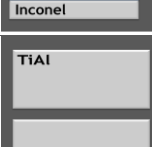


FIGURA 45- (a) Esquema do posicionamento das amostras dentro do equipamento de processamento, (b) ciclo térmico do processamento das ligações.

TABELA V- Condições de processamento utilizadas neste trabalho.

Material	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (MPa)	Período (nm)
 Ni / Al multicamadas TiAl+TiAl	800 e 900	30 e 60	5 a 50	5, 14 e 30
 Ni / Al multicamadas TiNi (liga de brasagem) TiAl+TiAl+TiNi	800	60	5	5 e 14
 Ni/Al multicamadas Folha fina de Ti TiAl+TiAl+ 1 folha de Ti	800	60	5	14
 Ni / Al multicamadas Folha fina de Ni TiAl+TiAl+ 1 folha de Ni	800	60	5	14
 Ni / Al multicamadas Folhas finas de Ni e Ti TiAl+TiAl+ folhas de Ni e Ti	800 e 900	30 e 60	5	5, 14 e 30
 Ni/Al multicamadas Inconel TiAl+Inconel	700, 800 e 900	60	5	5, 14 e 30
 TiAl TiAl TiAl+TiAl	800 e 900	60	5	—
 TiAl TiAl Folha fina de Ti TiAl+TiAl+ 1 folha de Ti	800 e 900	30 e 60	5	—
 TiAl TiAl Folha fina de Ni TiAl+TiAl+ 1 folha de Ni	800 e 900	30 e 60	5	—
 TiAl TiAl Folhas finas de Ni e Ti TiAl+TiAl+ folhas de Ti e Ni	800 e 900	30 e 60	5	—

3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAÇÕES

A caracterização microestrutural das ligações foi efectuada por MO, MEV, MET. A caracterização química das interfaces foi realizada por EDS com feixe de electrões de 15 keV e por EBSD e EELS. A preparação para cada uma destas técnicas assim como as condições de análise serão descritas seguidamente.

3.5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Para ser possível analisar as amostras através da microscopia óptica foi necessário, em primeiro lugar, cortar as amostras perpendicularmente à interface com um disco diamantado. Em seguida, procedeu-se à montagem das amostras em resina epóxi de forma a permitir a observação da secção transversal da ligação.

A preparação metalográfica das amostras 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 6 e 1 μm e, finalmente, com suspensão de sílica coloidal de 0,25 μm .

3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)

A preparação metalográfica das amostras para MEV foi realizada de modo igual ao que foi descrito para a caracterização microestrutural das amostras através do MO. As imagens em MEV das ligações foram adquiridas em modo de electrões retrodifundidos uma vez que o contraste por este modo fornece a informação sobre a composição química.

A caracterização química das interfaces foi realizada por EDS com feixe de electrões de 15 keV. A quantificação dos resultados obtidos por esta técnica foi realizada de acordo com o método sem padrões (standardless quantification). Os resultados obtidos por este método fornecem uma quantificação rápida com uma subtracção automática do fundo, correcção da matriz e normalização de 100 % para todos os elementos identificados no espectro de raios-X. O volume de interacção foi estimado através de simulações das trajectórias dos electrões aplicando a teoria de Monte Carlo usando o software Casino. Através destas simulações é possível determinar a espessura e a propagação lateral da interacção dos electrões nos substratos utilizados e ao longo de toda a interface. Sempre que possível as fases presentes na interface da ligação foram identificadas por EBSD. O EBSD é uma técnica que consiste em incidir um feixe de electrões numa amostra com a superfície inclinada a 70°. Os electrões do feixe incidente espalham-se pelo material em

interacções elásticas com os átomos; estes electrões, electrões retrodifundidos, são difractados pela malha cristalina de acordo com a Lei de Bragg. A imagem obtida corresponde a um padrão de linhas de Kikuchi (projeções dos planos cristalinos). A geometria do padrão de linhas de Kikuchi depende da simetria do cristal e da sua orientação. Este padrão é constituído por conjuntos de pares de linhas paralelas sobre um fundo difuso. A distância entre cada par de linhas é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar da respectiva família de planos. Vários pares de linhas interceptam-se em alguns pontos. Estes pontos de intersecção estão associados com os eixos das zonas de planos. Indexar a figura de difracção significa identificar os planos (pares de linhas) presentes e os eixos das zonas. A identificação das fases por EBSD é efectuada por comparação com padrões de amostras de referência, e tal como na difracção de raios-X, utilizam-se base de dados. Neste trabalho foi utilizada a base de dados ICDD com a versão PDF2/2006. Uma das grandes vantagens desta técnica consiste na obtenção de informação cristalográfica de zonas pontuais. Para 15 keV, a área de análise pontual situa-se entre 50 nm a 100 nm de diâmetro lateral. A identificação é complementada com dados da composição química, determinada por EDS. Os valores da composição química permitem restringir os compostos da base de dados aos compostos com os elementos determinados. A comparação em diferentes cristais da mesma fase permite a identificação da fase presente. Um aspecto crítico, para ser possível utilizar esta técnica, é a necessidade das amostras serem preparadas de modo a ficarem sem deformação na superfície uma vez que o sinal é obtido das camadas mais superficiais da amostra. Para isso foi necessário, durante o processo de polimento, um maior cuidado para não alterar a superfície da amostra.

3.5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As amostras das ligações para a observação em MET foram cortadas transversalmente com cerca de 0,5 mm de espessura e polidas mecanicamente em ambas as faces até se conseguir uma espessura inferior a 0,1 mm. Posteriormente, cortaram-se círculos com um diâmetro de 3 mm 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 tensão de 50 V.

As técnicas utilizadas na caracterização microestrutural das ligações foram MET, STEM e HRTEM. A caracterização química das interfaces foi realizada através de mapas elementares obtidos por EDS e por EELS. A técnica de EELS consiste na análise da

distribuição dos electrões que interagem inelásticamente com a amostra. Essas colisões inelásticas proporcionam uma grande quantidade de informações sobre a estrutura da amostra. Quando um feixe de electrões atravessa uma amostra, perde-se energia através de vários processos. A técnica de EELS permite quantificar a informação dos electrões espalhados inelásticamente.

3.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAÇÕES

A caracterização mecânica das ligações foi realizada através de ensaios de corte e dureza.

3.6.1. ENSAIOS DE CORTE

As amostras obtidas para os ensaios de corte foram extraídas de cada junta por electroerosão (EDM), como esquematizado na figura 46. Para cada ligação apenas as três amostras centrais foram sujeitas a este ensaio. Os ensaios de corte foram efectuados à temperatura ambiente com uma taxa de deformação de 0,2 mm/min. Na figura 47 pode-se observar uma ilustração esquemática do equipamento utilizado neste trabalho de investigação.

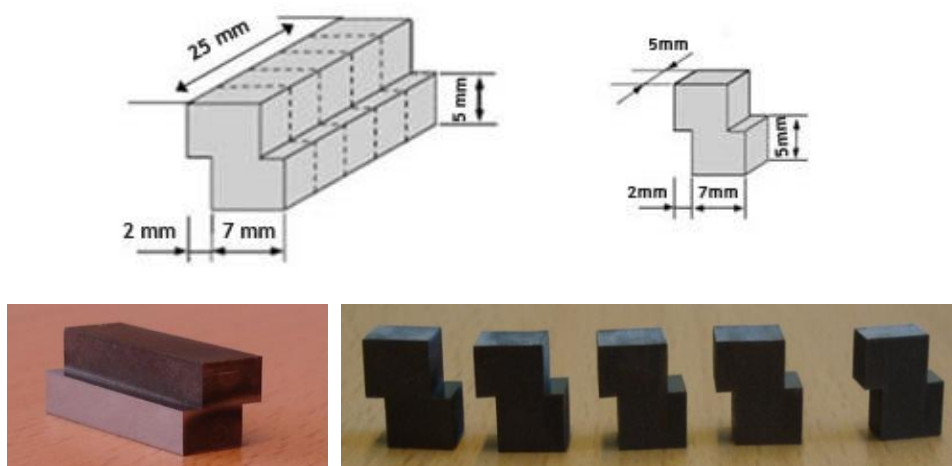


FIGURA 46- Esquema do corte e das dimensões das amostras para o ensaio de corte.

A determinação do tipo de fractura ocorrida foi realizada através de MEV com a observação das superfícies e das interfaces de fractura. Para a observação destas amostras fracturadas, o equipamento utilizado foi um microscópio electrónico de varrimento (REM Zeiss DSM 962) no GKSS com microanálise por raios-X (EDAX Genesis X4M). Foi também realizada uma análise a 3D das superfícies de fractura recorrendo a um software de reconstrução de imagens de MEV obtidas em vários ângulos.

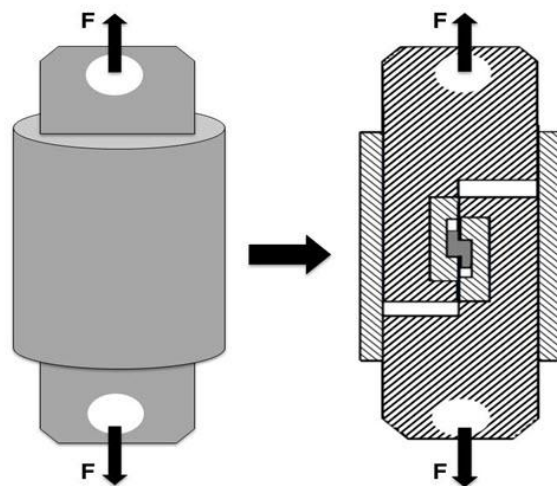


FIGURA 47- Ilustração esquemática do equipamento utilizado nos ensaios de corte.

3.6.2. ENSAIOS DE DUREZA

A caracterização mecânica das amostras ligadas foi avaliada através de ensaios de nanoindentação. As nanoindentações foram realizadas num equipamento Micro Materials, equipado com um indentador Berkovich, figura 48. A força máxima aplicada foi de 1,5 mN. Para assegurar a determinação da dureza de todas as camadas presentes na interface foram realizadas 2 matrizes por amostra. Cada matriz consistia em 3 colunas por 15 linhas sendo a distância entre colunas de 2 μm e entre linhas de 4 μm . A identificação da zona correspondente a cada indentação foi realizada através do MEV.

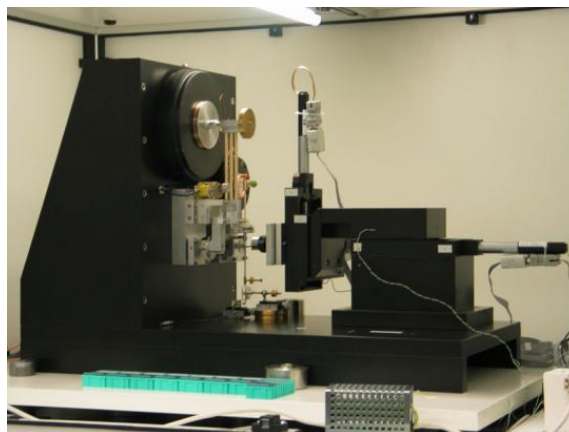


FIGURA 48- Equipamento utilizado para a realização das nanoindentações.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

De forma a tornar a apresentação e discussão dos resultados mais clara, optou-se por dividir este capítulo em duas partes. Na primeira parte serão apresentados os resultados relativos à produção e caracterização das multicamadas e na segunda o processamento e caracterização das ligações por difusão no estado sólido.

4.1. MULTICAMADAS Ni/Al

4.1.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As multicamadas Ni/Al foram produzidas com o objectivo de obter uma composição atómica de 50 % de Al e 50 % de Ni com períodos de modulação diferentes. No entanto, os resultados obtidos por EPMA demonstram que ocorreu um ligeiro enriquecimento de Al (52-54 % atómica de Al). Apesar disso, e como era previsto, mesmo com esse enriquecimento, as composições químicas residem no domínio da fase NiAl. A caracterização microestrutural das amostras após deposição foi realizada inicialmente por MEV. As imagens de MEV, em secção transversal dos filmes finos multicamada com diferentes períodos (Λ), são apresentadas na figura 49. Nestas imagens é possível distinguir as camadas de Al e Ni, para os filmes com 30 e 14 nm, o que comprova a morfologia inicial em camadas destes filmes. Para 5 nm de período, essa morfologia em camadas não é visível nestas imagens. Para observar a morfologia dos filmes com período de multicamadas muito pequeno (5 nm) foi necessário recorrer a outras técnicas que permitem a observação à escala nanométrica. A figura 50 confirma, numa imagem de STEM, a presença de camadas nos filmes com o período mais pequeno. Optou-se por utilizar este tipo de imagens uma vez que apresentam uma vantagem em relação as imagens de MET, que reside no facto de apresentarem um maior contraste, o que permite, neste tipo de amostras, uma melhor distinção das camadas de Ni e Al.

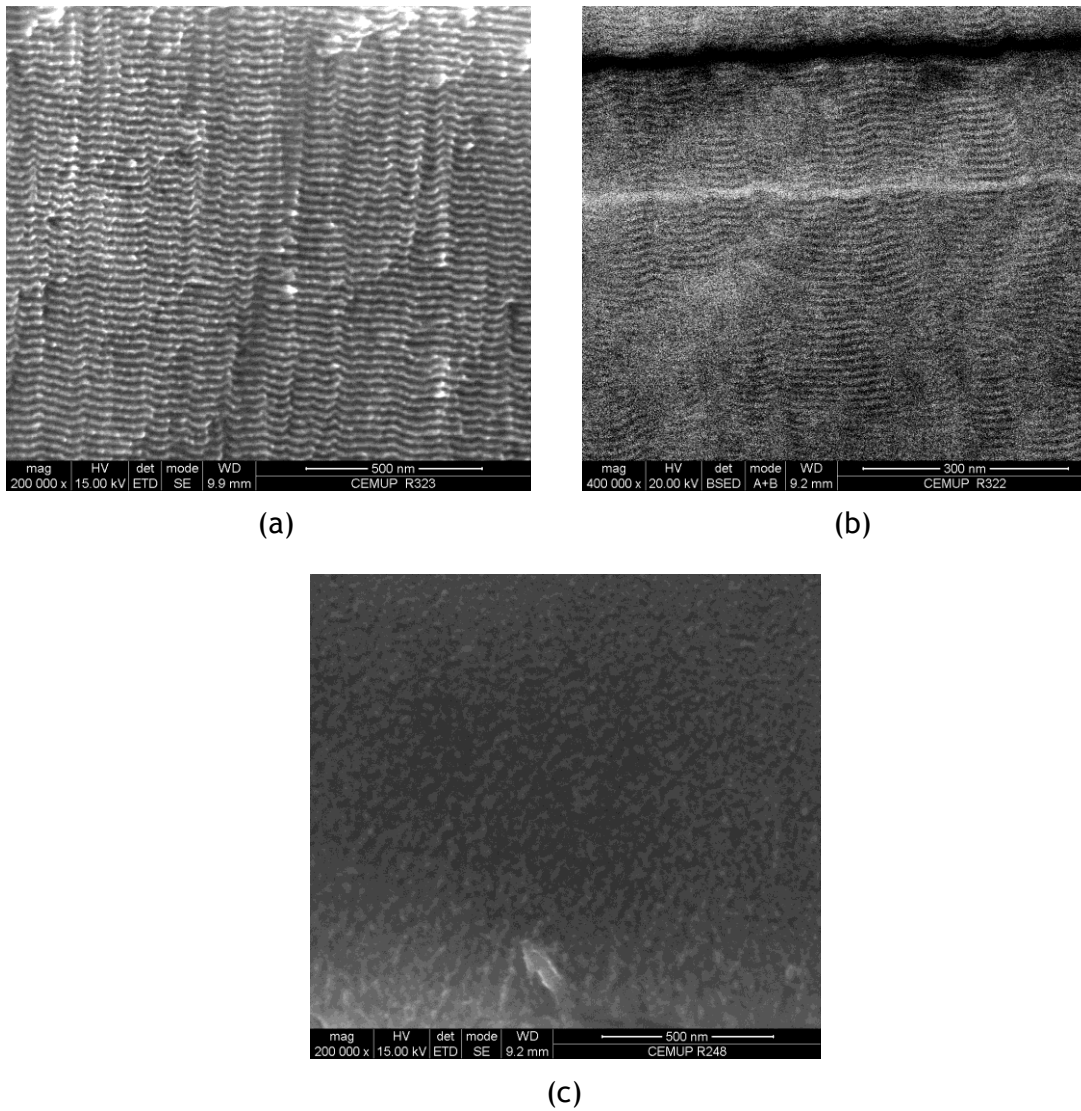


FIGURA 49- Imagens de MEV das multicamadas Ni/Al com:
(a) $\Lambda=30$ nm, (b) $\Lambda=14$ nm e (c) $\Lambda=5$ nm.

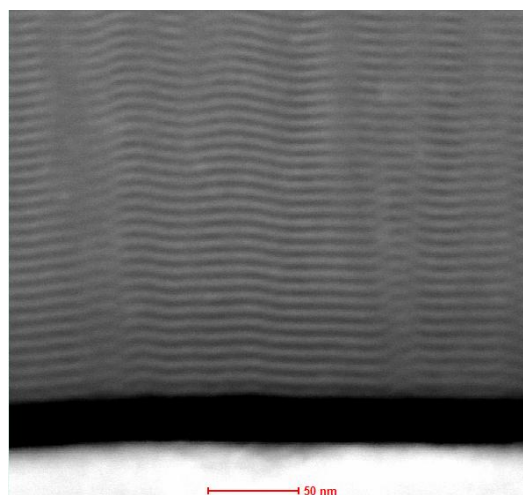


FIGURA 50- Imagem de STEM das multicamadas Ni/Al com $\Lambda= 5$ nm.

Com o intuito de analisar e caracterizar com mais pormenor as camadas de Al e Ni com diferentes períodos, foram realizadas observações em MET, HRTEM e por STEM em secções longitudinais e transversais. A figura 51 mostra as imagens de MET em campo claro e campo escuro dos filmes depositados com períodos de 30 e 14 nm. Na mesma figura, está apresentado o padrão de difracção correspondente à área seleccionada para a obtenção da imagem de campo claro.

As imagens revelam que estes filmes são constituídos por pequenos grãos nanométricos. O tamanho médio de grão, determinado com medições em pelo menos 100 grãos, é função do período das camadas e diminui de $10 \pm 3,6$ para $4,0 \pm 1,3$ nm quando o período das multicamadas é reduzido de 30 nm para 14 nm. Os padrões de difracção obtidos são constituídos por anéis resultantes da difracção electrónica dos planos cristalográficos de Ni e Al indicados na figura 51. A estrutura em anéis deste padrão de difracção é característica de materiais nanocristalinos. As imagens de campo escuro correspondem ao primeiro anel dos padrões de difracção, planos (111) do Al e do Ni, e confirmam o tamanho de grão nanométrico.

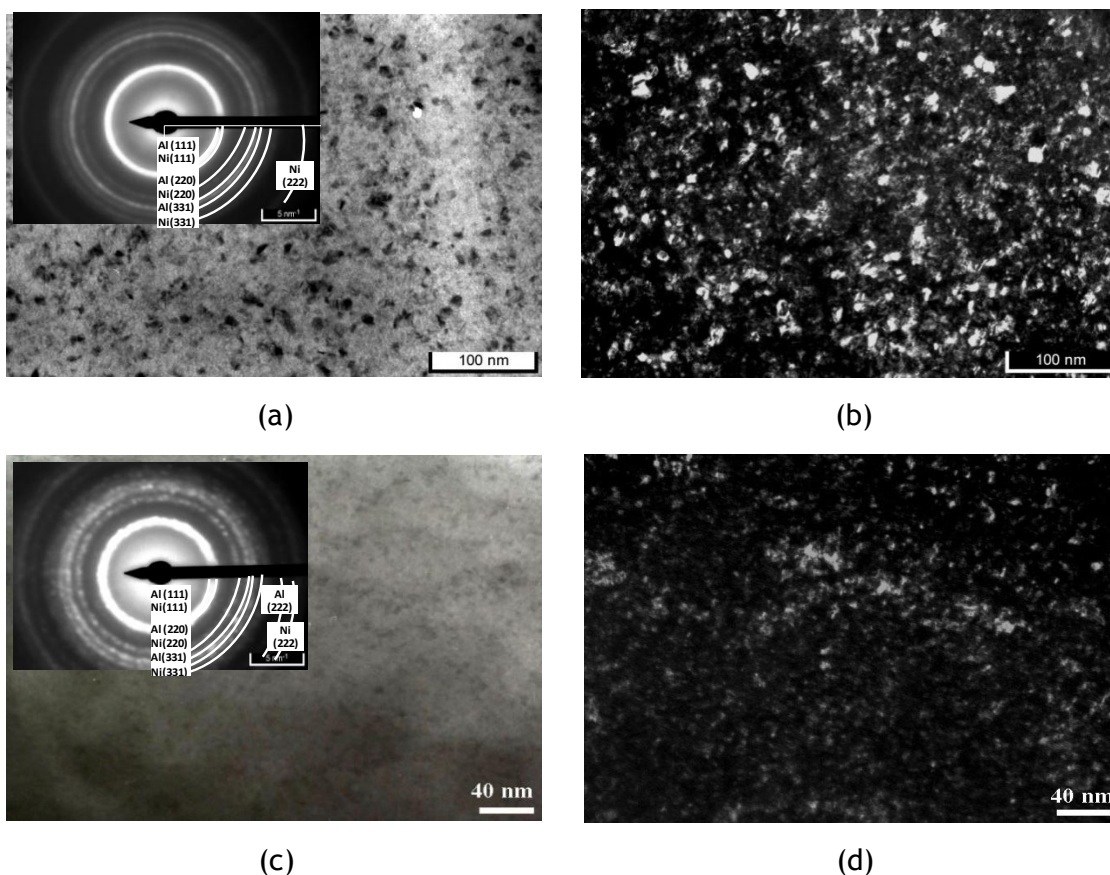


FIGURA 51- Imagens de MET em secção longitudinal dos filmes depositados: (a) campo claro com $\Lambda=30$ nm e respectivo padrão de difracção, (b) campo escuro do primeiro anel do padrão de difracção de (a), (c) campo claro com $\Lambda=14$ nm e respectivo padrão de difracção e (d) campo escuro do primeiro anel do padrão de difracção de (c).

Para uma completa caracterização microestrutural, foi essencial observar os filmes multicamada em secção transversal. Para isso, foi necessário fazer o corte das amostras através de FIB. Após o corte, as amostras foram analisadas em STEM, com baixa ampliação, para verificar se a amostra sofreu qualquer alteração microestrutural provocada pelo método de corte. A figura 52 apresenta uma imagem de STEM, em secção transversal, da amostra com 14 nm de período após o corte. Através da análise dos mapas dos elementos (figura 52(b)), observa-se que esta amostra é constituída por diferentes regiões; estas regiões consistem numa camada de platina, depositada antes do corte por FIB, a região das multicamadas Ni/Al e, por último, uma camada do substrato de TiAl (região branca do mapa de Ti). As camadas mais espessas de Ni que se podem observar na zona das multicamadas resultam de uma anomalia durante a deposição das multicamadas devido a uma diminuição inesperada da potência do alvo de Al. Esta perda de potência do alvo de Al é originada pela interferência entre o alvo de Ni, magnético, e o plasma. Este defeito é raramente detectado e está sempre limitado a uma região localizada das multicamadas.

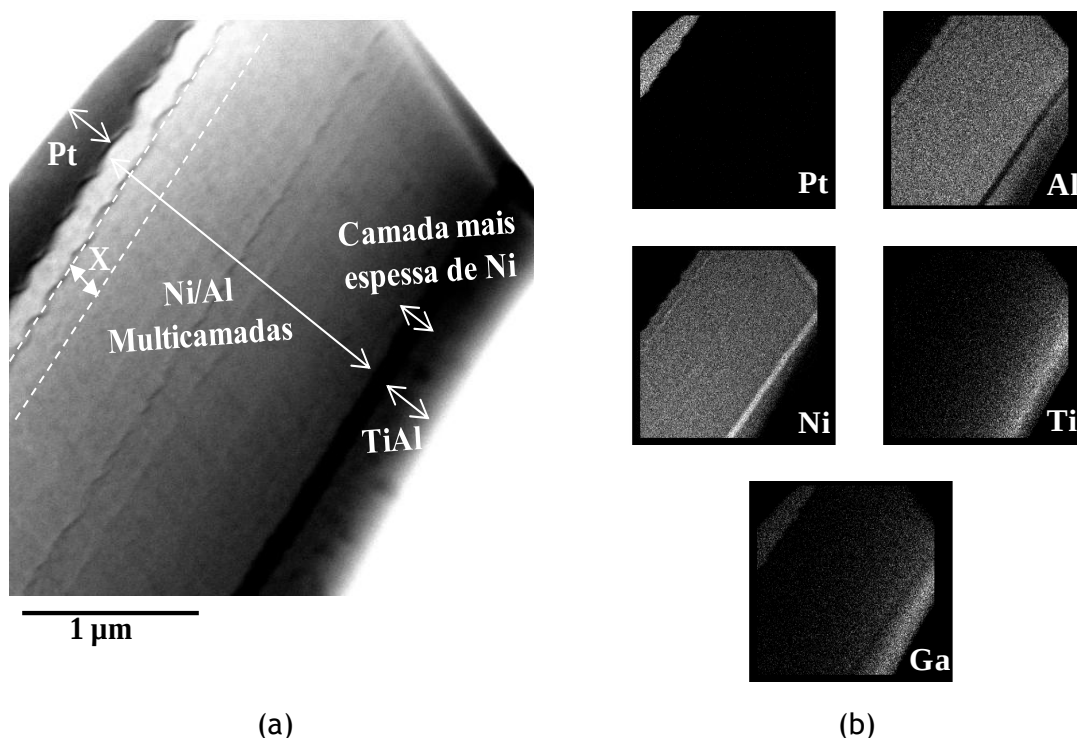


FIGURA 52- Secção transversal do filme inicial preparada por FIB. (a) Imagem de STEM com a indicação das diferentes regiões da amostra e (b) mapas elementares.

Estes resultados mostram que a técnica escolhida de corte por FIB é adequada para a preparação de secções transversais para a análise em MET. No entanto, o mapa elementar do gálio exibe um efeito de gradiente que resulta da contaminação da amostra pelos iões de Ga^+ do feixe iónico de corte. Esta contaminação pode apresentar uma extensão de 100 nm, como é comprovada em alguns trabalhos apresentados na literatura

[83-85]. Os defeitos provocados por esta contaminação nos materiais metálicos são a formação de fases intermetálicas de gálio, o crescimento de grão e a modificação da textura. O mapa elementar do Ti mostra um efeito de gradiente semelhante ao observado no mapa do Ga; nestes dois mapas observa-se uma diminuição da intensidade a partir do substrato até à superfície do filme multicamada. Este gradiente pode ser o resultado da difusão induzida pelo feixe de Ga, arrastando os átomos de Ti do substrato para a superfície do filme. No entanto, o gradiente no Ti não é observado para todos os filmes preparados por FIB, como pode ser observado na figura 53. Nesta amostra, referente a uma multicamada tratada termicamente a 450°C e que será discutida posteriormente, pode-se observar que o perfil de composição do Ti não apresenta este gradiente, contudo as composições de Al e Ni diminuem a partir do substrato em direcção à superfície do filme. O motivo para estas alterações na composição das amostras não é claro. Para minimizar o seu efeito nos resultados, todos os estudos de MET foram realizados numa zona próxima do filme de platina, zona assinalada por X na figura 52, em que não se detectam alterações de composição.

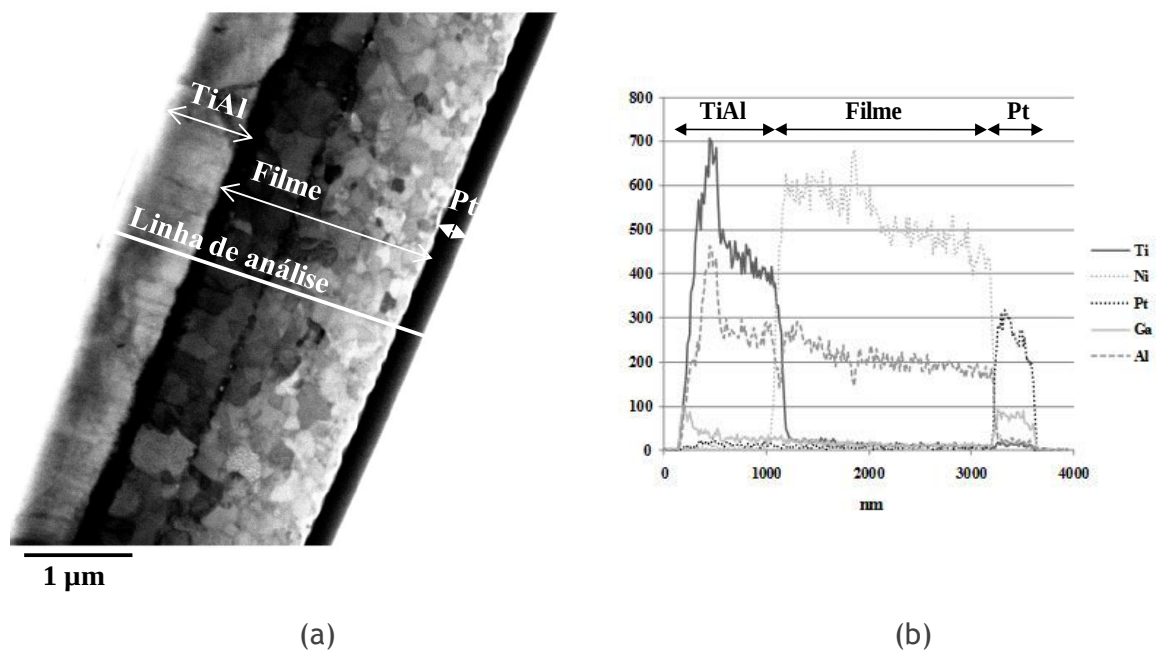


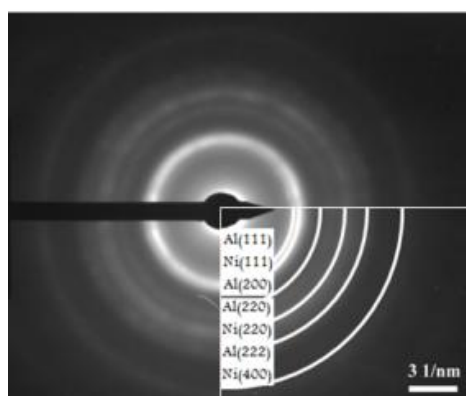
FIGURA 53- Secção transversal do filme tratado termicamente a 450 °C preparada por FIB.
(a) Imagem de STEM e (b) perfis de composição.

A morfologia em camadas observadas na secção transversal dos filmes depositados foi analisada com maior detalhe, posteriormente ao corte, através de MET, STEM e HRTEM. A figura 54 mostra as imagens de MET e STEM obtidas para o filme com 14 nm de período. A imagem de MET evidencia a morfologia em camadas; nesta imagem, as camadas de Ni são as escuras e as camadas de Al são as claras. O padrão de difracção obtido para esta

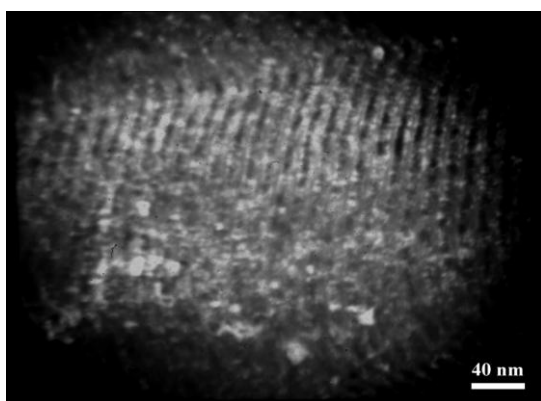
amostra (figura 54(b)) é semelhante ao padrão apresentado na figura 51 para o filme observada em secção longitudinal. A imagem de campo escuro (figura 54(c)) comprova que, em secção transversal, o tamanho de grão é também nanométrico e inferior à espessura das camadas. O período das multicamadas foi confirmado através de imagens de STEM; como exemplo, pode-se observar na imagem de STEM da figura 54(d) que para estas multicamadas o período é próximo de 13 nm. A medição foi realizada utilizando o software DigitalMicrograph para criar um perfil intensidade ao longo de uma linha perpendicular às camadas de Ni e Al; o período médio de multicamada foi determinado através da medição da espessura de quatro camadas de cada elemento. Nesta imagem, e ao contrário do que foi observado na imagem de MET, as camadas mais escuras são de Al e as mais claras de Ni. Esta imagem foi seleccionada porque se podem observar duas camadas de Ni juntas, devido ao defeito causado pela falha de potência do alvo de Al, como já referido anteriormente.



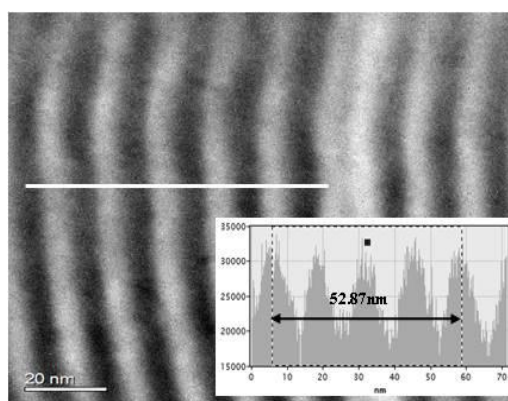
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 54- Imagens em secção transversal do filme inicial: (a) imagem de MET em campo claro, (b) padrão de difracção, (c) imagem de MET em campo escuro correspondente ao primeiro anel do padrão de difracção e (d) imagem de STEM onde está indicada a espessura de quatro períodos de multicamadas.

As observações em HRTEM permitem uma análise detalhada da estrutura atômica de pequenas regiões e, portanto, são relevantes e particularmente adequadas para o estudo e caracterização da zona interfacial das camadas de Ni e Al, assim como, para avaliar a possível ocorrência da reacção e/ou difusão entre as camadas durante a deposição. Na figura 55 são apresentadas imagens de HRTEM para os filmes multicamada com os três períodos estudados. Com a observação destas imagens é possível confirmar que, como desejado, as camadas de Al são mais espessas do que as de Ni.

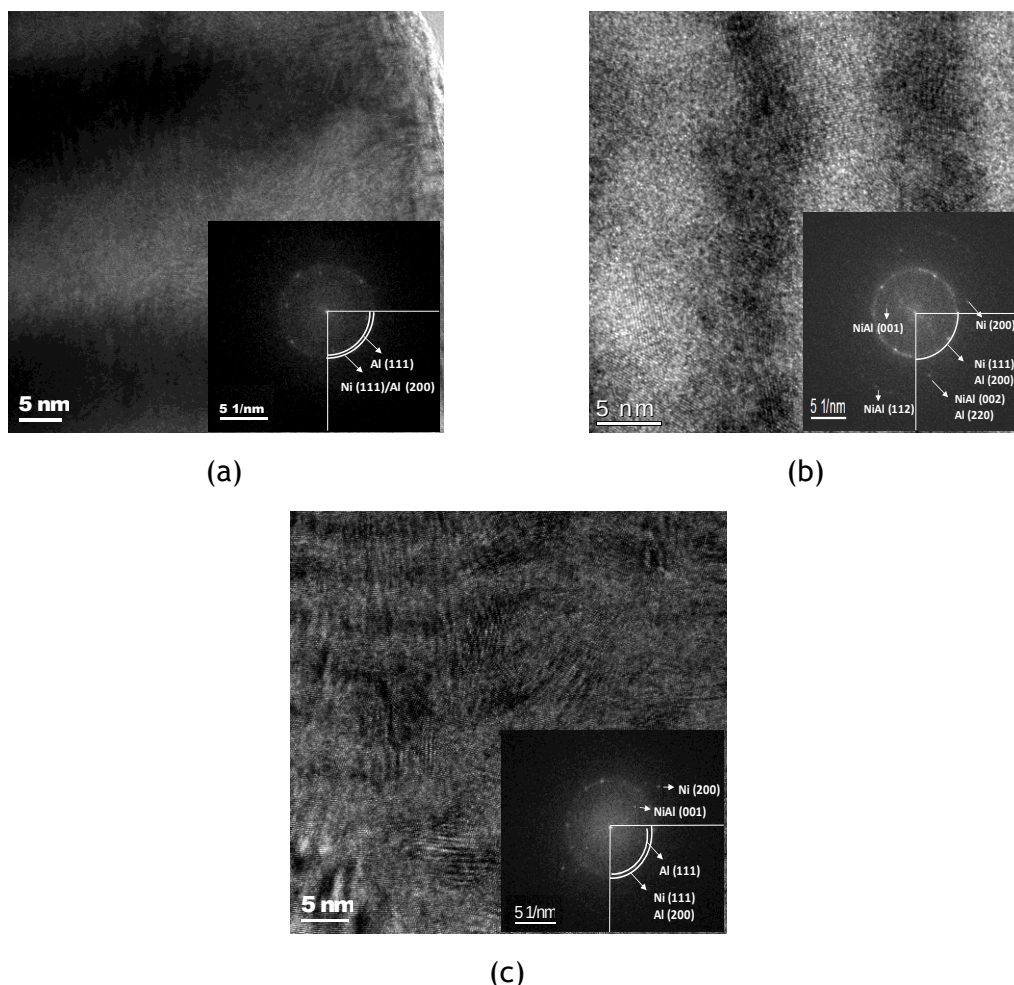


FIGURA 55- Imagens de HRTEM e respectivas FFT para as amostras com: (a) 30 nm de período, (b) 14 nm de período e (c) 5 nm de período.

As transformadas de Fourier (FFT) das imagens de HRTEM permitem efectuar uma difracção óptica destas imagens que se traduz em padrões semelhantes aos padrões de difracção electrónica da área seleccionada. As FFT podem ser efectuadas em áreas muito pequenas em imagens de HRTEM e detectar a ordem cristalográfica da rede atômica. As FFT das imagens HRTEM, também apresentadas na figura 55, mostram, para o filme com período de 30 nm, pontos brilhantes ao longo de dois anéis que podem ser indexados como

pertencentes aos planos (111) do Ni e Al e (200) do Al, de rede cúbicas de faces centradas (CFC), com parâmetros de malha 0,4049 nm para o Al e 0,3524 nm para o Ni. Para o filme com 14 nm de período o padrão de FFT é mais intenso e revela um maior número de pontos brilhantes que podem ser indexados como pertencentes aos planos (111) e (200) do Ni e aos planos (111), (200) e (220) do Al; no entanto, são também observados três pontos brilhantes que não podem ser indexados à rede do Ni ou Al mas são consistentes com os planos (001), (002) e (112) do NiAl, de rede cúbica de corpo centrado ordenada (CCC) do tipo CsCl, com parâmetro de malha de 0,2877 nm. As FFT das imagens de HRTEM do filme com 5 nm de período também revelam pontos brilhantes que podem ser indexados como pertencentes à rede do NiAl, para além dos anéis de Ni e Al.

As reflexões dos planos de NiAl detectadas nos padrões de FFT podem ser o resultado de uma reacção ou da difusão durante a deposição dos filmes; a sua formação deve ocorrer entre as camadas de Ni e Al. Esta formação de NiAl ocorre provavelmente na interface das camadas de Ni e Al de todos os filmes. No entanto, a fracção volúmica desta fase parece aumentar com a redução do período da multicamada.

Para confirmar a formação de NiAl na zona interfacial entre as camadas de Ni e Al foi observado em mais detalhe o filme com período de 14 nm. A figura 56 apresenta as imagens de HRTEM e FFT de 3 diferentes zonas de uma multicamada com este período: as camadas mais claras e mais escura e a zona da interface entre estas duas camadas. As camadas mais claras e mais escuras são identificadas, através do padrão de FFT, como sendo as camadas de Ni (zona 1) e de Al (zona 3). O padrão de FFT obtido da zona interfacial (zona 2) entre as camadas de Ni e Al é indexado como sendo a fase NiAl com um eixo de zona [011].

A presença de cristais de NiAl detectados na zona interfacial das camadas de Ni e Al pode ser explicada através de duas possibilidades: a primeira está relacionada com a formação desta fase durante a deposição, como já referido, e a segunda com a ocorrência da difusão do Ni e Al, como foi observado para os átomos de Ti, durante a preparação das amostras por FIB.

A contaminação por FIB pode originar a formação de fases intermetálicas mas esta contaminação está reduzida a espessuras da ordem de 100 nm. Neste trabalho, a área observada foi seleccionada de uma zona da amostra onde os átomos de Ga não são detectados, muito próximo da superfície do filme. Por outro lado, trabalhos publicados demonstram que durante a deposição de multicamadas, fases estáveis ou metaestáveis intermediárias podem aparecer como resultado de interdifusão [86-91].

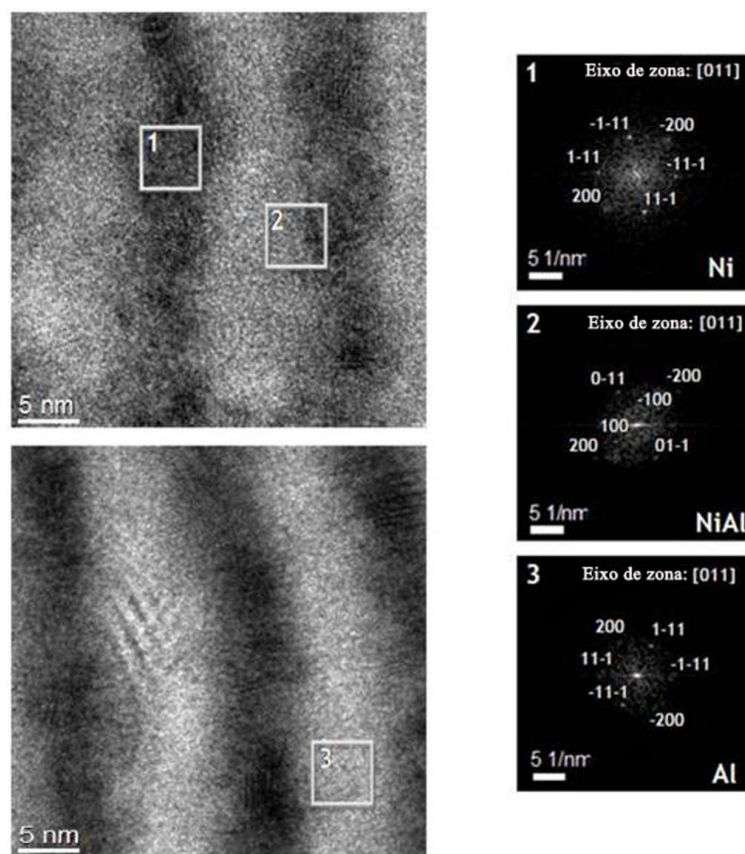


FIGURA 56- Imagens de HRTEM do filme com 14 nm de período. Padrões FFT das áreas delineadas e indexados: zona 1- Ni com eixo de zona [011], zona 2- NiAl com eixo de zona [011] e zona 3- Al com eixo de zona [011].

4.1.2. EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS COM A TEMPERATURA

Como anteriormente referido, estes filmes finos multicamada tornaram-se de grande interesse tecnológico para serem utilizados como uma fonte de calor local na ligação de materiais avançados, como superligas e intermetálicos. Durante a reacção, o calor é libertado localmente e progride através do filme multicamada até todas as camadas de Ni e Al reagirem e formarem intermetálicos. No entanto, esta reacção pode ocorrer com a formação de fases intermediárias que têm de ser identificadas.

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados das reacções exotérmicas dos filmes multicamada com três períodos estudados. Neste trabalho não foi estudada a reacção auto-sustentada que ocorre após ignição em condições adiabáticas, tantas vezes referida na literatura, mas a reacção que ocorre durante o aquecimento controlado dos filmes, que é o relevante para a aplicação nas ligações entre intermetálicos. Para tal, estudou-se a evolução microestrutural das multicamadas com a temperatura. Esta

caracterização ajudará na escolha do período das multicamadas mais adequado para auxiliar o processo de ligação por difusão no estado sólido. Serão primeiramente apresentados os resultados obtidos para o período maior (30 nm), seguindo-se os referentes aos períodos mais pequenos.

A curva de CDV, de uma multicamada de Ni/Al com 30 nm de período, mostra a presença de dois picos exotérmicos a 230 e 330 °C (figura 57). O aquecimento até 700 °C não evidencia outras alterações. Estes resultados não são afectados significativamente pela taxa de aquecimento, quando esta varia de 10 para 40 °C/min; a única diferença é um pequeno aumento (menos de 15 °C) na temperatura de pico com o aumento da taxa. Como tal, todas as curvas de CDV apresentadas neste trabalho foram obtidas com uma taxa de 40 °C/min. Foram efectuados ensaios de DRX (figura 58) nas amostras de CDV com o intuito de identificar os produtos de reacção correspondentes a cada pico exotérmico.

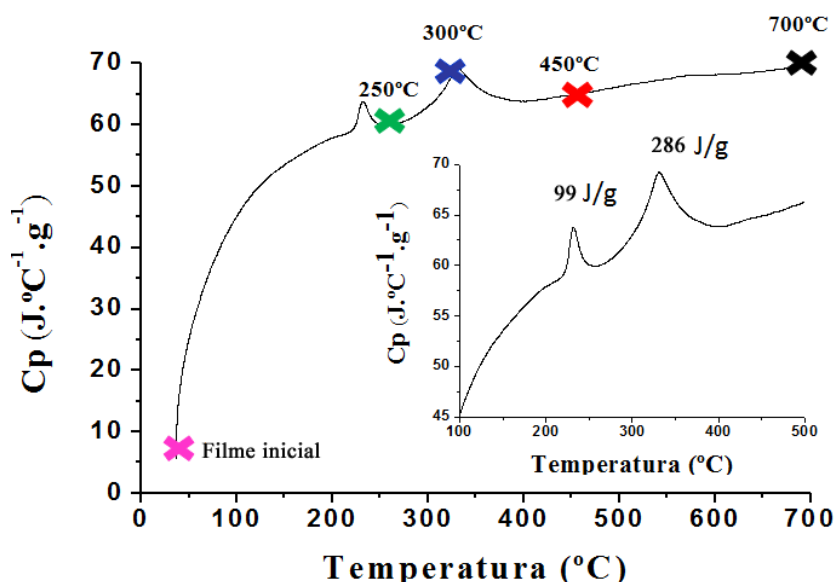


FIGURA 57- Curva de CDV para as multicamadas com $\Delta = 30$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.

Para identificar e caracterizar as reacções no estado sólido, foram seleccionados e identificados na curva de CDV quatro tratamentos térmicos: a 250 °C (temperatura imediatamente depois do primeiro pico), a 300 °C (temperatura antes do segundo pico), a 450 °C (temperatura depois do segundo pico) e a 700 °C. As taxas de aquecimento e arrefecimento utilizadas nos tratamentos térmicos foram de 40 °C/min. O efeito dos tratamentos térmicos na microestrutura das multicamadas foi avaliado por MEV com a observação das amostras em secção transversal (figura 59). O filme inicial e os tratados a 250 °C e 300 °C apresentam uma morfologia de camadas com um contraste que se esvanece com o aumento da temperatura; esta morfologia desaparece para as

temperaturas mais elevadas. O filme tratado a 450 °C exibe pequenos grãos equiaxiais. O aumento da temperatura para 700 °C resulta num significativo crescimento de grão.

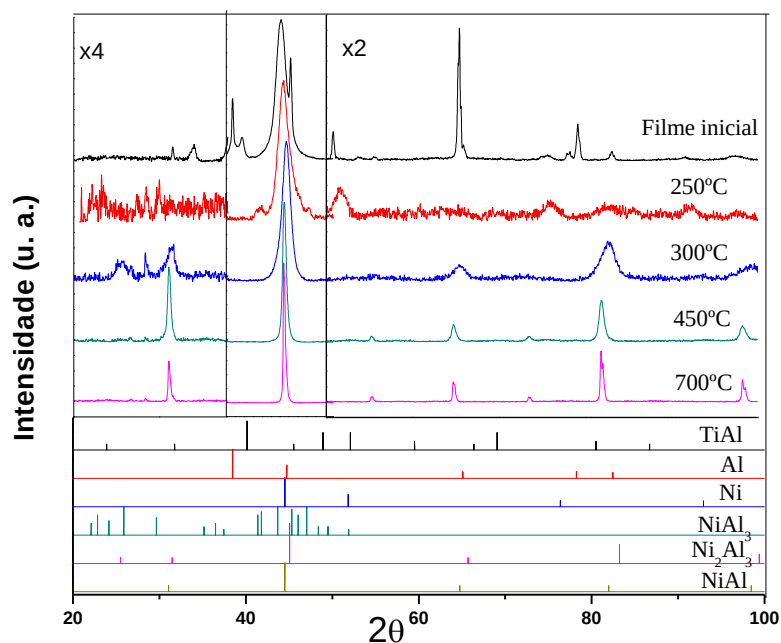


FIGURA 58- Difractogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda = 30$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 57.

Da análise dos resultados de DRX é possível sugerir as etapas de formação das fases durante a reacção exotérmica e as correspondentes alterações microestruturais envolvidas. O difractograma de raios-X (figura 58) para o filme inicial exibe picos correspondentes ao Ni, Al e substrato (TiAl). Os picos do substrato foram detectados só nas amostras de filme inicial uma vez que os restantes tratamentos foram realizados em filmes destacados. Após o tratamento térmico das multicamadas com 30 nm de período a 250 °C, são detectados picos correspondentes às fases NiAl_3 e Ni; o pico (111) do Al desaparece e novos picos são formados. A fase NiAl_3 é, sem dúvida, identificada através destas novas reflexões dos planos; por exemplo, o pico observado para o ângulo 2θ de 42° corresponde à reflexão dos planos (031) e (112) e o pico observado a 47° corresponde ao plano (311) do NiAl_3 . Estes resultados de DRX sugerem que a primeira reacção corresponde à formação do NiAl_3 na interface das camadas de Ni e Al, e que todo o Al é consumido por esta reacção (esquematicamente representada na figura 59(b)). Esta interpretação é consistente com a microestrutura em camadas observadas nas imagens de MEV, que, de acordo com esta hipótese, evoluem de camadas de Ni e Al alternadas para camadas de Ni e NiAl_3 . Esta evolução leva à diminuição do contraste entre as camadas adjacentes, ver figura 59(b). O calor desta reacção determinado na curva de CDV é de 99 J/g.

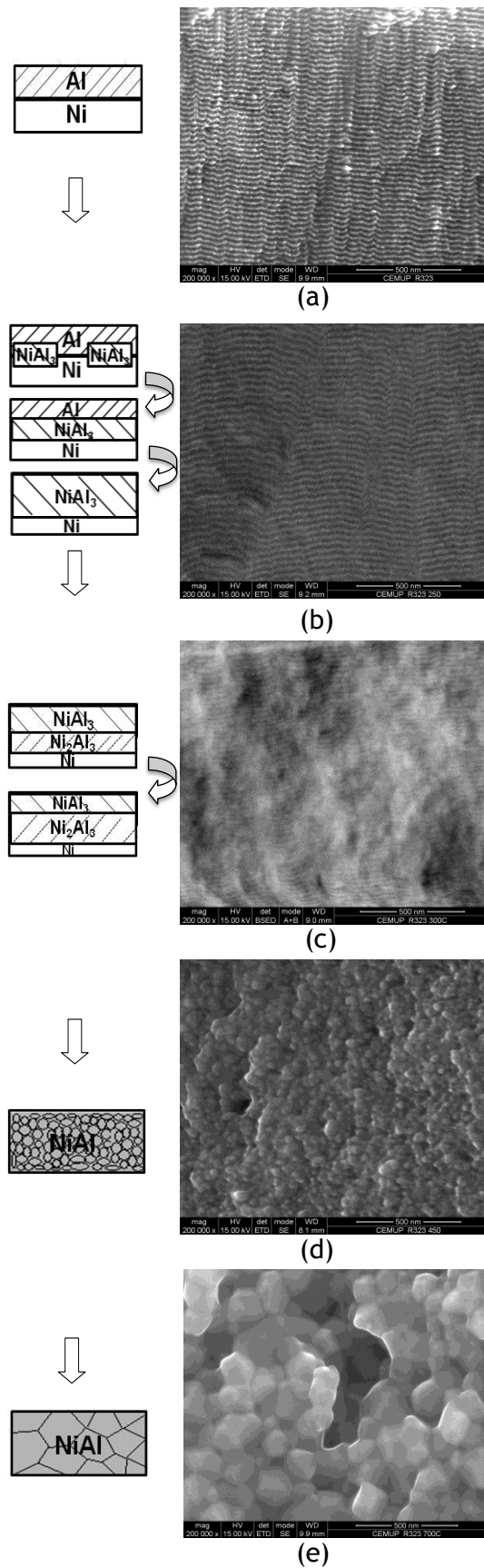


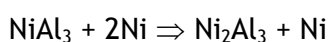
FIGURA 59- Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda=30$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 250 °C, (c) tratado a 300 °C, (d) tratado a 450 °C e (e) tratado a 700 °C.

Para o filme tratado a 300 °C, a fase Ni_2Al_3 é detectada além do Ni e do NiAl_3 . Este tratamento térmico resulta na redução da intensidade do pico correspondente às reflexões do plano (200) do Ni e das reflexões dos planos do NiAl_3 e na formação de novos picos que são consistentes com as reflexões dos planos (101), (202) e (212) da fase Ni_2Al_3 . A formação desta nova fase ocorre devido à reacção entre o NiAl_3 e o Ni (esquematicamente representado na figura 59(c)). O contraste do número atómico entre camadas torna-se mais fraco e não se detecta em algumas regiões da imagem de MEV.

A 450 e 700 °C, apenas os picos do NiAl são detectados por DRX. A estas temperaturas as fases reagiram completamente e formaram o NiAl . O aumento da temperatura de 450 para 700 °C promove o crescimento dos grãos de NiAl (figuras 59(d) e 59(e)). A evolução do tamanho de grão com a temperatura é consistente com os resultados de DRX. A largura do pico observado a 250 °C indica que a fase NiAl_3 apresenta uma cristalite com tamanho nanométrico enquanto para 450 e 700 °C observa-se um pico mais estreito que sugere que a fase NiAl apresenta um maior tamanho de grão.

Os resultados das amostras tratadas a 300 e 450 °C sugerem que o segundo pico de DSC, com um calor de reacção de 286 J/g, corresponde a duas reacções sequenciais e sobrepostas: a primeira corresponde a reacção entre o Ni e o NiAl_3 para formar o Ni_2Al_3 e a segunda à reacção entre o Ni e o Ni_2Al_3 para formar o NiAl .

Em resumo, as reacções no estado sólido das multicamadas de Ni e Al com 30 nm de período são:



As figuras 60 a 62 apresentam os resultados de CDV, DRX e MEV obtidos para os filmes com 14 nm de período. A curva de CDV (figura 60) é constituída apenas por um pico exotérmico a 250 °C e com um calor libertado de 354 J/g. Com o objectivo de identificar as fases formadas durante o pico exotérmico observado na curva de CDV, dois tratamentos térmicos foram seleccionados. As temperaturas escolhidas foram 450 °C (temperatura depois do pico) e 700 °C. As amostras tratadas a estas temperaturas, analisadas por DRX, revelam apenas a presença de reflexões da fase NiAl , ver figura 61. De acordo com estes resultados, pode-se propor a ocorrência da reacção exotérmica em apenas uma etapa nos filmes com 14 nm de período, correspondente à reacção das camadas de Ni e Al em grãos de NiAl . As imagens de MEV (figura 62) exibem a evolução microestrutural com a temperatura. A morfologia em camadas é apenas observada no filme inicial, figura 62(a).

Esta morfologia é alterada para pequenos grãos equiaxiais após a reacção de formação do NiAl. O aumento da temperatura de 450 para 700 °C promove apenas o crescimento de grão.

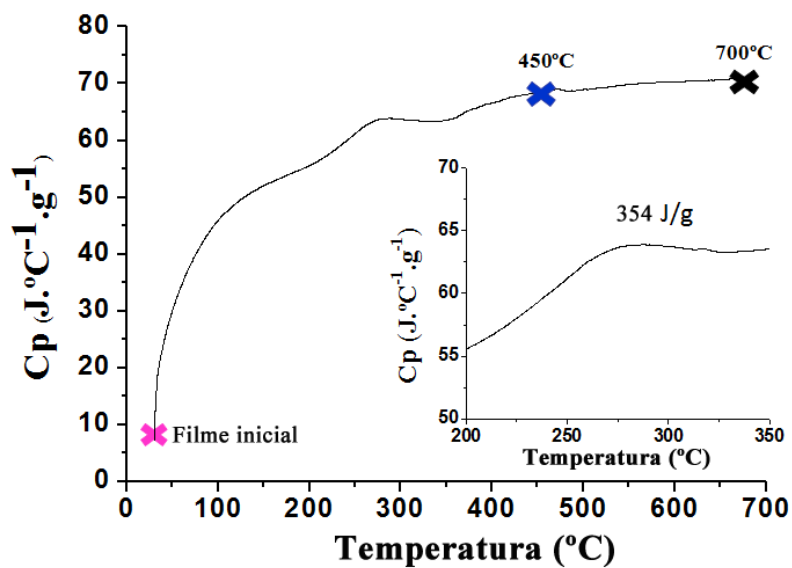


FIGURA 60- Curva de CDV para as multicamadas com $\Lambda = 14$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.

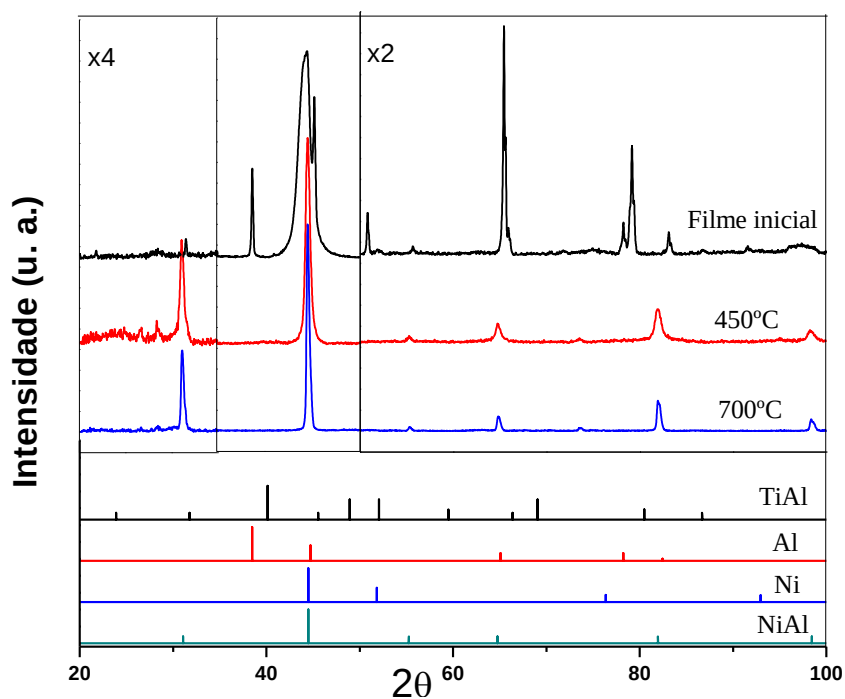
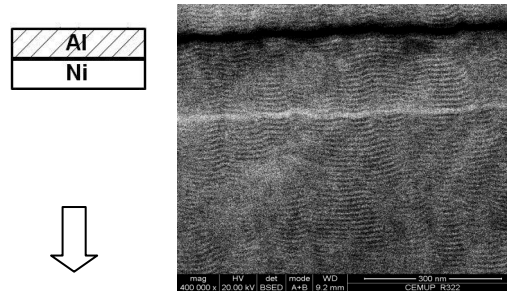
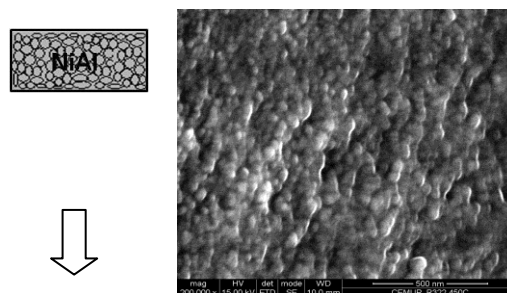


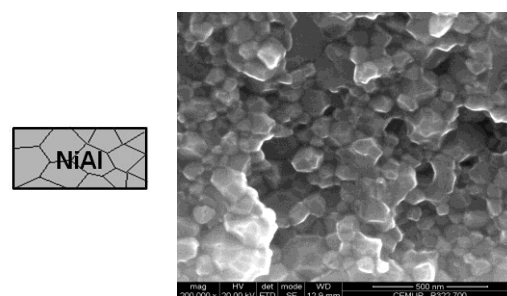
FIGURA 61- Difractogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda = 14$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 60.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 62- Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda=14$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 450 °C e (c) tratado a 700 °C.

O efeito dos tratamentos térmicos na microestrutura dos filmes multicamada de Ni/Al com 14 nm de período foi analisado com mais detalhe através de observações da secção transversal em MET. A comparação da microestrutura do filme inicial e após tratamento a 450 e 700 °C pode ser observada na figura 63. A indexação dos planos de difracção da área seleccionada dos filmes tratados a 450 e 700 °C (figuras 63(d) e (f)) é consistente com a presença de uma única fase, NiAl. Os anéis presentes no padrão de difracção do filme inicial tornam-se descontínuos com o aumento da temperatura; para a amostra tratada a 700 °C os anéis transformam-se numa serie de pontos brilhantes o que é consistente com o crescimento de grão observado.

As observações em MET confirmam as de MEV, a morfologia inicial em camadas é substituída por grãos submicrométricos após aquecimento a 450 °C. Esta morfologia mantém-se após o tratamento a 700 °C.

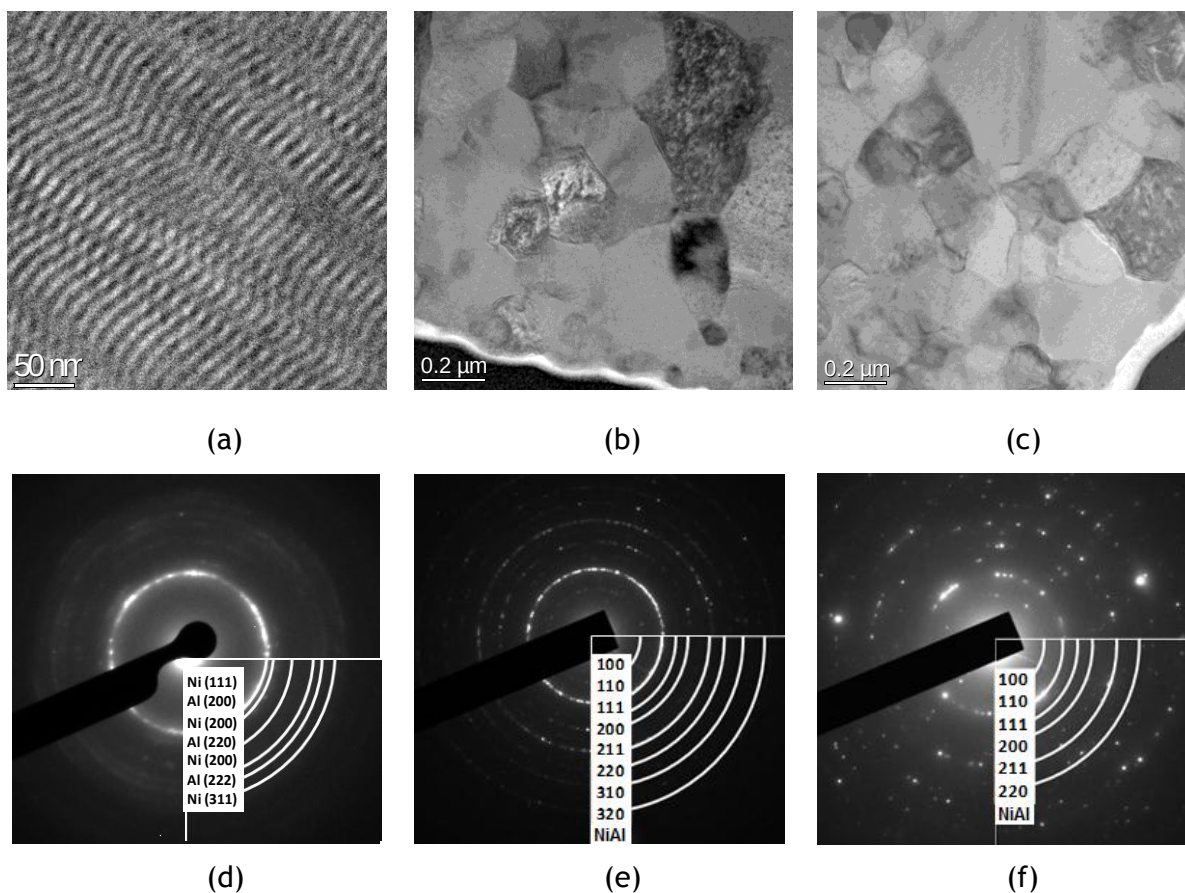


FIGURA 63- Imagens de MET e padrões de difracção para os filmes multicamada com 14 nm de período : (a) e (d) filme inicial, (b) e (e) tratado a 450 °C, (c) e (f) tratado a 700 °C.

Os resultados dos filmes com período de 5 nm foram semelhantes aos dos filmes com período de 14 nm. A curva de CDV, os espectros de DRX e as imagens de MEV podem ser observados nas figuras 64 a 66. A curva de CDV (figura 64) é caracterizada por um pico exotérmico a 190 °C com um calor de reacção de 246 J/g. Os resultados de DRX das amostras tratadas a 250 e 700 °C mostram apenas as reflexões dos planos do NiAl (figura 65).

Estes resultados, em que se analisa a influência do período da multicamada (entre 5 e 30 nm) na sequência de fases formadas, são concordantes com outros apresentados na literatura em que o estudo foi igualmente realizado através de tratamentos térmicos controlados [86,87,90-96]. Os filmes multicamada de Ni/Al com um período inferior a 20 nm exibem curvas de CDV com um único pico, identificado como resultado da formação do NiAl [86,87,90,91,93-96]. Para filmes com períodos maiores do que 20 nm, o NiAl₃ é a

primeira fase a formar-se na gama de temperaturas de 200-275 °C [85,86,90,91,94-96]; a 400 °C observa-se a presença do Ni_2Al_3 e o NiAl é detectado apenas para temperaturas superiores a 600 °C [86,87,90-96].

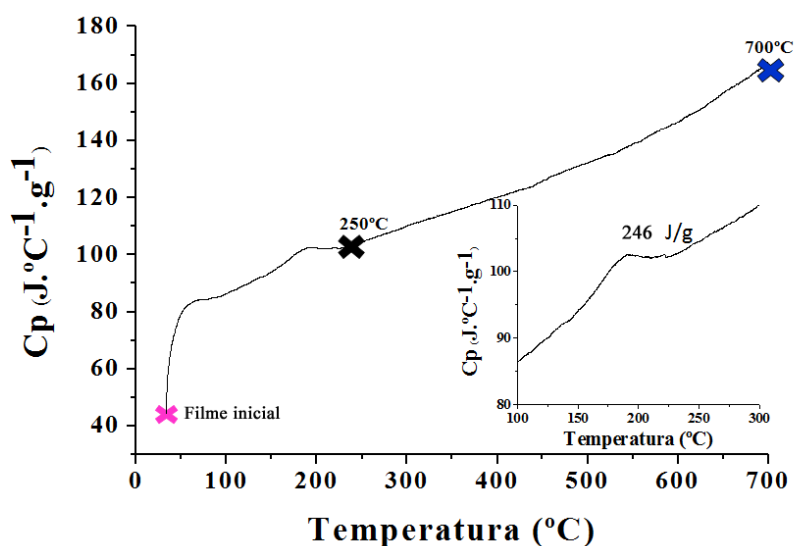


FIGURA 64- Curva de CDV para as multicamadas com $\Lambda = 5$ nm. As marcas (X) indicam as temperaturas utilizadas para as análises de MEV e DRX.

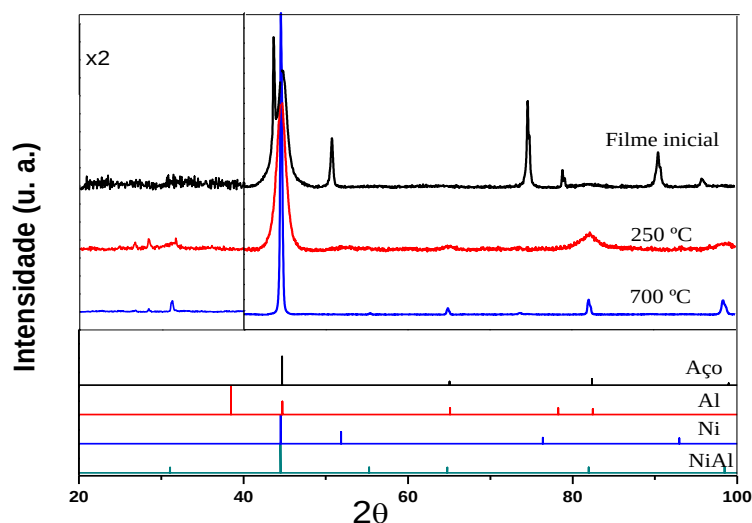


FIGURA 65- Difratogramas de raios-X do filme inicial com $\Lambda = 5$ nm e após tratamento térmico às temperaturas assinaladas na figura 64.

A sequência da formação de fases nas multicamadas Ni/Al é, no entanto, controversa porque depende de vários factores; do período da multicamada, como evidenciado neste trabalho, e, também, da composição química, do tipo de tratamento térmico e do método de produção. Por exemplo, para filmes com um enriquecimento de Ni nos filmes iniciais, as amostras são constituídas por camadas de NiAl e Ni_3Al a temperaturas

superiores a 600 °C [61] e para estudos que envolvem transformações auto-sustentáveis [97,98] onde a reacção ocorre muito rapidamente ($\ll 1s$), ocorre sempre a formação de uma fase metaestável antes da formação da fase final.

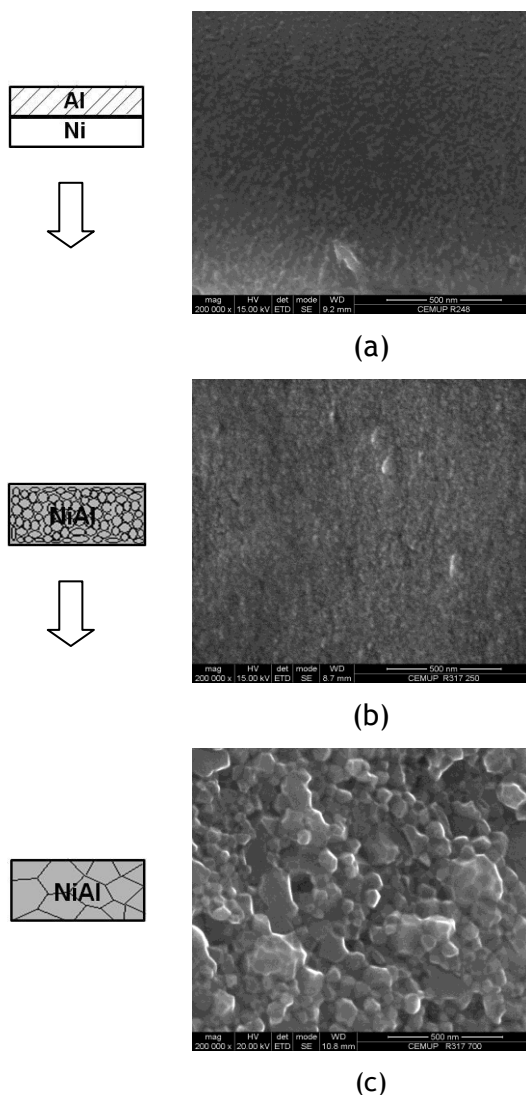


FIGURA 66- Ilustração da evolução microestrutural das multicamadas Ni/Al com $\Lambda=5$ nm e respectivas imagens de MEV: (a) filme inicial, (b) tratado a 250 °C e (c) tratado a 700 °C.

Para todos os períodos investigados, os filmes apresentam uma morfologia característica em camadas que se transforma em grãos nanocristalinos de NiAl, pela reacção completa das camadas de Ni e Al, após tratamento térmico. O aumento da temperatura de 450 para 700 °C levou a um crescimento dos grãos de NiAl. No entanto, o tamanho de grão parece depender do período das multicamadas que após reacção deram origem ao composto intermetálico. Após tratamento térmico, os filmes multicamada com 30 nm exibem um tamanho de grão superior ao tamanho de grão observado para os filmes com períodos mais baixos. O tamanho médio de grão para amostras tratadas a 700 °C é de 50 nm para filmes com período de 5 nm e de 100 nm para o período de 30 nm. A redução

do período de multicamadas está associada a uma maior densidade de interfaces que, aparentemente, origina um maior número de locais de nucleação e resulta em menores tamanhos de grãos.

Outro resultado que merece destaque é o facto dos valores de calor libertado durante as reacções, para os diferentes períodos de multicamada, serem inferiores aos referidos na literatura, e essa diferença aumentar com a diminuição do período. O valor da entalpia de formação de NiAl é de -739 J/g [99]. Os valores de calor total libertado na formação de NiAl determinados neste trabalho foram -385 J/g , -354 J/g e -246 J/g para 30, 14 e 5 nm, respectivamente. Estes resultados sugerem que, com a diminuição do período, a reacção inicial entre as camadas de Ni e Al que ocorre durante a deposição afecta um maior volume do filme; períodos menores têm mais interfaces entre as camadas de Ni e Al e maior número de locais de nucleação e o NiAl formado corresponde a uma maior fracção volúmica do filme. Este aumento da formação do NiAl durante a deposição conduz a uma diminuição da quantidade de fase formada durante os ensaios de CDV e, consequentemente, a uma menor libertação de calor.

O estudo da evolução da microestrutura das multicamadas de Ni/Al com diferentes períodos, assim como a identificação das reacções exotérmicas envolvidas e formação de diferentes fases, torna possível a selecção do período de multicamadas mais promissor para aplicação na ligação por difusão no estado sólido de vários materiais. Da análise destes resultados concluiu-se que o período de 30 nm é aquele que oferece menos vantagens neste tipo de aplicação. Como referido anteriormente, a reacção exotérmica para os filmes com 30 nm de período ocorre com a formação inicial da fase NiAl₃. Esta fase intermetálica é muito frágil e isso pode originar problemas na resistência das ligações produzidas com este tipo de multicamadas. Além disso, outro factor importante associado à reacção exotérmica estar dividida em duas etapas é que o calor envolvido é também libertado em duas fases, como é bem visível nas curvas de CDV. Um dos objectivos da aplicação das multicamadas Ni/Al no processamento de ligações consiste na utilização do calor libertado durante a reacção exotérmica para aquecer a interface e, desta forma, facilitar a deformação plástica e aumentar a difusão promovendo a ligação em condições menos exigentes (tempo, temperatura e pressão). Quando a libertação de calor ocorre em duas etapas, e numa maior gama de temperaturas, a velocidade de libertação de calor é mais baixa e o aquecimento da interface não é tão intenso. Em contrapartida, os filmes com 14 e 5 nm de período apresentam apenas uma reacção exotérmica num intervalo de temperatura menor. Entre as multicamadas Ni/Al com 14 ou 5 nm, as que apresentam maiores vantagens para aplicação em ligações por difusão são as de 14 nm uma vez que são as que libertam uma maior quantidade de calor num menor intervalo de temperatura.

4.2. LIGAÇÕES POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

Este capítulo vai ser subdividido em várias secções de acordo com as condições de processamento das ligações por difusão no estado sólido com o objectivo de facilitar a exposição dos resultados obtidos. Inicialmente, testaram-se ligações entre amostras de TiAl polidas, estas ligações foram processadas nas condições consideradas relevantes para este estudo; a 800 e 900 °C durante 60 minutos sob uma pressão que variou entre 5 e 50 MPa. Estes ensaios foram efectuados sem sucesso, uma vez que no fim das experiências as amostras não se encontravam unidas.

Com o objectivo de melhorar estas ligações por difusão no estado sólido, processaram-se ligações utilizando folhas finas de Ti e Ni como intercamada. Estas experiências resultaram em uniões quando a intercamada era composta por uma folha de Ti ou uma combinação de uma folha de Ni entre duas de Ti.

Seguidamente, processaram-se ligações por difusão no estado sólido utilizando como intercamada filmes multicamada de Ni/Al. A utilização de uma liga de brasagem ou de combinações de filmes multicamada e folhas finas de Ti e Ni também foi testada, na tentativa de melhorar o contacto entre as superfícies a unir. Finalmente, foram também estudadas ligações entre amostras de TiAl e Inconel, nas mesmas condições de processamento das outras ligações e utilizando filmes multicamada de Ni/Al como intercamada.

Em cada subcapítulo serão apresentadas as caracterizações microestruturais e mecânicas para cada condição de processamento. No final, será apresentado um pequeno resumo em que se comparam as condições de ligação estudadas e se referem os critérios para a selecção das melhores condições de processamento de ligações no estado sólido de TiAl.

4.2.1. LIGAÇÕES SEM MULTICAMADAS

4.2.1.1. LIGAÇÕES TiAl/TiAl

Como referido anteriormente, foram efectuados ensaios de ligação por difusão no estado sólido de TiAl sem intercamadas. Este estudo foi realizado com estágios a 800 e 900 °C durante 60 minutos sob uma pressão que variou entre 5 e 50 MPa. Estes ensaios foram efectuados sem sucesso, uma vez que no fim das experiências as amostras não se encontravam unidas.

Estes resultados eram esperados uma vez que nos vários trabalhos publicados [41-48] são referidas condições de processamento para as ligações de TiAl que variam entre 950 a 1200 °C, sendo necessária elevada pressão (30 MPa) e tempo de ligação (180 minutos) para a temperatura mais baixa.

A escolha destas condições de processamento teve como base o objectivo principal deste estudo que consiste na diminuição da temperatura, tempo e pressão nas ligações por difusão entre substratos de TiAl, por questão económicas e para promover a utilização deste tipo de tecnologia na indústria.

4.2.1.2. LIGAÇÕES DE TiAl E FOLHAS DE Ti E Ni COMO INTERCAMADA

A introdução de intercamadas na ligação por difusão pode melhorar um dos factores críticos neste tipo de tecnologia, o contacto entre as superfícies a ligar. Para testar esta hipótese foram utilizadas neste trabalho folhas finas de Ti e Ni, isoladas ou combinadas, como intercamada.

As ligações de TiAl processadas com uma folha de 5 µm de espessura de Ti foram ensaiadas a 800 e 900 °C, durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa. Após os ensaios as amostras encontravam-se unidas para as duas temperaturas de processamento testadas. No entanto, áreas com poros e fissuras entre o substrato e a folha de Ti são evidentes, como se pode ver na figura 67. As áreas sem ligação são maiores na ligação processada a 800 °C.

Na figura 68, é possível observar com mais pormenor as interfaces das ligações processadas com estas duas condições, e verifica-se que esta é caracterizada por uma camada entre a folha de Ti e o TiAl e que a espessura total da interface cresce de 4,4 para 6,0 µm, com o aumento da temperatura, de 800 para 900 °C, respectivamente.

O titânio a estas temperaturas de processamento sofre uma deformação plástica importante que é evidente na figura 67(a); a espessura da folha de titânio na zona não ligada, sem reacção significativa com o TiAl, é menos de metade da sua espessura inicial. Esta folha, do ponto de vista mecânico, está em condições de promover a melhoria da ligação por difusão porque consegue estabelecer facilmente o contacto entre as duas superfícies a unir.

A composição química, determinada por EDS, das zonas 1 e 2 demarcadas na figura 68 e apresentados na tabela VI, evidencia uma intensa difusão de Al e Nb através da interface. Esta difusão aumenta com a temperatura de processamento; o teor em Al no centro da interface aumenta de 16,6 para 26,8 % quando a temperatura aumenta de 800 para 900 °C, e o Nb atinge valores de 1,6 e 2,0%.

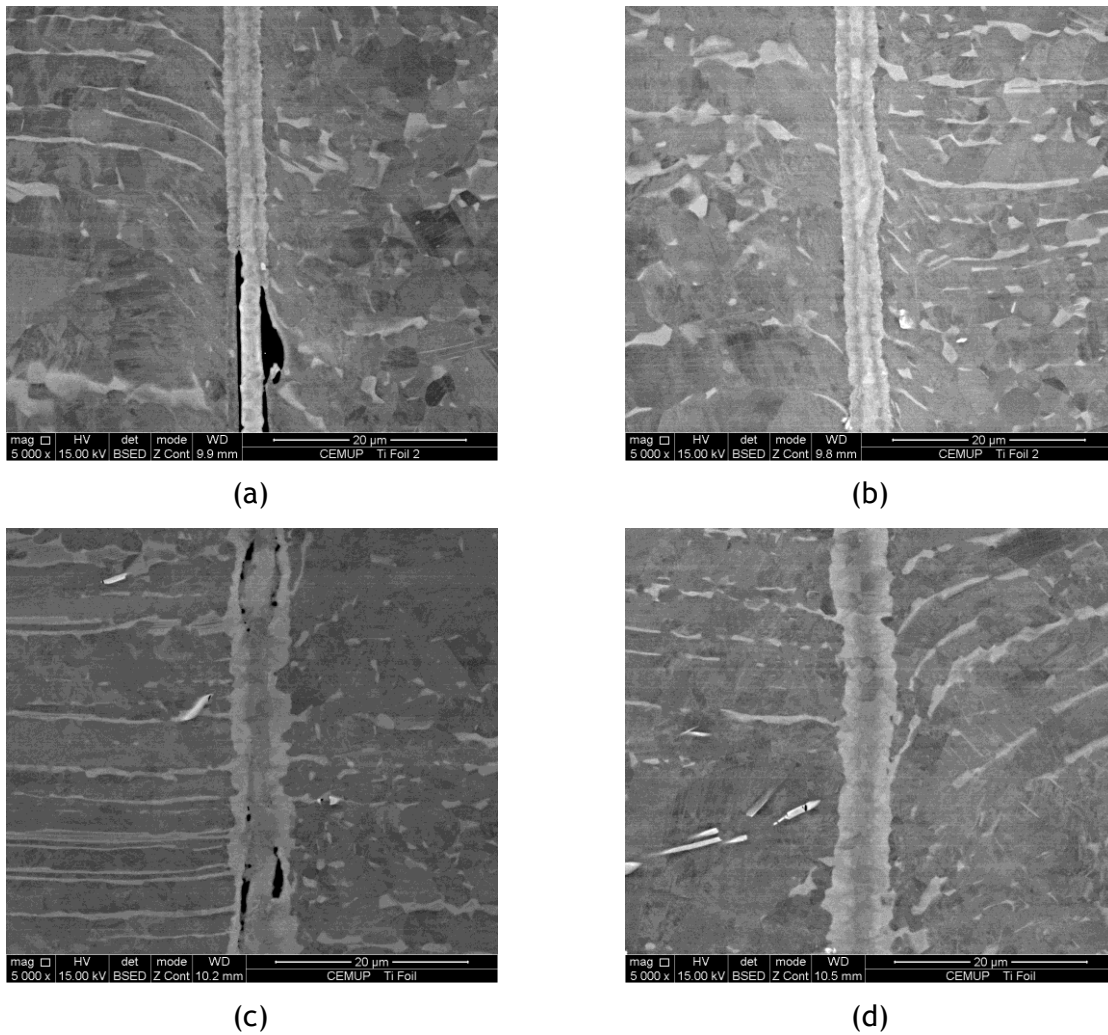


FIGURA 67- Imagens de MEV das ligações por difusão com uma folha de Ti como intercamada processadas a: (a) e (b) 800 °C e (c) e (d) 900 °C.

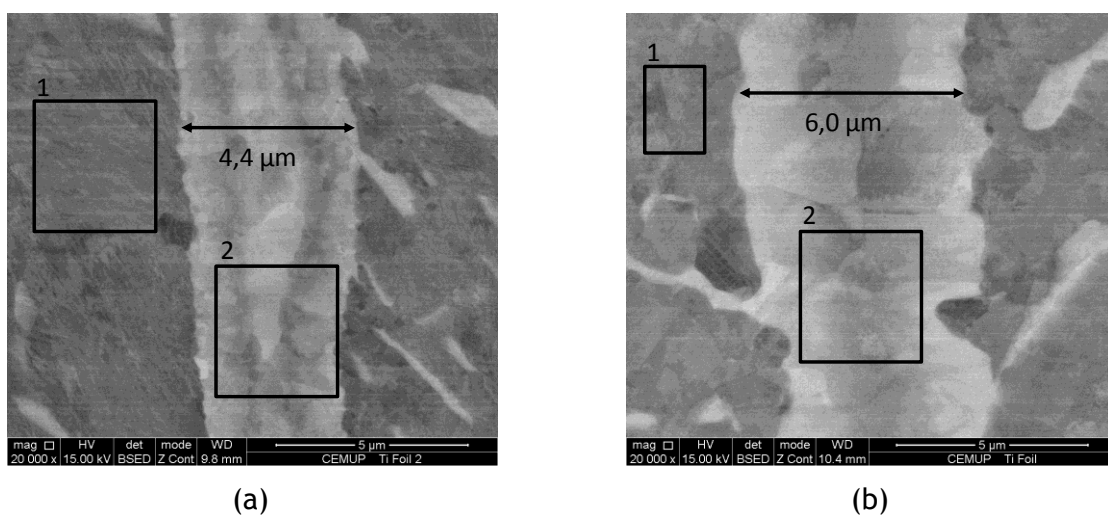


FIGURA 68- Imagens de MEV das ligações por difusão com uma folha de Ti como intercamada obtidas a: (a) 800 °C e (b) 900 °C. Nas figuras estão assinaladas as zonas em que se realizaram as análises EDS apresentadas na Tabela VI.

TABELA VI- Composição química determinada por EDS das zonas analisadas da ligação apresentadas na figura 68.

Zonas	800 °C			900 °C		
	(% atômica)			(% atômica)		
	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb
1	47,7	47,3	5,0	45,7	49,1	5,3
2	16,6	90,0	1,4	26,8	71,2	2,0

Quando se substitui a folha de Ti por uma folha de Ni com uma espessura de 1 μm , os resultados demonstram que a ligação é realizada sem sucesso. Após o processamento das ligações nas mesmas condições das anteriores, 800 e 900 °C, as amostras apresentavam-se unidas mas partiram durante o corte (primeira etapa da preparação metalográfica para observação das ligações). A fractura ocorreu através da camada entre o substrato e a folha de Ni, ver figura 69, evidenciando uma fraca resistência mecânica.

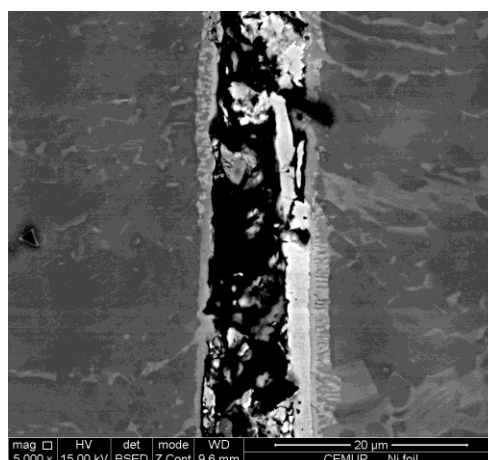


FIGURA 69- Imagens de MEV da ligação com uma folha de Ni a 900 °C durante 60 minutos com uma pressão de 5 MPa.

As uniões processadas com uma combinação de uma folha de Ni entre duas folhas de Ti apenas ligaram a 900 °C (figura 70(a)). No entanto, nesta amostra foram detectadas zonas sem ligação com uma interface que sugere que a difusão entre as folhas de Ti e a folha de Ni não foi suficiente para garantir a união ao longo de toda a interface, como pode ser comprovado através da figura 70(b).

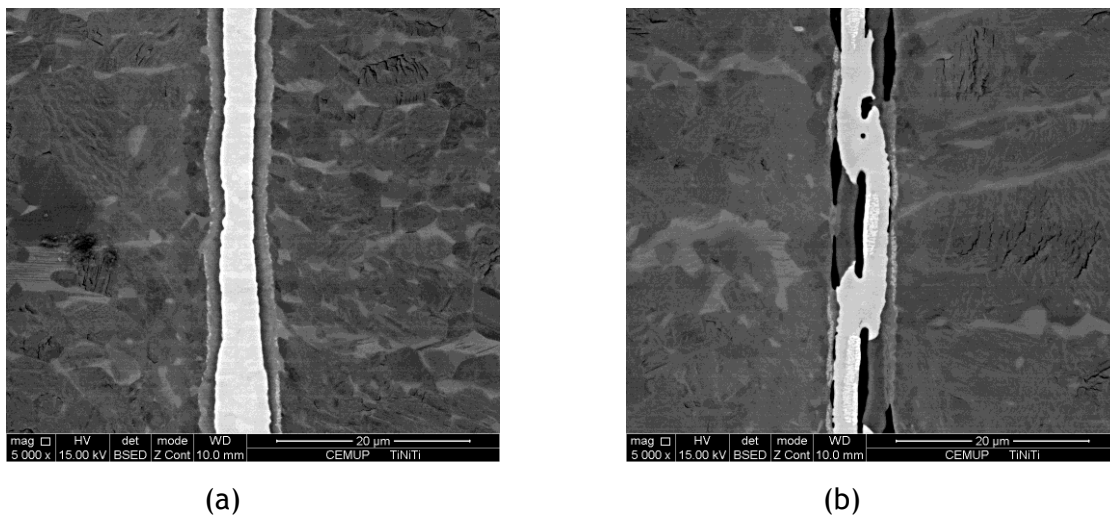
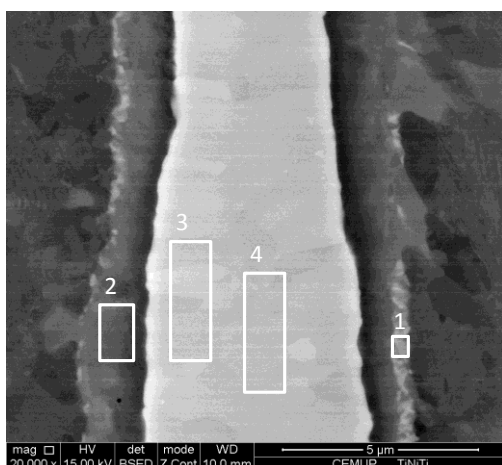


FIGURA 70- Imagens de MEV da ligação obtida a 900 °C com uma intercamada de uma folha de Ni entre duas folhas de Ti: (a) zona com união e (b) zona sem união.

Na imagem de MEV da figura 71(a) pode-se observar com mais detalhe uma região ligada. Na mesma figura estão assinaladas as zonas que foram analisadas por EDS. A tabela da figura 71(b) apresenta a composição química em % atômica dessas zonas.



Composição química em % at.				
Zonas	Al	Ti	Ni	Nb
1	37,4	49,4	8,5	4,7
2	28,5	66,7	1,4	3,4
3	2,7	63,9	33,4	—
4	2,4	64,0	33,6	—

FIGURA 71- (a) Microestrutura obtida por MEV da interface da ligação a 900 °C, durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa. Na figura estão representadas as zonas analisadas por EDS. (b) Composição química das diferentes zonas analisadas.

Os resultados indicam que as regiões unidas foram originadas pela reacção das folhas de Ti com a folha de Ni, que levou à formação de uma camada central (zonas 3 e 4) com uma composição química próxima à da fase Ti_2Ni , e, também, pela reacção das folhas de Ti com o $TiAl$ (camada mais escura, zona 2, com composição próxima da fase Ti_3Al). No entanto, algum do Ni proveniente da folha central difunde-se até à interface entre o substrato e a camada correspondente à fase Ti_3Al originando pequenas zonas ricas em Ni

(veja-se a zona 1 com 8,5 % Ni). É de salientar que esta última camada apresenta uma espessura inferior ao volume de interacção do EDS e, por isso, os valores apresentados são afectados pela composição das zonas circundantes.

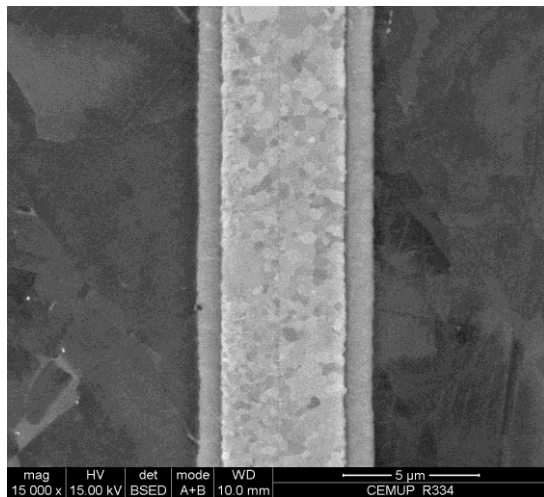
A utilização das intercamadas de folhas finas não originou melhorias na ligação por difusão de TiAl. Os resultados demonstram que quando se opta por introduzir uma folha de Ni as ligações apresentam uma resistência mecânica muito baixa, o que leva à separação das amostras durante a preparação metalográfica. As amostras unidas com uma folha de Ti ou com uma folha de Ni entre duas de Ti produzem amostras aparentemente ligadas. No entanto, os defeitos apresentados, como poros, fissuras e zonas sem ligação, comprometem as propriedades destas ligações. Como tal este sistema não é indicado para a ligação por difusão no estado sólido das ligas de TiAl.

4.2.2. LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS

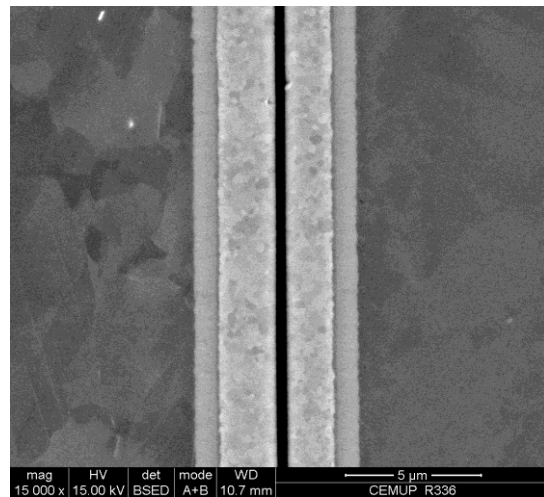
O objectivo principal deste estudo, como já foi referido, reside na obtenção de ligações por difusão de TiAl com condições de processamento menos exigentes que os utilizados convencionalmente. Para tal recorreu-se a ligação de amostras de TiAl em que foram depositados filmes finos multicamada de Ni/Al.

Em primeiro lugar, processaram-se ligações a 800 °C, durante 60 minutos e sob uma pressão de 50 MPa, de TiAl revestido com filmes dos três períodos de multicamada apresentados no capítulo 4.1. Com estas condições só se obteve ligação para as amostras revestidas com filmes com 14 nm de período. As amostras revestidas com multicamadas com 5 e 30 nm de período não ligaram ou partiram durante o corte. No entanto, a pressão ensaiada, mesmo nas situações em que ocorreu ligação ($\Lambda = 14$ nm), é alta quando comparada com os valores referidos na literatura para as ligações sem multicamadas. Com o objectivo de diminuir a pressão foram testadas ligações a 800 °C durante 60 minutos e 5 MPa. Com esta pressão, a interface apresenta falta de união, fissuras e porosidade. Por este motivo, foi testado um aumento da pressão para 10 MPa. Na figura 72 pode-se observar a interface das amostras processadas nestas novas condições: a 800 °C durante 60 minutos e 10 MPa, para filmes com 14 e 5 nm de período. Pela observação da interface, apenas ocorreu ligação entre as amostras revestidas com filmes com 14 nm de período.

Para tentar promover uma melhor ligação, a temperatura foi aumentada para 900 °C. A figura 73 mostra a interface obtida para as amostras processadas a 900 °C durante 60 minutos e com uma pressão de 5 MPa, para os três períodos de multicamadas.

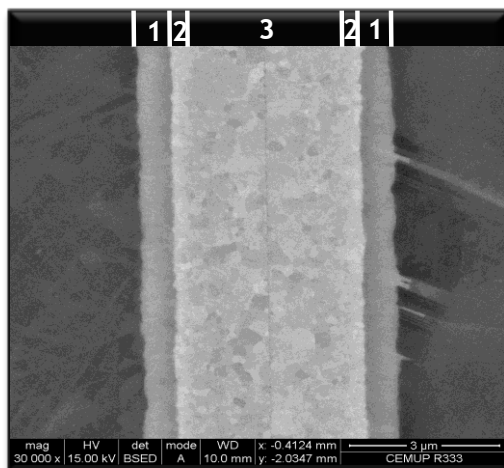


(a)

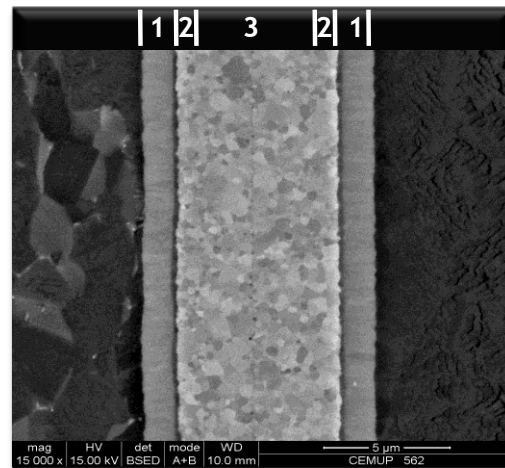


(b)

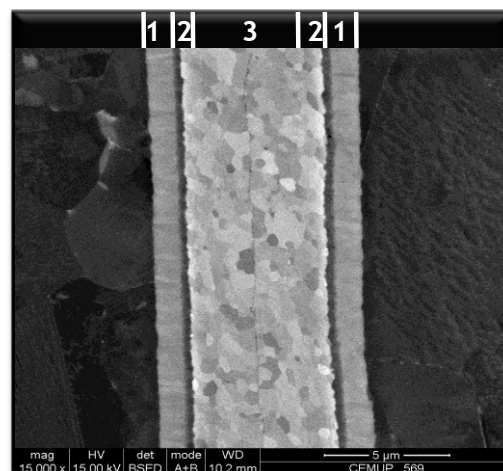
FIGURA 72- Imagens de MEV das ligações processadas a 800 °C durante 60 minutos e 10 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 14 nm e (b) 5 nm.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 73- Imagens de MEV das ligações processadas a 900 °C durante 60 minutos e 5 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 30 nm, (b) 14 nm e (c) 5 nm.

A interface é caracterizada por apresentar uma espessura muito fina, menor que 10 μm , que pode ser dividida em três camadas distintas (assinaladas na figura 73): a camada 1, próxima ao material base, que apresenta grãos colunares, a camada 2 que é uma camada de reduzida espessura, caracterizada por apresentar grãos equiaxiais muito pequenos, e a camada 3 que abrange a linha de ligação, que apresenta grãos equiaxiais maiores que os da camada 2. A microestrutura do substrato (TiAl) mantém-se inalterada pelo processo de ligação. Um crescimento anormal de grãos é observado em algumas regiões da camada 3. Aparentemente, e independentemente do período de multicamada, as ligações obtidas apresentam-se isentas de defeitos. No entanto, se observarmos as ligações com mais pormenor, ver figura 74, podemos detectar microporosidades e fissuras muito finas na interface da amostra ligada com filmes de multicamadas com 5 nm de período (indicadas pelas setas na figura 74(c), ao longo da linha central da camada 3 e na interface entre as camadas 1 e 2). Nesta figura também está ilustrado um esquema representativo da morfologia das diferentes camadas observadas ao longo da interface.

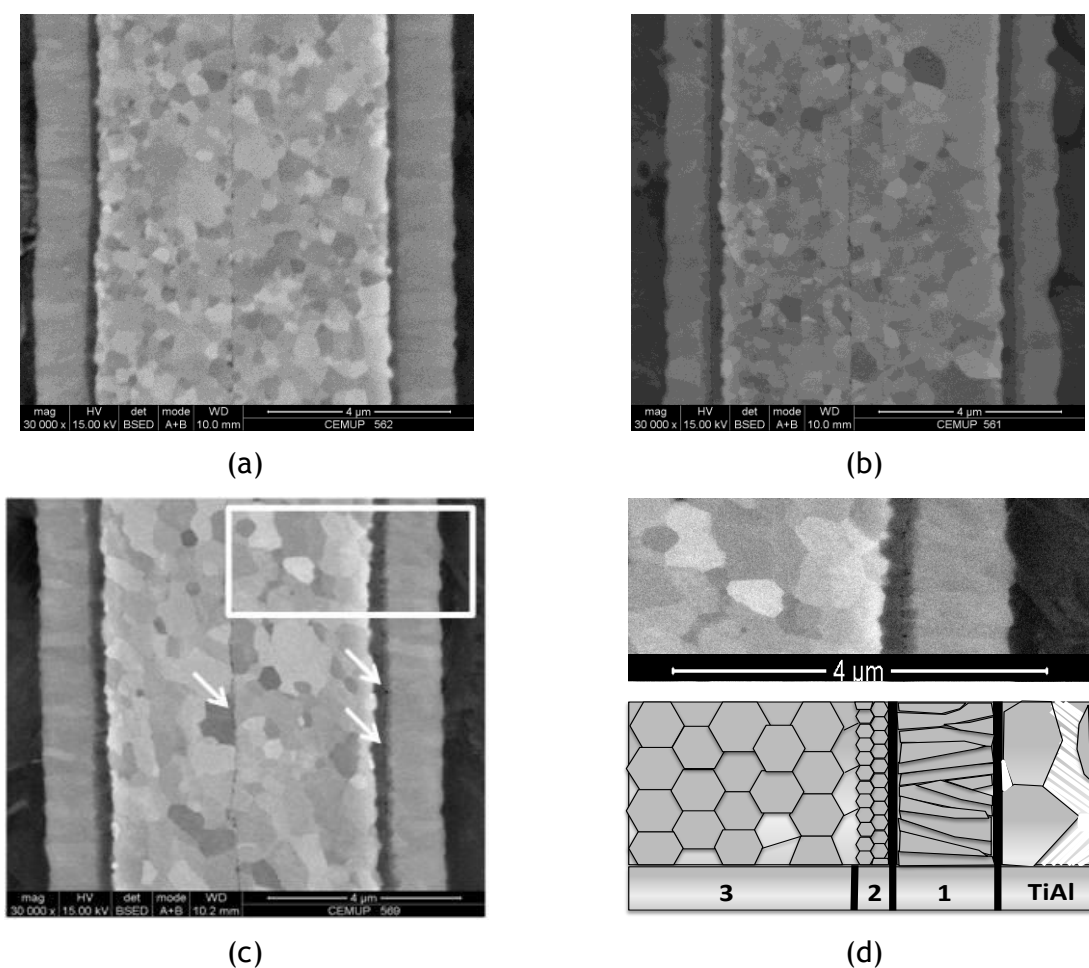


FIGURA 74- Imagens de MEV das ligações processadas a 900 °C durante 60 minutos e 5 MPa revestidas com multicamadas com período de: (a) 30 nm, (b) 14 nm e (c) 5 nm. Um detalhe da interface e um esquema ilustrativo das diferentes camadas são apresentados em (d).

As ligações processadas com filmes com um período de 14 nm são as que unem em condições menos exigentes de temperatura e pressão e que apresentam microestruturas com menor quantidade de defeitos. Estes resultados confirmam a hipótese formulada no fim do capítulo 4.1, os filmes multicamadas que reagem com uma libertação de calor mais intensa (os filmes com período de 14 nm) são os mais promissores para aplicação como intercamada em ligações no estado sólido.

Como tal, seleccionou-se este período para testar tempos de processamento mais curtos. Na figura 75, estão apresentadas as imagens de MEV da interface da ligação obtida para as ligações a 900 °C durante 30 minutos e com uma pressão de 5 MPa. A diminuição do tempo, para metade, continua a permitir a formação de uma ligação sem falhas de ligação, poros ou fissuras. A interface apresenta as mesmas três camadas da interface obtida com 60 minutos de estágio, no entanto, com a diminuição do tempo de 60 para 30 minutos a espessura da camada 2 aumenta de $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ para $0,7 \pm 1 \mu\text{m}$.

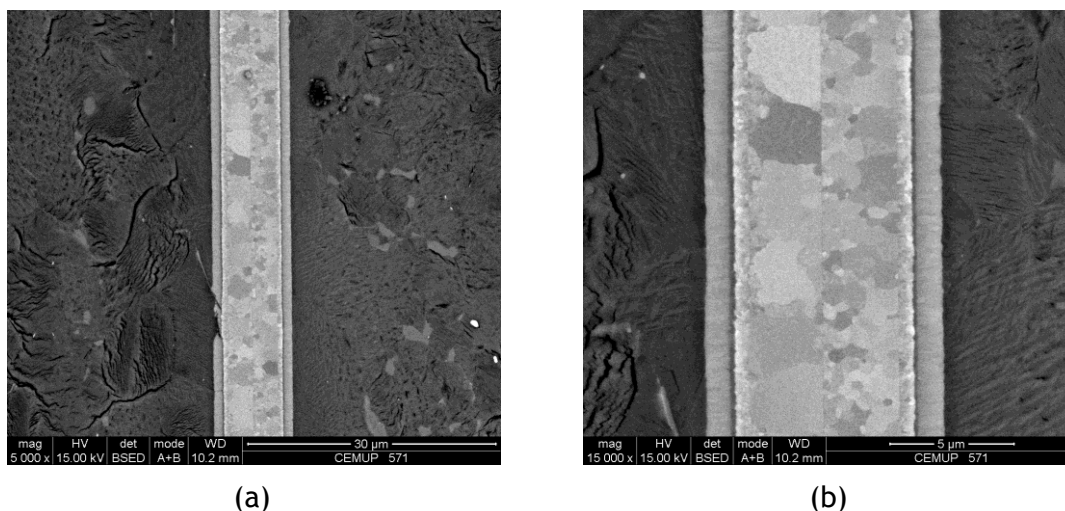


FIGURA 75- Imagens de MEV para a amostra ligada a 900 °C durante 30 minutos e 5 MPa revestidas com filmes de multicamadas com 14 nm de período.

As composições químicas das três camadas da interface, determinadas por EDS, estão apresentadas na tabela VII para as condições de processamento testadas para filmes com 14 nm de período. A composição química e a microestrutura da liga TiAl permanecem, como esperado, inalterada após a ligação. Para todas as condições de ligação, a composição das camadas é muito semelhante. Através destes resultados, podemos verificar que há um fluxo de átomos de Ti do TiAl para o centro da interface e de átomos de Ni na direcção oposta (para o substrato). A presença de algum Nb e Cr, da liga TiAl, nesta camada 1 também comprova a difusão entre o filme multicamada e o TiAl. A principal diferença é observada no teor de Ti das camadas 2 e 3. Para o menor tempo de ligação, a

camada 2 é mais espessa e mais rica em Ti, com a diminuição do tempo de ligação de 60 para 30 minutos o teor em titânio desta camada aumenta de 2-2,3 % para 7,3 %.

TABELA VII- Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas ao longo da interface das ligações a 800 °C durante 60 minutos com 10MPa e a 900 °C durante 60 e 30 minutos com 5 MPa com 14 nm de período.

	800 °C / 60 min				900° C / 60 min				900 °C / 30 min			
	Al	Ti	Ni	Nb	Al	Ti	Ni	Nb	Al	Ti	Ni	Nb
TiAl	48,8	46,0	—	5,1	47,7	47,2	—	5,1	48,2	47,8	—	4,1
1	47,3	30,0	18,9	3,7	51,7	29,1	15,8	3,4	46,6	32,6	17,1	3,6
2	51,3	2,3	46,5	—	53,4	2,0	44,6	—	49,2	7,3	43,5	—
3	51,2	3,4	45,4	—	53,4	1,8	44,8	—	50,4	1,8	47,8	—

O aumento do tempo de ligação parece tender a eliminar a camada 2, a sua espessura diminui e o teor em titânio torna-se muito próximo do da camada central da ligação (camada 3). Esta diferença no teor de titânio parece estar relacionada com a presença de grãos mais pequenos nas ligações processadas durante 30 minutos; com o aumento do tempo da ligação, o teor em titânio desta camada diminui e os grãos formados pela reacção entre a multicamada e o substrato crescem.

Uma identificação das fases presentes nessas camadas pode ser proposta tendo em consideração a composição química obtida por EDS e a análise do diagrama de equilíbrio Ti-Al-Ni [100]. É necessário ter em consideração que apesar de este método permitir identificar as fases não é uma análise exacta e é necessário considerar alguns aspectos importantes: (1) a análise química obtida por EDS é semi-quantitativa; (2) alguns elementos quando presentes em teores muito baixos não foram tomados em consideração na marcação das composições no diagrama de equilíbrio; (3) foi utilizado a secção do diagrama de equilíbrio a 750 °C por não ter sido possível aceder a um diagrama da temperatura ambiente; (4) existe um volume de interacção associado a esta técnica, que, dependendo da composição das zonas a analisar, pode variar entre aproximadamente 1 (camada 1) a 1,8 µm (TiAl) de propagação lateral e 0,9 (camada 1) a 1,5 µm (TiAl) de profundidade e que no caso das camadas 1 e 2 é da mesma ordem de grandeza da espessura das camadas o que faz com que a composição química determinada possa ser afectada pela composição das zonas vizinhas; e (5) por vezes as zonas que apresentaram

composições em domínios bifásicos apresentam microestruturas típicas de domínios monofásicos e como tal foram consideradas.

Pelos motivos apresentados, a identificação das fases presentes nas camadas cria pequenas discrepâncias entre o domínio correspondente ao ponto marcado no diagrama de equilíbrio e a escolha da fase mais provável. A microestrutura permitiu, em algumas situações, verificar ou confirmar se a zona em análise se encontrava num domínio monofásico ou bifásico. Nas situações mais complicadas, quando a zona analisada apresentava uma espessura inferior ao volume de interacção, foi necessário recorrer a outras técnicas, como o EBSD em MEV, a difracção electrónica em MET e a análise por FFT das imagens em HRTEM, para identificar as fases presentes.

No diagrama de equilíbrio ternário está traçada a evolução da composição das camadas até ao centro da interface. Recorreu-se a secção isotérmica a 750 °C deste diagrama [100], representada na figura 76, uma vez que esta secção é uma boa aproximação das condições de equilíbrio à temperatura ambiente, pois abaixo desta temperatura não ocorre nenhuma reacção invariante. Por isso, pode-se considerar que as fases presentes a esta temperatura são estáveis à temperatura ambiente, sendo de esperar apenas uma ligeira alteração nos limites de solubilidade.

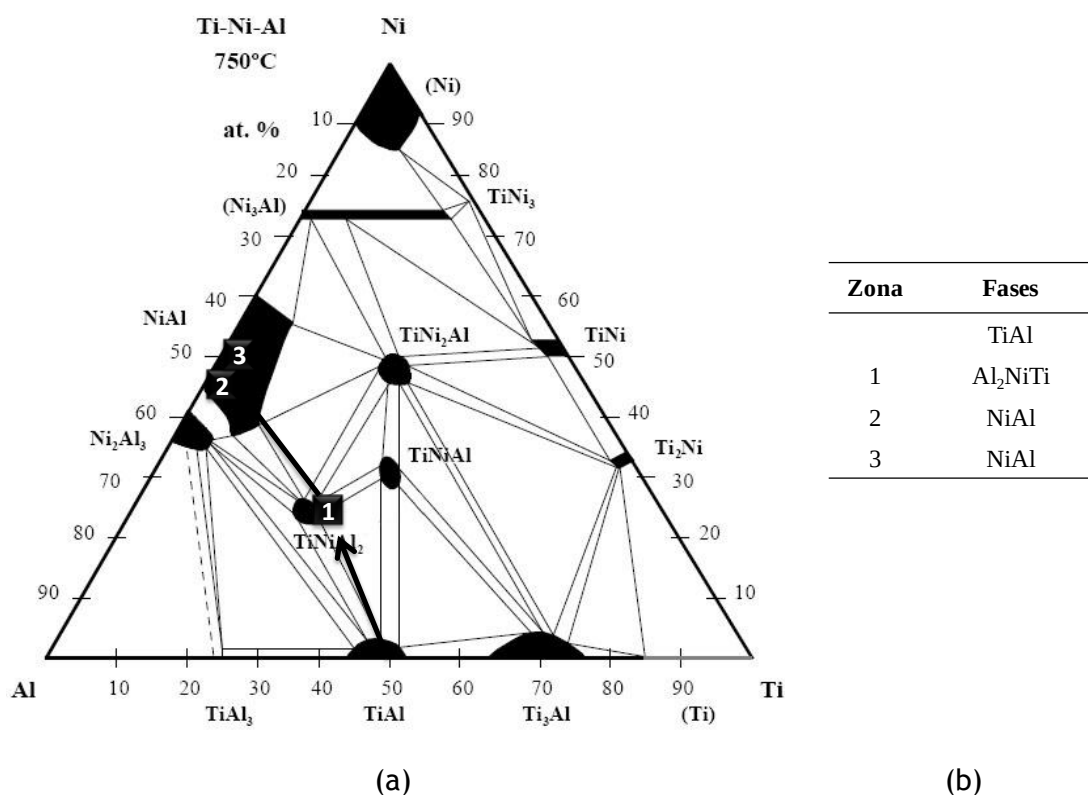


FIGURA 76- Secção do diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al-Ni a 750 °C [100] com a marcação das composições das camadas 1, 2 e 3, formadas na ligação entre substratos de TiAl revestidos com multicamadas. Em (b) estão indicadas as fases possíveis para cada camada.

Atendendo à combinação dos resultados de EDS com o diagrama de fases, as fases prováveis em cada camada são as mesmas para todas as condições de processamento. Com base nesses resultados, a camada 1 corresponde à fase Al_2NiTi e as camadas 2 e 3 à fase NiAl . A única diferença entre as camadas 2 e 3 é um ligeiro aumento do teor de Ti na camada 2, associado a um menor tamanho de grão. A associação do teor de Ti com o menor tamanho de grão sugere a hipótese de que a presença de Ti retarda o crescimento dos grãos de NiAl . Outra hipótese, para explicar a variação de tamanho de grão observado, é a possível formação de precipitados finos ricos em Ti que retardam o movimento das fronteiras de grão. Deve ser ainda considerado que o teor de Ti chega a 7,3 % para as ligações processadas a 900 °C durante 30 minutos. A difusão do Ni e Ti ao longo de toda a interface parece controlar o mecanismo de ligação. O crescimento colunar, e perpendicular à interface, da fase intermetálica da camada 1 (Al_2NiTi de acordo com a identificação das fases apresentada) resulta da difusão do Ni em direcção ao substrato e do Ti em direcção as multicamadas. A estrutura da camada central da interface, que apresenta uma composição praticamente constante e com grãos que crescem com morfologia equiaxial, é similar à estrutura da multicamada quando tratada a 700 °C.

A identificação das fases presentes foi efectuada por EBSD. A indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por esta técnica permite a identificação das fases em zonas muito localizadas (entre 50 a 100 nm de diâmetro). Os resultados apresentados na figura 77 confirmam a presença das fases anteriormente identificadas com base nos resultados de EDS: no substrato é indexado TiAl , na camada 1 é identificado Al_2NiTi e NiAl é identificado nas camadas 2 e 3. No entanto, uma nova fase foi detectada na camada 1, o AlNiTi . Essa identificação é possível porque em EBSD a área analisada é bastante menor do que na análise química por EDS.

Com o objectivo de investigar com mais detalhe estas camadas, a interface da amostra revestida com o filme de 14 nm de período, processada a 900 °C durante 60 minutos com uma pressão de 5 MPa, foi observada por MET e HRTEM.

As imagens de MET da interface desta amostra estão apresentadas na figura 78. A partir destas imagens, pode-se observar que a interface é constituída por grãos colunares (figura 78(b)) junto ao TiAl e por grãos equiaxiais na região central (figura 78(c)), confirmando as observações em MEV. Nestas imagens a linha de ligação é imperceptível. A interface entre a zona com grãos equiaxiais e a zona com grãos colunares apresenta um desbaste preferencial devido ao método de preparação da amostra para análise em MET; esta zona parece ser mais susceptível à dissolução pelo polimento electrolítico que o resto da interface.

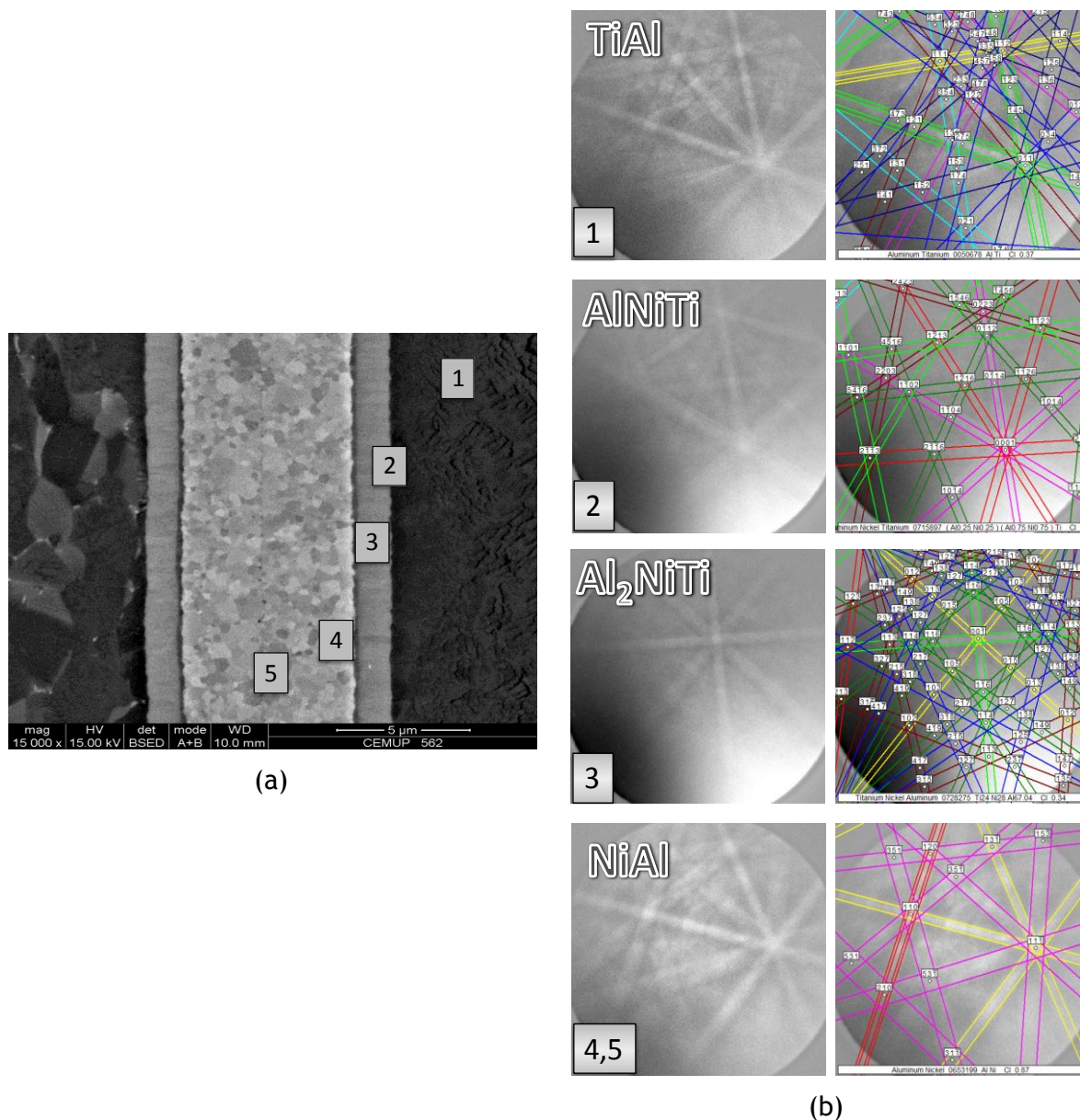
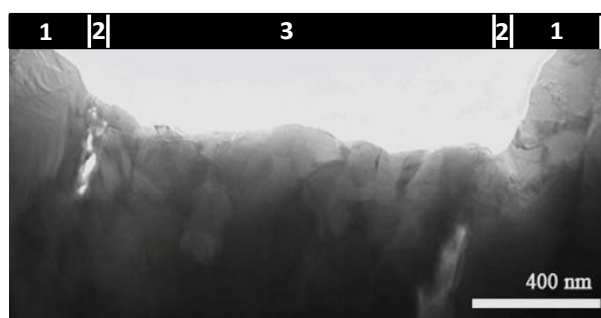
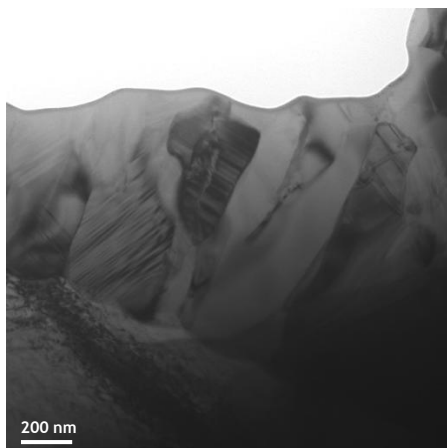


FIGURA 77- (a) Imagem de MEV da ligação processada a 900 °C durante 60 minutos com 5 MPa com o filme com 14 nm de período e (b) padrões das linhas de Kikuchi obtidos por EBSD nas áreas assinaladas em (a) e respectiva indexação.

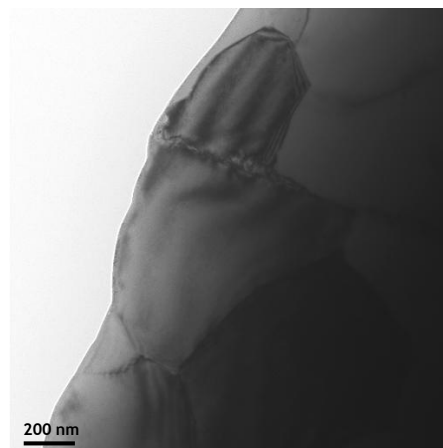
Com o intuito de analisar a distribuição dos diferentes elementos na interface foram efectuados mapas elementares através da análise EDS em MET. Na figura 79 pode ver-se uma imagem de STEM em campo escuro com as três camadas assinaladas, assim como os mapas elementares do Al, Ti e Ni. Nestes mapas elementares não é possível distinguir as diferenças na composição entre as camadas 2 e 3. Ambas são essencialmente constituídas por Ni e Al com pequenos teores de Ti. O único aspecto distinto é uma linha com um teor mais elevado de Ti visível no centro da camada 3 (figura 79(c)).



(a)



(b)

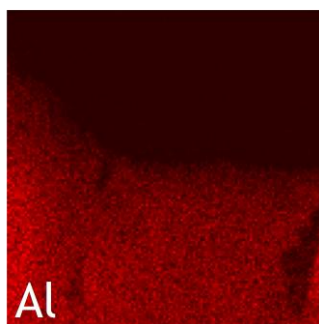


(c)

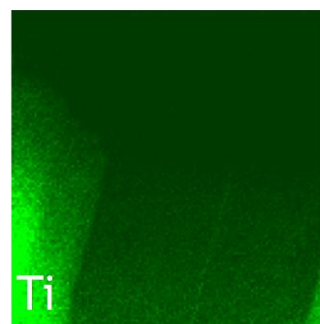
FIGURA 78- Imagens de MET da ligação a 900 °C durante 60 minutos com 5 MPa com multicamadas com 14 nm de período: (a) interface, (b) camada 1 e (c) camada 3.



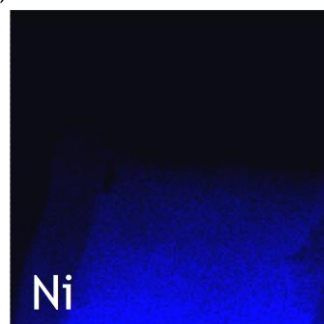
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 79- (a) Imagem de STEM em campo escuro da ligação a 900 °C durante 60 minutos e mapas elementares do (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.

A presença de uma linha rica em Ti nesta zona central da ligação foi observada em HRTEM e analisada por EELS para obter o mapa de distribuição de Ti (figura 80). A imagem de HRTEM da zona central da ligação, figura 80(a), mostra pequenos grãos alinhados que a análise por EELS comprova serem enriquecidos em Ti, como se pode ver no mapa da figura 80(b). Uma ampliação maior desta zona, figura 80(c), e o respectivo mapa do Ti obtido por EELS, figura 80(d), colocam em maior evidência estes grãos enriquecidos em Ti.

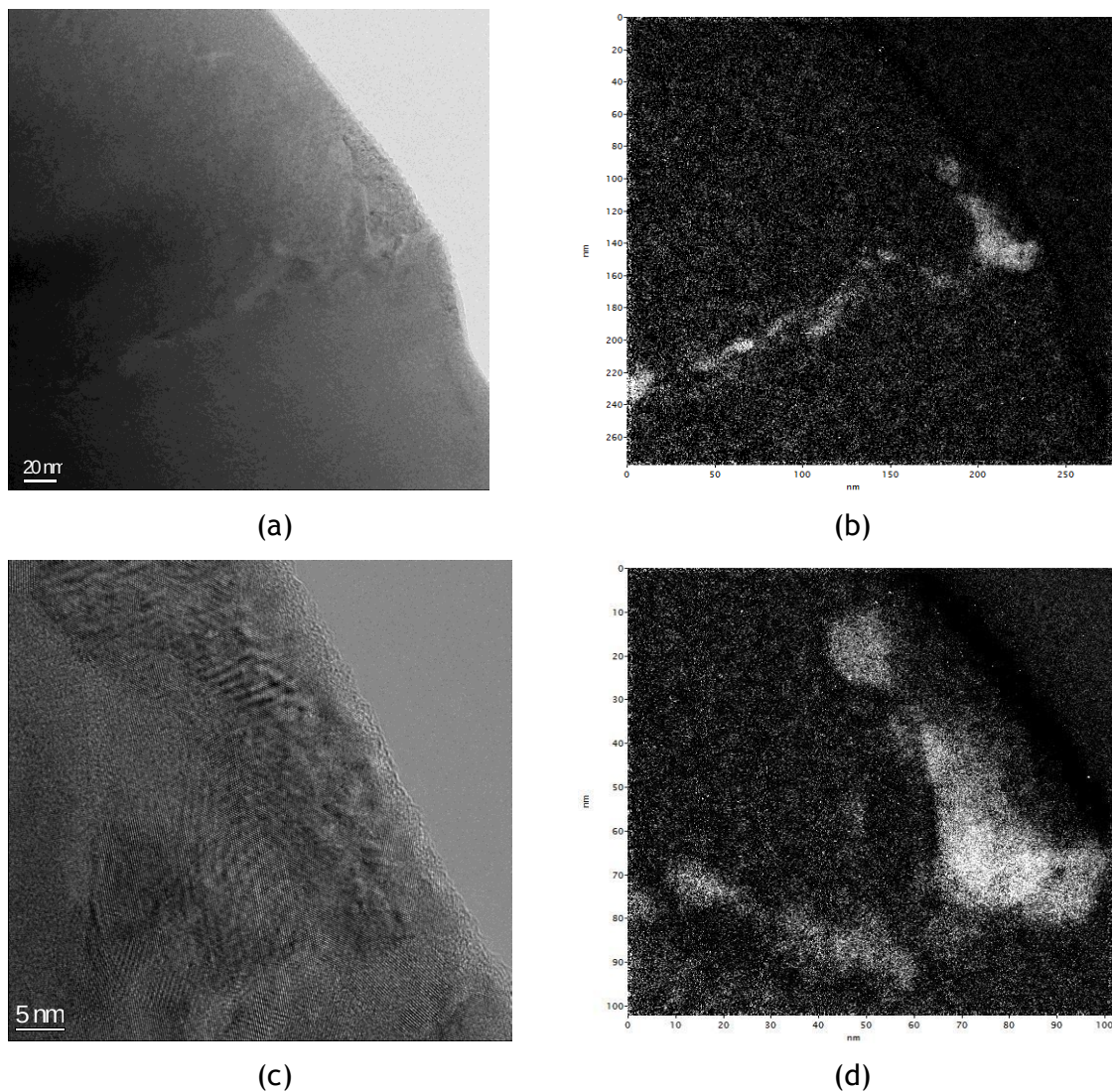


FIGURA 80- *Imagens de HRTEM (a) e (c) e respectivos mapas do Ti obtidos por EELS (b) e (d).
A zona analisada em (c) é uma ampliação de uma região de (a).*

A indexação de padrões FFT das imagens de HRTEM, em diferentes zonas da ligação, permitiu identificar as fases presentes. Na figura 81 são apresentadas as imagens de HRTEM e os padrões de FFT devidamente indexados de cada uma das camadas da interface.

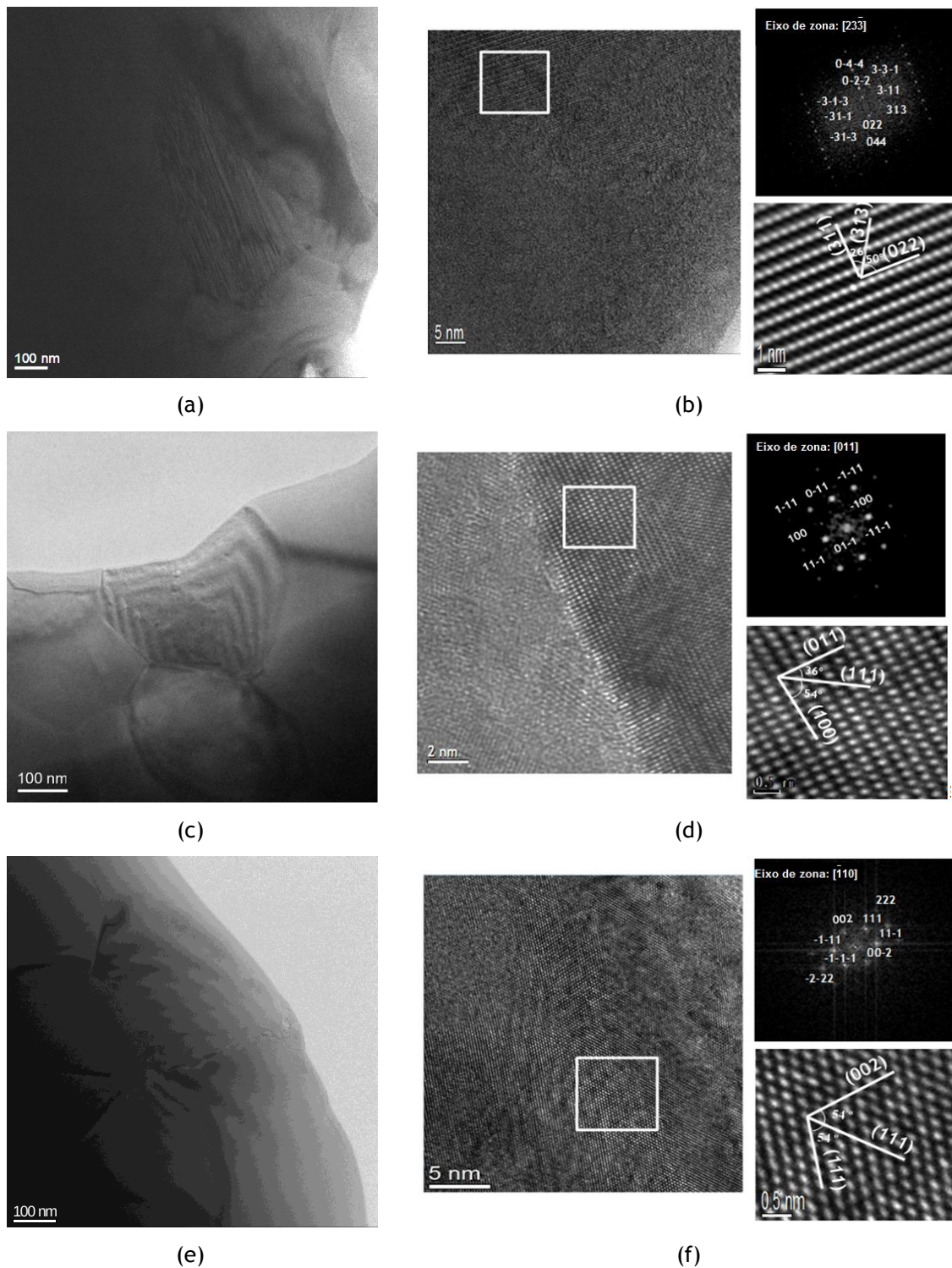


FIGURA 81- Imagens de HRTEM e respectivos padrões FFT da interface de ligação: (a) e (b) camada 1 com grãos colunares e indexação do padrão FFT como Al_2NiTi ; (c) e (d) camada 3 com grãos equiaxiais e padrão FFT que revela a presença da fase NiAl ; (e) e (f) zona central da interface enriquecida em Ti e padrão FFT que revela a presença de grãos de Ti .

A figura 81(a) mostra a imagem de HRTEM da zona constituída por grãos colunares (camada 1). Uma ampliação de um destes grãos pode ser visualizada na figura 81(b) assim

como a indexação do padrão obtido por FFT. Este padrão indexado revela que a fase presente é o Al_2NiTi . A fase AlNiTi identificada por EBSD nesta camada não foi detectada por HRTEM, provavelmente devido ao menor número de zonas analisadas por esta técnica e à dificuldade em obter padrões FFT indexáveis em várias regiões da mesma imagem. O padrão obtido por FFT da área apresentada na figura 81(c), constituída por grãos equiaxiais (camada 3) exibe a presença do NiAl , como mostra a figura 81(d). Como já foi referido, os pequenos grãos enriquecidos em Ti ao longo da zona central da camada 3 também foram analisados; o padrão obtido foi indexado como sendo do Ti, figuras 81(e) e (f). Estes grãos de Ti resultam da difusão do Ti proveniente do substrato através do filme multicamada, até ao centro da ligação. Não é clara a razão para esta inesperada nucleação de nanogrãos de Ti no centro da interface; a única hipótese é que a diminuição da solubilidade do Ti no NiAl com a diminuição da temperatura promova a rejeição do Ti para uma região menos compacta e se criem condições para a formação destes cristais.

Em resumo, com a utilização de filmes finos multicamada na ligação por difusão no estado sólido de TiAl foi possível obter ligações com condições de processamento menos exigentes que os utilizados convencionalmente. A interface destas ligações é caracterizada por apresentar uma espessura muito fina, menor que $10\ \mu\text{m}$, e pode ser dividida em três camadas distintas. Várias técnicas foram utilizadas para a caracterização microestrutural destas camadas, EDS e EBSD em MEV, EDS em MET e padrões de FFT e mapas de EELS em HRTEM.

A camada 1, adjacente ao TiAl , é composta por pequenos grãos colunares submicrométricos. As análises por EBSD identificaram duas fases intermetálicas, o AlNiTi e o Al_2NiTi , mas por HRTEM apenas foi possível confirmar a presença de uma das fases. Uma das razões que pode ser apontada para a não detecção do Al_2NiTi por HRTEM prende-se com o facto da zona observável na amostra de MET ser muito reduzida, limita-se apenas a alguns grãos. Outra causa provável prende-se com a dificuldade de orientar a amostra de forma a que vários grãos se encontrem em eixo de zona na mesma imagem não permitindo a análise dos padrões FFT de imagens HRTEM de todos os grãos desta camada. Para realizar mais análises seria necessário observar mais áreas de ligação em outras amostras de MET. No entanto, a probabilidade de obter uma amostra de MET com sucesso é muito baixa, cerca de 3%, devido à presença de diferentes fases na interface o que faz com que o polimento electrolítico não seja efectuado de forma uniforme, tal como foi comprovado pela dissolução da camada 2 desta ligação.

Com base em todas estas técnicas, concluiu-se que as camadas 2 e 3 são constituídas por NiAl . Os mapas de EELS foram uma técnica essencial, neste trabalho, para

detectar o enriquecimento de Ti ao longo da linha central de ligação; os padrões de FFT permitiram confirmar que a zona enriquecida consistia em pequenos grãos de Ti alinhados. Nenhuma outra técnica, usada neste trabalho, permitia a identificação destes grãos, apenas era possível observar uma linha rica em Ti presente no centro da ligação, através do mapa elementar do Ti obtido por EDS em MET, figura 79(c).

4.2.2.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A resistência mecânica das ligações foi avaliada por ensaios de corte e nanoindentação.

Os resultados dos ensaios de corte são apresentados no gráfico da figura 82. Nesta figura é possível observar os resultados de todos os ensaios realizados e os valores médios da resistência ao corte das ligações produzidas. A resistência ao corte apenas foi testada para as ligações que não fracturaram durante a preparação das amostras para o ensaio mecânico. Por esta razão, este trabalho não apresenta os valores de resistência ao corte de todas as ligações e condições de processamento estudadas.

A amostra ligada a 800 °C apresenta a maior dispersão de valores da resistência ao corte entre as condições de processamento testadas (sendo o valor mínimo 46 MPa e o máximo 560 MPa). Esta dispersão é uma indicação da pouca fiabilidade da ligação, pois apresenta zonas com elevada resistência mecânica, o que indica que estão muito bem ligadas, mas também algumas zonas com má ligação, que são responsáveis pela baixa resistência mecânica.

A resistência ao corte das ligações processadas a 900 °C é fortemente influenciada pelo período das multicamadas; a resistência média atinge os 314 MPa quando são utilizadas multicamadas com 14 nm de período mas é só de 46 MPa quando se utilizam as de 30 nm de período. Quando o tempo de ligação é reduzido de 60 para 30 min, para multicamadas com período de 14 nm, a resistência das ligações é reduzida com os valores a passarem de 314 para 199 MPa. Além da redução da resistência, a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição do tempo de processamento.

A resistência ao corte média mais elevada foi obtida para as ligações produzidas a 900 °C com 5 MPa durante 60 min e um filme com 14 nm de período, com um valor de 314 MPa. Este valor é semelhante aos apresentados na literatura. Çam *et al.* [47] observaram um valor de resistência ao corte de 388 MPa para a ligação por difusão de TiAl a 1000 °C com 20 MPa durante 300 minutos; este valor decresce para 266 MPa para condições de ligação relativamente menos exigentes (950 °C/10 MPa/180 min). Os nossos

resultados mostram que é possível reduzir a temperatura, pressão e tempo na ligação por difusão no estado sólido de TiAl e ainda assim obter uniões de alta resistência, usando filmes multicamada de Ni/Al. O período do filme multicamada é também um parâmetro importante no processo de união, o valor da resistência ao corte diminuiu abruptamente com o aumento do período de 14 para 30 nm.

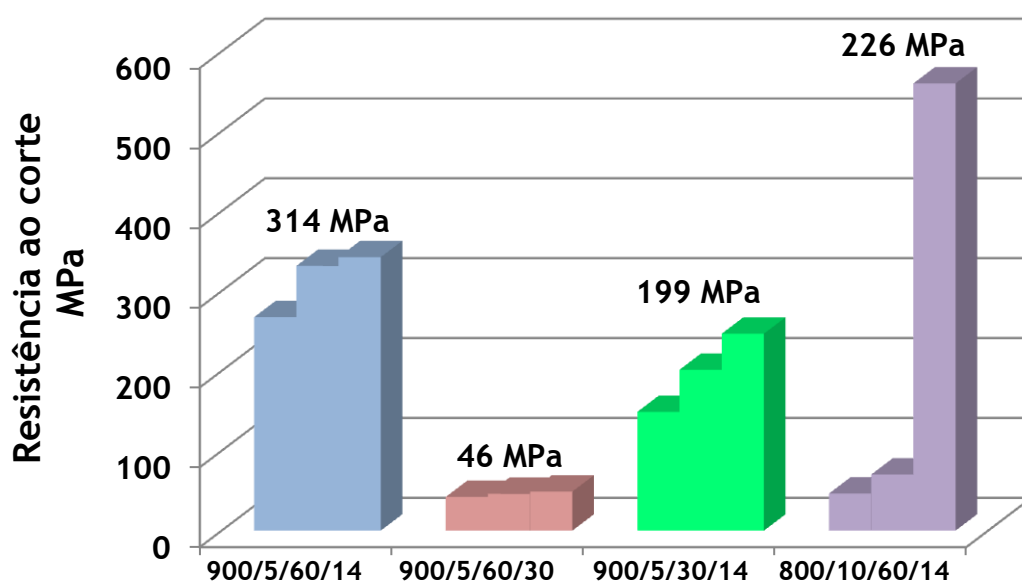


FIGURA 82- Resultados dos ensaios de corte das ligações processadas com multicamadas com 14 nm de período a 800 e 900 °C; a legenda indica a temperatura em °C/pressão em MPa/duração em min./período da multicamada em nm.

As secções transversais das amostras fracturadas que apresentaram os valores médios mais baixo (900 °C/5 MPa/60 min/30 nm) e mais elevado (900 °C/5 MPa/60 min/14 nm) de resistência ao corte foram examinadas por MEV para analisar o tipo de fractura. A figura 83 mostra as imagens de MEV da secção transversal das amostras fracturadas, com 14 e 30 nm de período, e um esquema do percurso de fractura. Para o período de 14 nm, a fractura ocorre principalmente na interface entre as camadas 1 e 2. Para o período de 30 nm, a fractura propaga-se principalmente pelos grãos de NiAl da camada 3, mas também através de toda a interface e do TiAl.

A análise 3D da superfície de fractura destas amostras, apresentada na figura 84, revela que para o período de 14 nm a superfície de fractura é muito plana, enquanto para 30 nm é observada uma superfície de fractura muito rugosa. Estas observações confirmam os resultados da análise das imagens de secções transversais; a superfície rugosa da

amostra com 30 nm de período será o resultado da propagação da fractura por toda a interface e material base.

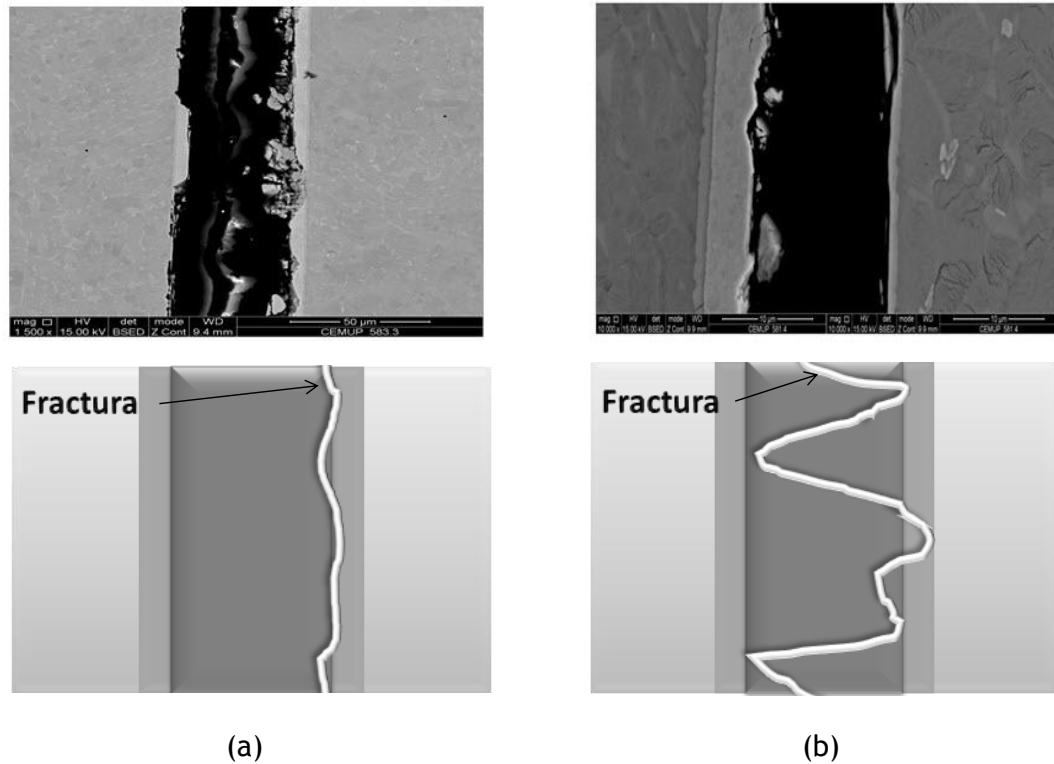


FIGURA 83- *Imagens de MEV da secção transversal das ligações fracturadas durante os ensaios de corte e esquema ilustrativo do percurso de fractura para as amostras com período de (a) 14 nm e (b) 30 nm.*

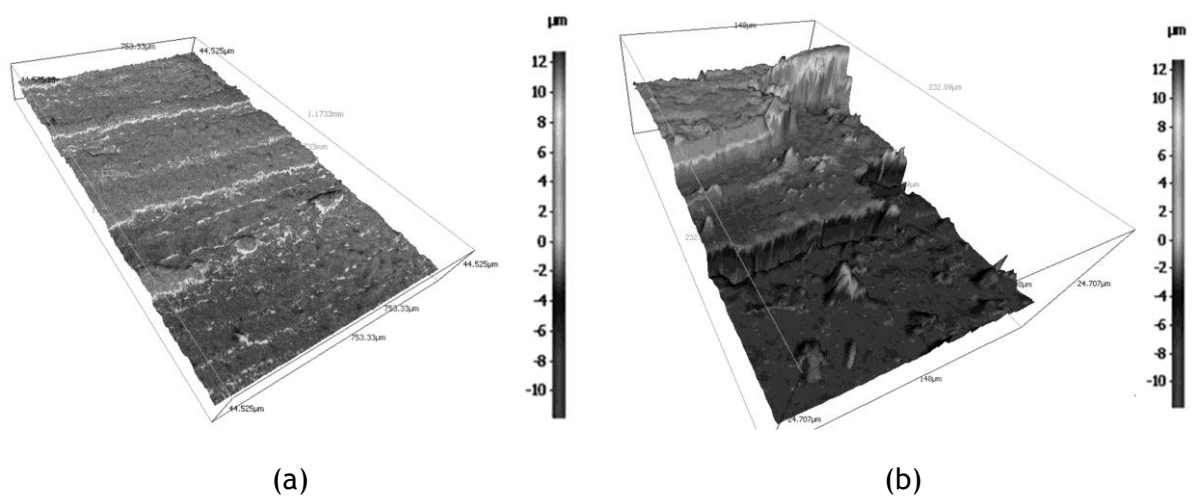


FIGURA 84- *Análise 3D da superfície de fractura das ligações com período de: (a) 14 nm e (b) 30 nm.*

A figura 85 mostra imagens de MEV das superfícies de fractura de diferentes camadas da interface. A superfície de fractura do material base (figura 85(a)) apresenta as características típicas da fractura por clivagem. Quando a fissura se propaga através da interface na camada 1, correspondente a fase Al_2NiTi (figura 85(b)), a superfície de fractura é suave, sem características distintivas que permitam a identificação do modo de fractura. Quando a fractura ocorre na camada central da interface, correspondente à fase NiAl (figuras 85(c) e (d)), a fractura é parcialmente intergranular e parcialmente transgranular; esta última com características típicas da fractura por clivagem, como pode ser visto na figura 85(d). A ocorrência da fractura intergranular na camada do NiAl sugere a presença de alguma fase frágil ou de oxidação nas fronteiras de grão. No entanto, isso não foi confirmado pelas observações e análises realizadas neste estudo.

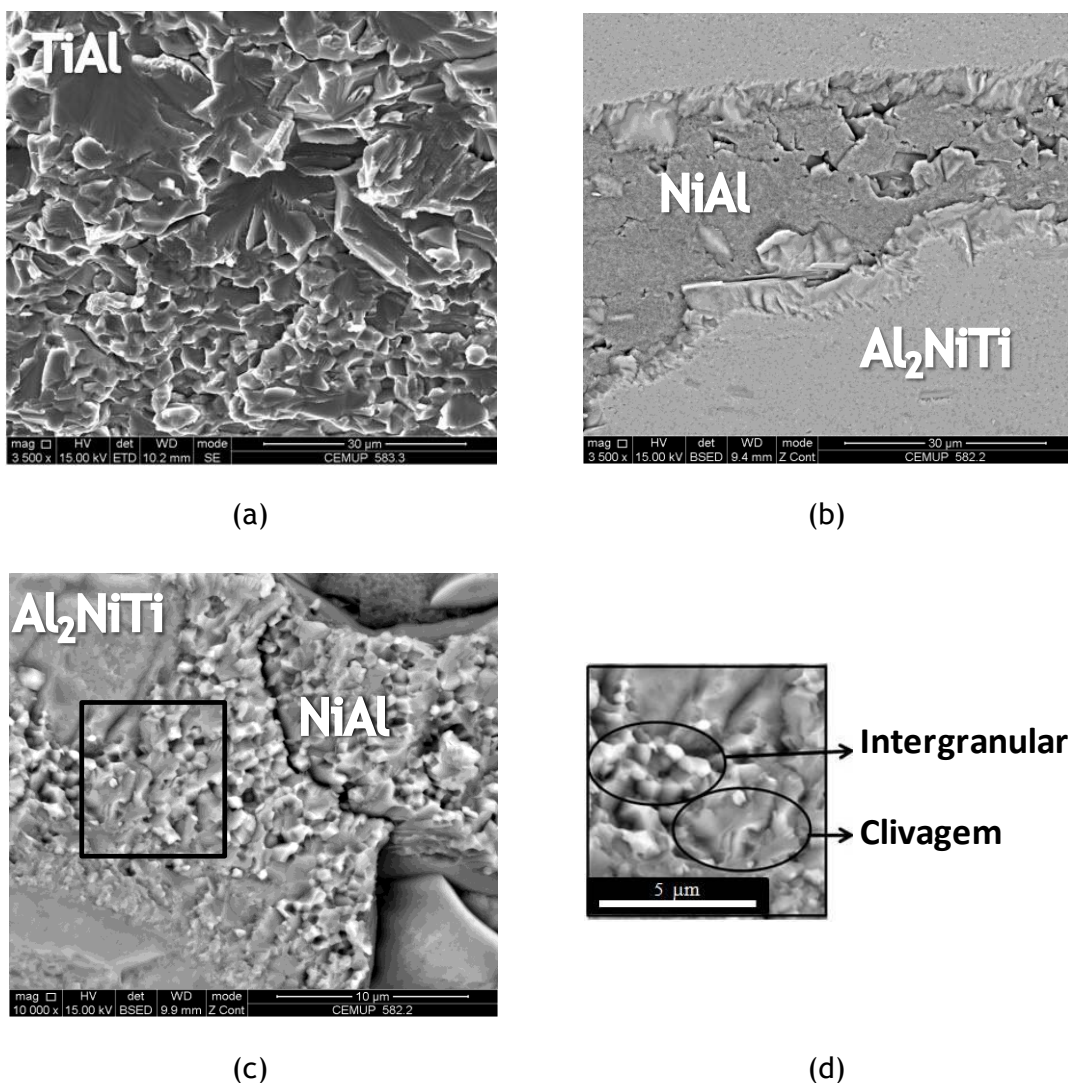


FIGURA 85- Imagens de MEV das superfícies de fractura ao longo das diferentes camadas da interface da ligação a 900 °C durante 60 min sob uma pressão de 5 MPa: (a) TiAl , (b) camada 1 (Al_2NiTi) e (c) NiAl . Em (d) pode-se observar um detalhe de dois modos de fractura nos grãos de NiAl .

A resistência mecânica também foi determinada através de testes de nanoindentação. Os valores de dureza ao longo da interface da amostra com resistência ao corte mais elevada, ligada a 900 °C/5MPa/60 min/14 nm, podem ser observados na figura 86. Na tabela VIII estão apresentados os valores de dureza das camadas para as ligações com filmes finos multicamada de 14 nm de período. Os valores das durezas das camadas 1 e 2 foram determinados com poucas indentações devido à reduzida espessura destas duas camadas.

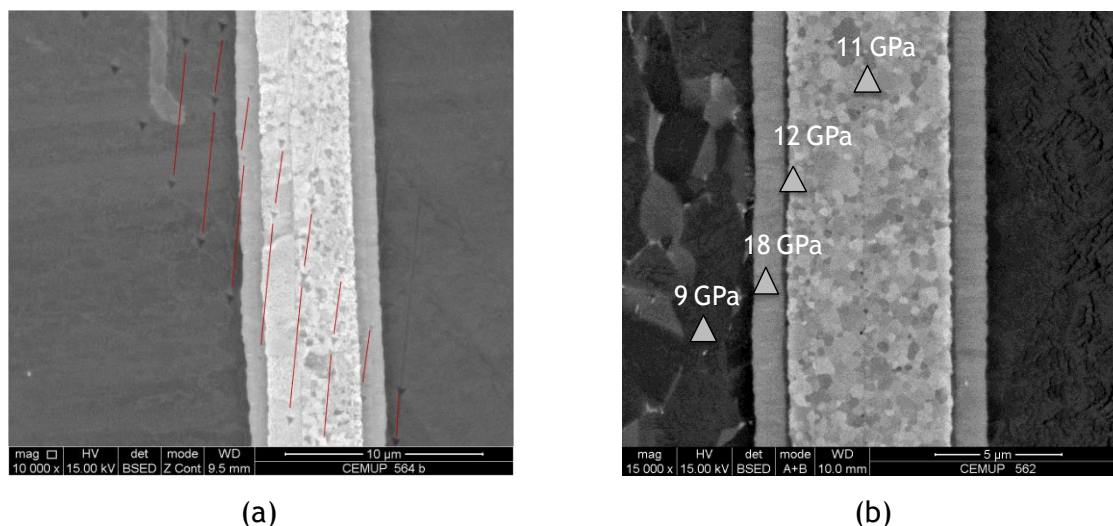


FIGURA 86- Imagem de MEV da ligação a 900 °C durante 60 minutos com o filme com 14 nm de período: (a) com as nanoindentações e (b) indicação dos valores de dureza de cada camada.

TABELA VIII- Valores das durezas das camadas das ligações obtidas com filme multicamada com 14 nm de período, processadas em diferentes condições.

Camada	Fase	800 °C/60 min		900 °C/60 min		900 °C/30 min	
		Dureza (GPa)		Dureza (GPa)		Dureza (GPa)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
	TiAl	9,2	1,3	9,4	0,9	8,4	1,1
1	Al ₂ NiTi +AlNiTi	14,2	0,5	17,7	1,4	17,9	1,6
2	NiAl	12,8	1,6	11,9	1,0	11,4	2,1
3	NiAl	10,0	0,5	11,4	1,0	10,3	1,2

Da análise destes resultados é evidente que todas as camadas são mais duras do que o material base (TiAl) e que a dureza do material base e da área central da interface (camadas 2 e 3) é praticamente constante para todas as condições de processamento. A camada 2 apresenta uma dureza superior à da camada 3; sendo estas duas camadas constituídas pela mesma fase, NiAl, este aumento de dureza pode ser o resultado de um menor tamanho de grão e de um ligeiro endurecimento por solução sólida pelo titânio.

A camada 1 (Al_2NiTi + AlNiTi) apresenta o maior valor de dureza. A dureza desta camada parece depender das condições de processamento; o aumento da temperatura de 800 para 900 °C leva a um aumento da dureza desta camada de 14 para 18 GPa. Como a resistência mecânica da ligação está fortemente relacionada com a dureza dos seus microconstituintes, a existência de uma fase muito mais dura pode resultar numa grande variação de dureza na interface e ter um impacto negativo nas propriedades mecânicas da ligação. Este efeito parece ser confirmado pelas observações da superfície de fractura, as amostras com maior resistência ao corte partem através da interface entre as camadas 1 e 2, as mais duras da interface.

Em resumo, a introdução de substratos revestidos com filmes multicamadas de Ni/Al levou a uma melhoria na ligação por difusão no estado sólido que permitiu diminuir a temperatura (1000 para 900 °C), tempo (180 para 60 min) e pressão (20 para 5 MPa) relativamente às condições referidas na literatura e obter uma resistência mecânica semelhante. Apesar de ser possível reduzir a temperatura para 800 °C e obter ligações de qualidade, ou seja, sem poros nem fissuras, estas ligações apresentam uma elevada dispersão dos resultados da resistência ao corte; estes resultados indicam que esta temperatura é insuficiente para assegurar a ligação em toda a interface. O período de multicamada é um parâmetro importante no processo de ligação, uma vez que o valor da resistência ao corte diminuiu abruptamente quando o período da multicamada aumenta de 14 para 30 nm.

Apesar de se ter atingido o objectivo principal com a utilização das multicamadas na ligação por difusão do TiAl, foram testados também outros sistemas com o objectivo de combinar estas multicamadas com ligas de brasagem. A utilização destes sistemas poderá facilitar o contacto entre as superfícies a unir, reduzindo os cuidados necessários da preparação das superfícies a ligar, permitindo ligações em condições menos exigentes.

4.2.3. LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E LIGA DE BRASAGEM TiNi

A utilização de uma intercamada complexa, constituída por uma combinação de filmes finos multicamada com uma liga de brasagem, foi uma técnica diferente de ligação investigada neste trabalho. Esta intercamada foi utilizada com o intuito de associar os benefícios da ligação por difusão no estado sólido aos da brasagem por difusão.

As condições de processamentos escolhidas para as ligações entre substratos de TiAl revestidos com multicamadas de NiAl e a liga de brasagem TiNi67, que será denominada por TiNi, foram 800 °C durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa. Estas condições conduziram a bons resultados de resistência mecânica mas com uma grande dispersão. A possibilidade de melhorar a qualidade de ligação utilizando a liga de brasagem foi o objectivo destas experiências. Também se testou a influência de dois períodos de multicamada, 5 e 14 nm, na qualidade das ligações.

Para tentar melhorar o contacto entre as superfícies dos substratos e a liga de brasagem foram utilizados, em alguns ensaios, substratos rectificados antes da deposição das multicamadas. Verificou-se que a utilização de substratos rectificados não apresentava uma melhoria neste tipo de ligações como se pode comprovar comparando as ligações com substratos rectificados, figuras 87(a) a (d), com as de substratos não rectificados, figuras 87(e) e (f). Por isso, optou-se por utilizar sempre substratos não rectificados por questões económicas.

Pode-se também observar pelas imagens de MEV da figura 87, que as ligações apresentam, independentemente do período utilizado, muitas fissuras ao longo da zona da ligação e poucas zonas completamente ligadas e isentas de defeitos.

Apesar da existência de fissuras, porosidade e zonas com falta de união serem as características mais evidentes destas ligações, pode-se utilizar uma das zonas com ligação isenta de defeitos (figura 88) para analisar a formação das várias camadas durante a ligação por difusão. De notar que o processamento da ligação decorreu a uma temperatura inferior à de fusão da liga de brasagem e, portanto, se trata de uma ligação no estado sólido. É importante realçar que a liga de brasagem é constituída por uma camada de níquel entre duas de titânio, ver figura 27, e que não havendo fusão, como neste caso, o comportamento da liga é afectado por esta descontinuidade química e estrutural.

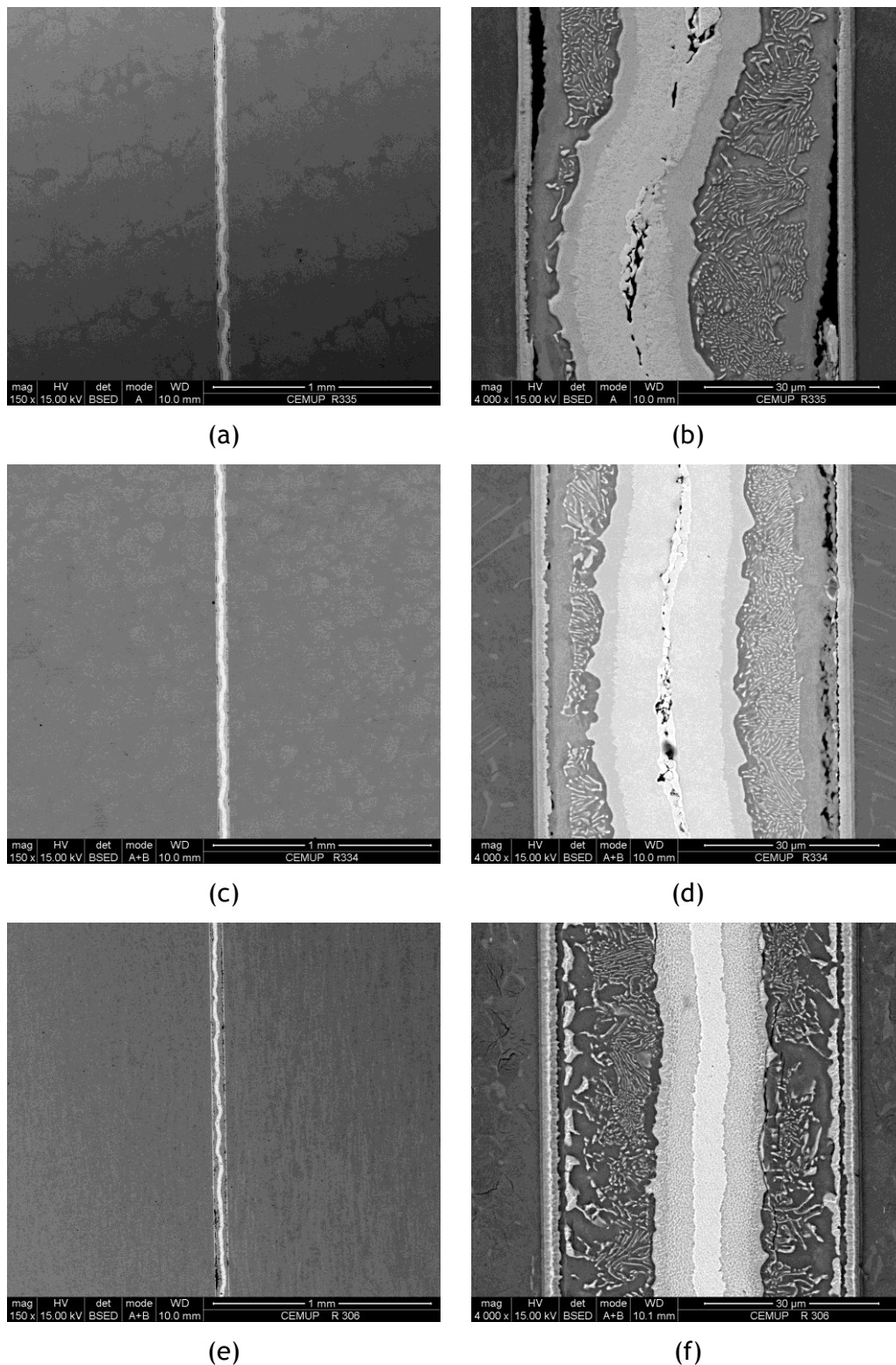
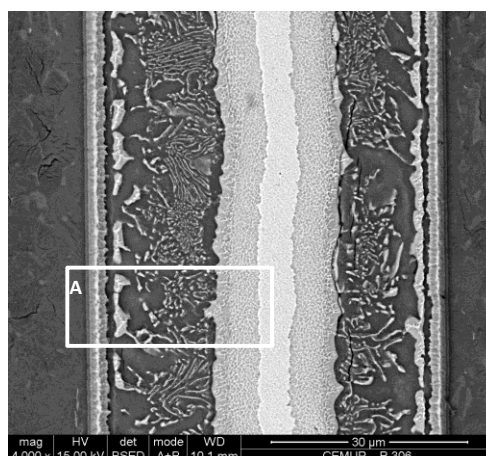
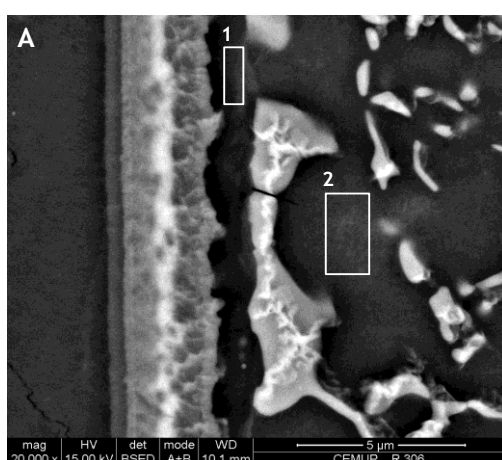


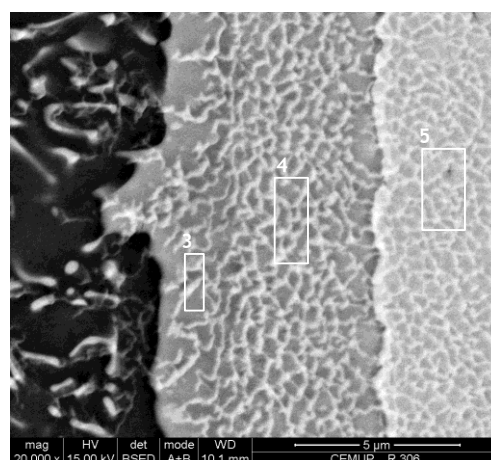
FIGURA 87- *Imagens de MEV das ligações com a combinação de multicamadas e liga de brasagem TiNi67 processadas a 800 °C durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa com: (a) e (b) substratos rectificados e revestidos com filmes com 5 nm de período, (c) e (d) substratos rectificados e revestidos com filmes com 14 nm de período e (e) e (f) substratos não rectificados e revestidos com filmes com 14 nm de período.*



(a)



(b)



(c)

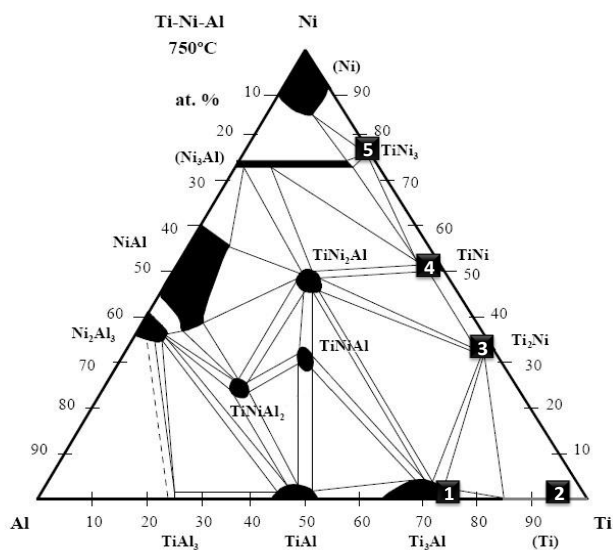
FIGURA 88- (a) Imagem de MEV de uma região isenta de defeitos da ligação em que se utilizou a combinação de multicamadas e liga de brasagem. (b) e (c) são ampliações da zona de ligação A, assinalada em (a), em que estão identificadas as zonas analisadas por EDS.

Na figura 88(a) e (b), os rectângulos indicados de 1 a 5 foram as zonas escolhidas para a análise de EDS cujos resultados são apresentados na tabela IX. A identificação das possíveis fases presentes nesta ligação, apresentada na mesma tabela, foi realizada recorrendo ao método anteriormente descrito para as ligações com multicamadas, marcando as composições determinadas por EDS nos diagramas de fases da figura 89. A identificação das fases em função das composições químicas das camadas de reacção foi feita com o recurso à secção isotérmica do diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti [100] e ao diagrama binário Ti-Ni [101]. Na figura 89 estão apresentados estes diagramas a que se sobrepuseram as composições químicas das camadas, determinadas por EDS.

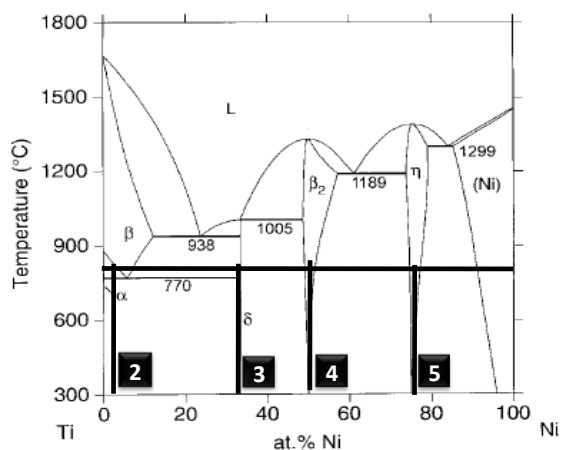
Com base nestes resultados pode-se verificar que a difusão dos elementos através da interface durante a ligação originou a formação de várias camadas.

TABELA IX- Composição química das diferentes zonas analisadas por EDS e as fases possíveis determinadas através dos diagramas de fases.

Zonas	Al	Ti	Ni	W	Nb	Mo	Cr	Fases possíveis
	47,9	46,9	—	0,3	3,1	—	1,8	TiAl
1	23,9	73,9	2,2	—	—	—	—	Ti ₃ Al
2	4,1	94,3	1,6	—	—	—	—	Ti
3	1,3	68,3	30,4	—	—	—	—	Ti ₂ Ni
4	0,9	47,9	51,2	—	—	—	—	TiNi
5	1,0	24,1	74,9	—	—	—	—	TiNi ₃



(a)



(b)

FIGURA 89- Diagramas de equilíbrio com a sobreposição das composições químicas, determinadas por EDS, de zonas da ligação em que se utilizou multicamadas e liga de brasagem: (a) diagrama ternário Al-Ni-Ti [100] e (b) diagrama binário Ti-Ni [101].

A identificação das fases presentes em algumas camadas, nomeadamente as camadas adjacentes ao TiAl (zona assinalada como B na figura 88(b)), não foi efectuada porque a sua espessura é inferior ao volume de interacção do EDS. Os elementos químicos detectados nestas camadas são semelhantes aos determinados nas ligações só com

multicamadas. Por analogia podemos supor que algumas das fases presentes são AlNiTi e NiAl.

A camada 1, que corresponde à fase Ti_3Al , é o resultado do fluxo dos átomos de Al provenientes do substrato e das multicamadas que se difundem para o Ti das camadas exteriores da liga de brasagem.

Como a camada central da interface é constituída essencialmente pelos elementos Ti e Ni (teores de Al menores que 2% atómico), pode-se recorrer ao diagrama de fases Ti-Ni, figura 89(b), para uma melhor identificação das fases. A difusão entre as folhas de Ti e Ni formou, à temperatura de ligação marcada no diagrama da figura 89(b), as fases Ti (β) Ti_2Ni , TiNi e $TiNi_3$, esta última no centro da liga de brasagem. Com a diminuição da temperatura o Ti (β) transforma-se em Ti (α) + Ti_2Ni através da reacção eutectóide a 765 °C. As camadas formadas pelas três fases intermetálicas (Ti_2Ni , TiNi e $TiNi_3$) mantêm-se durante o arrefecimento mas, provavelmente devido à diminuição da solubilidade do Ni com a temperatura (perfeitamente visível para a fase TiNi no diagrama Ti-Ni), formam-se pequenos precipitados mais ricos em Ni que são as zonas mais claras destas camadas.

A difusão que ocorreu durante esta ligação pode ser evidenciada através dos mapas elementares do Al, Ti e Ni apresentados na figura 90. Nestes mapas é notório que a difusão do Ti e Ni é bastante intensa enquanto o Al difunde menos existindo zonas adjacentes ao TiAl, no centro na interface o teor de Al é de aproximadamente 1%.

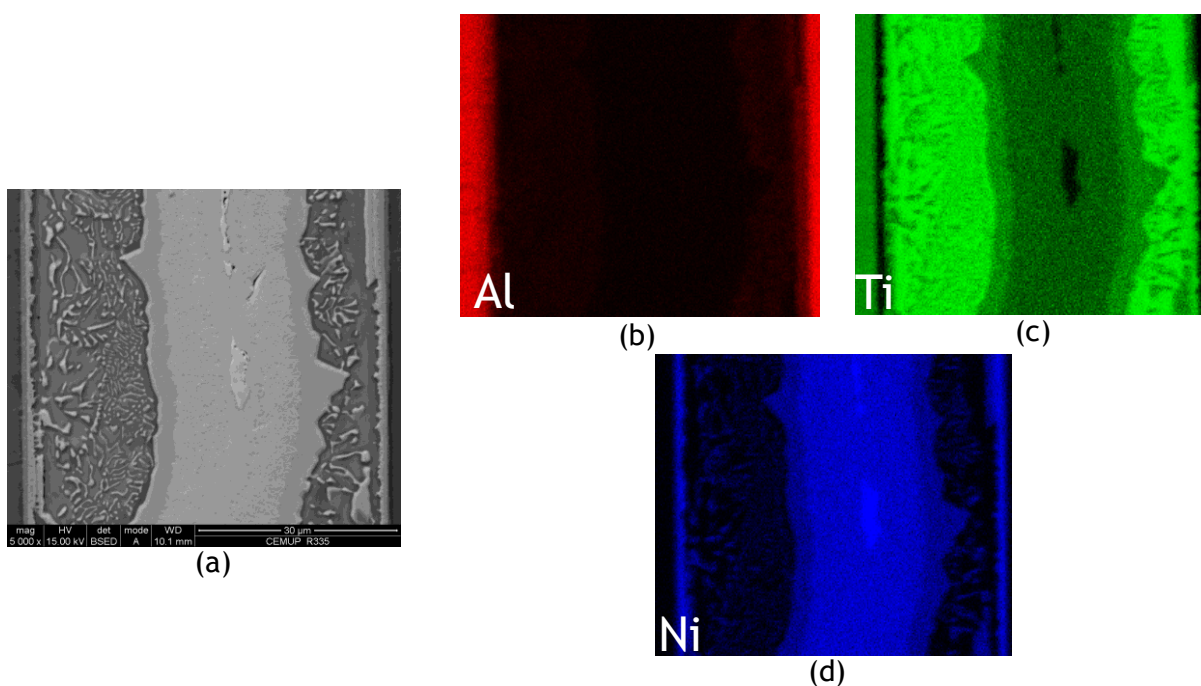


FIGURA 90- (a) Imagem de MEV da ligação com a combinação de multicamadas e liga de brasagem e mapas elementares do (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.

Em resumo, as ligações de substratos de TiAl revestidos com multicamadas de Ni/Al e utilizando a liga de brasagem TiNi67 cumprem o objectivo inicial de promover um melhor contacto entre as superfícies a unir, pois foi possível unir os substratos de TiAl à temperatura mais baixa (800 °C) e reduzindo a pressão (de 10 para 5 MPa). Contudo, a qualidade da união foi comprometida devido à presença de fissuras, porosidade e zonas com falta de união. Alguns destes defeitos podem ser originados devido à formação de fases bastante frágeis, como Ti_3Al e $TiNi_3$, originadas pela difusão dos elementos durante a ligação. Só em regiões localizadas é que são observadas zonas unidas e isentas de defeitos.

A fraca qualidade das ligações justifica a inexistência de ensaios mecânicos e a não utilização de outras técnicas de caracterização, EBSD e HRTEM, para uma mais precisa identificação das fases presentes em cada camada de reacção.

A elevada espessura da liga de brasagem utilizada pode ser um dos factores do insucesso deste sistema, uma vez que as espessuras das multicamadas usadas neste estudo são muito pequenas para libertar o calor necessário para promover a fusão da liga durante a ligação. Para atingir tal objectivo, eram necessários filmes de multicamadas mais espessos e/ou ligas de brasagem mais finas. No entanto, existem limitações de espessura dos filmes produzidos no equipamento de pulverização catódica utilizado. Seria necessária uma alteração no sistema de arrefecimento do substrato para o tornar mais eficaz e permitir aumentar a espessura dos filmes de multicamadas evitando a reacção entre elas. Como tal não foi possível, procedeu-se à escolha de outro sistema, com base na composição da liga de brasagem, recorrendo-se a folhas finas de Ti e Ni, com respectivamente 5 e 1 μm de espessura, reduzindo-se assim a espessura da intercamada.

4.2.4. LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ni

Nas ligações obtidas a 800 °C com multicamadas com período de 14 nm combinadas com uma folha fina de Ni com 1 μm de espessura, durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa, verificou-se a formação de uma interface descontínua, como se pode observar na figura 91: com áreas não ligadas (a) e (b), com poros no centro da interface (c), e áreas ligadas (d) a (f). As áreas ligadas podem ser divididas ainda em 2 tipos com morfologia diferente, de acordo com o número de camadas da interface.

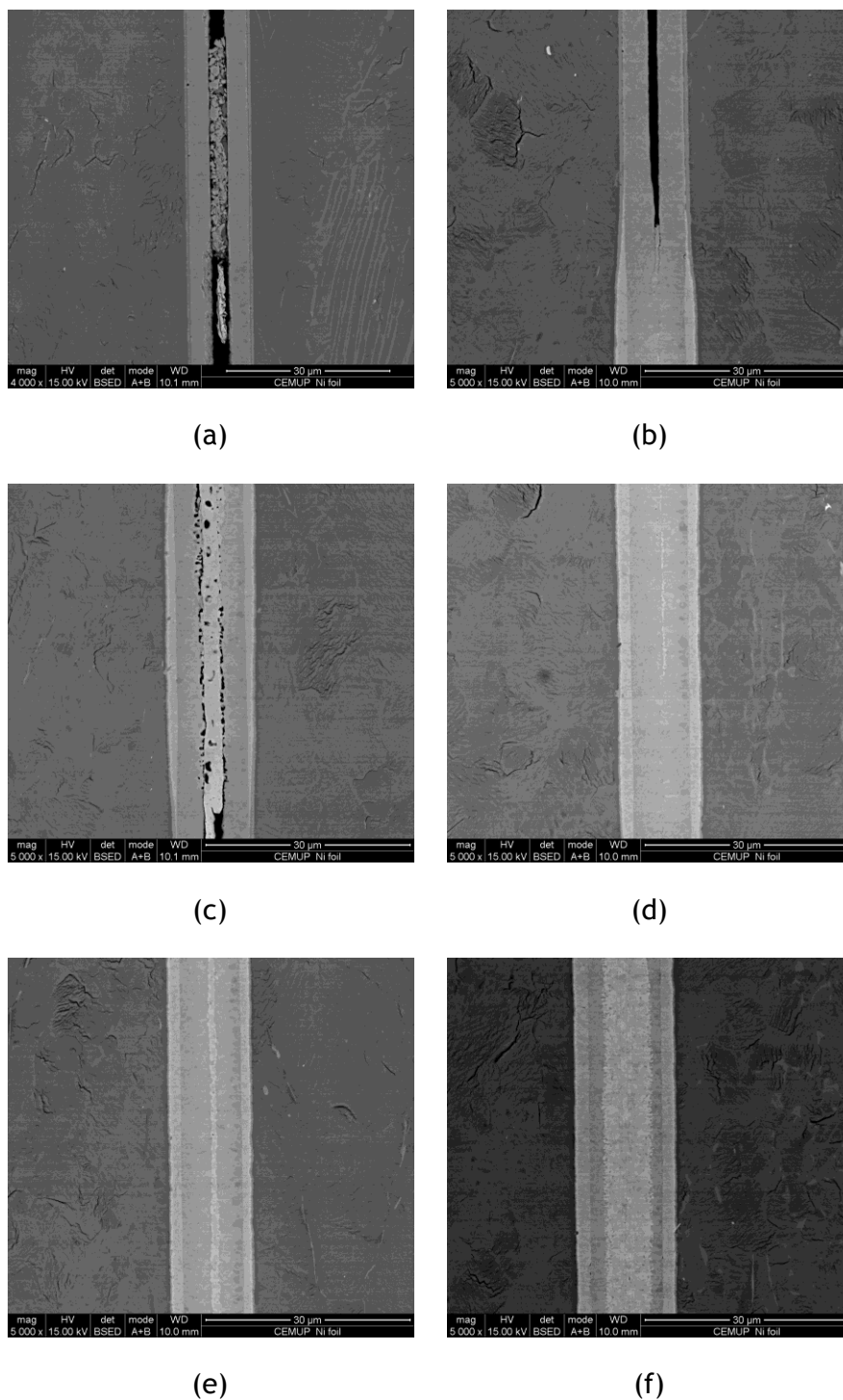


FIGURA 91- *Imagens de MEV da ligação processada a 800 °C com multicamadas com período de 14 nm combinadas com uma folha fina de Ni, durante 60 minutos e sob uma pressão de 5 MPa, mostrando várias regiões ao longo da interface.*

As imagens de MEV das regiões completamente ligadas, figura 92, revelam que a interface pode ser dividida em 3 ou 4 camadas dependendo da região. A espessura dessas camadas varia ao longo da interface o que sugere que a difusão durante a ligação não foi constante.

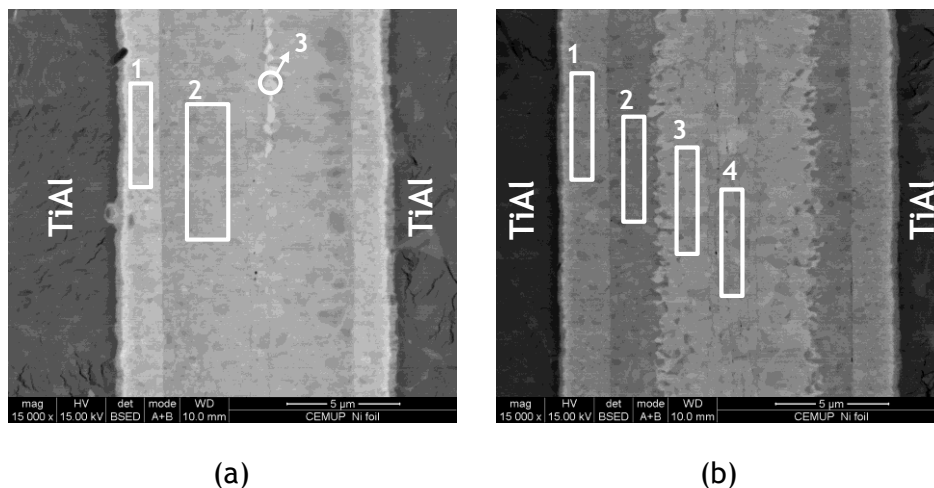


FIGURA 92- Imagens de MEV dos dois tipos de regiões ligadas (a) 3 camadas e (b) 4 camadas. Nas figuras estão assinaladas as zonas da análise química feita por EDS.

Os resultados da análise química feita por EDS nas zonas assinaladas na figura 92(b), tabela X, permitem identificar a composição química destas camadas. Pode-se verificar que o teor em Ni aumenta continuamente desde a camada 1 até à zona central (camada 4). Na camada 1, camada entre o TiAl e as multicamadas, o teor em níquel é significativamente superior, 48 %, ao detectado quando se utilizam apenas multicamadas, 16 a 19 % como se pode ver na tabela VII. Tal como nas outras ligações, o Al é o elemento que mais se difunde através da interface, atingindo 27,9 % no centro desta.

TABELA X- Composição química determinada por EDS das diferentes camadas presentes na região ligada da figura 92(b).

Camada	Al	Ni	Ti	Nb	Cr
TiAl	47,7	—	47,1	2,7	2,5
1	27,0	48,0	22,0	—	—
2	45,8	54,2	—	—	—
3	35,7	62,6	1,7	—	—
4	27,9	70,7	1,4	—	—

Com estes resultados é possível concluir que este sistema não é o indicado para ser aplicado na ligação de ligas TiAl, apesar do fluxo de átomos garantir a ligação em algumas regiões da interface, as falhas de contacto não permitiram obter uma ligação contínua. No

entanto, pode-se comprovar que as multicamadas melhoram a ligação por difusão, uma vez que se compararmos estes resultados com as ligações obtidas nas mesmas condições sem multicamadas podemos verificar que estes filmes originam interfaces com mais pontos de ligação. De notar que as ligações só com folhas de Ni a 800 e 900 °C partiram durante o corte efectuado para a observação da interface. A combinação das multicamadas com a folha de Ni, embora não tenha conduzido a ligações perfeitas, permitiu a preparação de amostras para a observação da ligação, atestando uma superior resistência mecânica.

4.2.5. LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ti

A análise microestrutural das amostras de TiAl ligadas com multicamadas de Ni/Al com 14 nm de período e uma folha de Ti com 5 µm mostra que também neste caso não ocorre uma união com boa qualidade. As imagens de MEV revelam a presença de alguns poros em redor de umas partículas brancas formadas ao longo da interface, como se pode observar na figura 93.

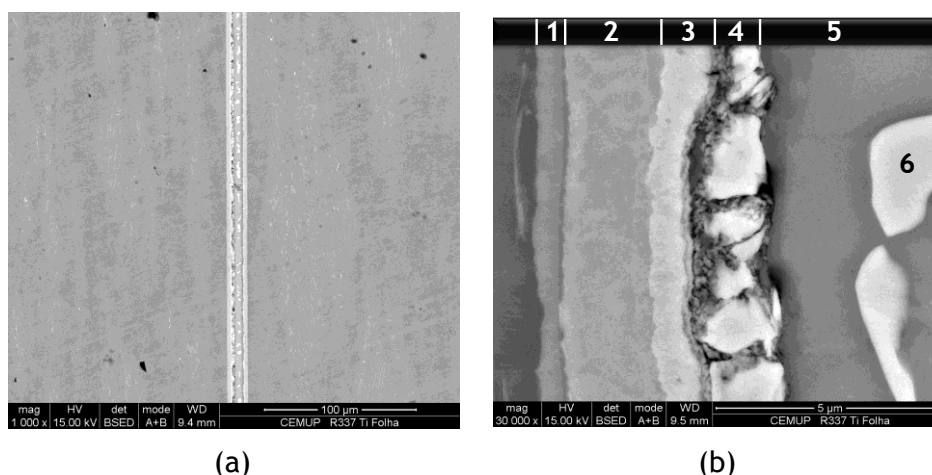


FIGURA 93- *Imagens de MEV da ligação a 800 °C durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa com filme multicamada com 14 nm de período e com uma folha de Ti.*

A interface pode ser dividida em seis camadas distintas como mostra a figura 93. Na figura 94 pode-se observar um detalhe de uma imagem de MEV e o esquema ilustrativo da morfologia das camadas ao longo da interface. A interface é caracterizada por camadas constituídas por: grãos colunares (camada 1), pequenos grãos equiaxiais (camada 2), camada mais clara sem morfologia evidente (camada 3), partículas brancas rodeadas por poros (camada 4), grão equiaxiais presentes na camada cinzenta central (camada 5) e, por fim, partículas brancas situadas no centro da interface (camada 6).

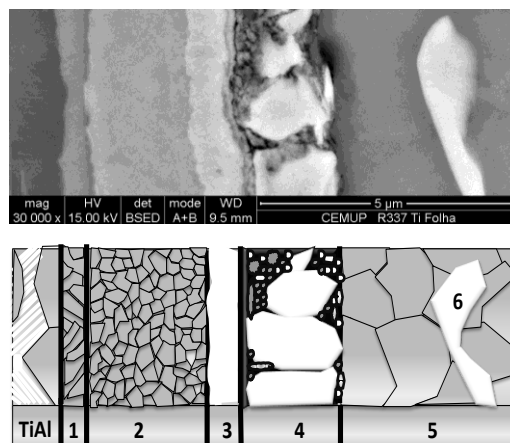


FIGURA 94- Imagem de MEV e esquema ilustrativo das diferentes camadas da interface numeradas de 1 a 6.

Na figura 95, pode-se observar que esta interface não é simétrica. As camadas do lado esquerdo são mais espessas e as porosidades associadas às partículas brancas só existem nesse lado da interface. Através dos perfis de composição química determinada por EDS e representados na figura 95, é notória a intensa difusão do Ni presente nas multicamadas em direção à folha de Ti. Esta difusão originou a formação das partículas brancas no centro da interface (camada 6) e na camada 4.

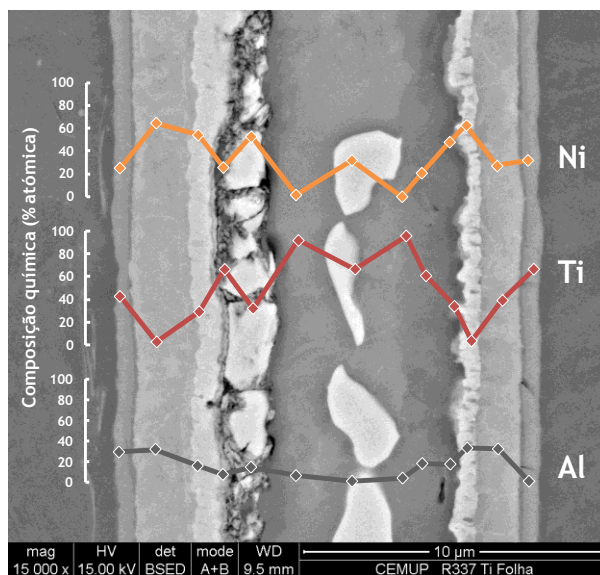


FIGURA 95- Imagem de MEV com o perfil de composições químicas de EDS.

Para tentar encontrar uma razão para a presença de poros apenas nas partículas que constituem a camada 4, recorreu-se ao diagrama de equilíbrio Al-Ni-Ti em combinação com a análise da composição química para identificar as possíveis fases presentes em cada

uma das camadas, figura 96. De acordo com estes resultados pode-se concluir que, devido a difusão dos átomos de Ni provenientes das multicamadas, ocorreu a formação de partículas de TiNi na camada 4 e a formação de partículas de Ti₂Ni no centro da interface (camada 6).

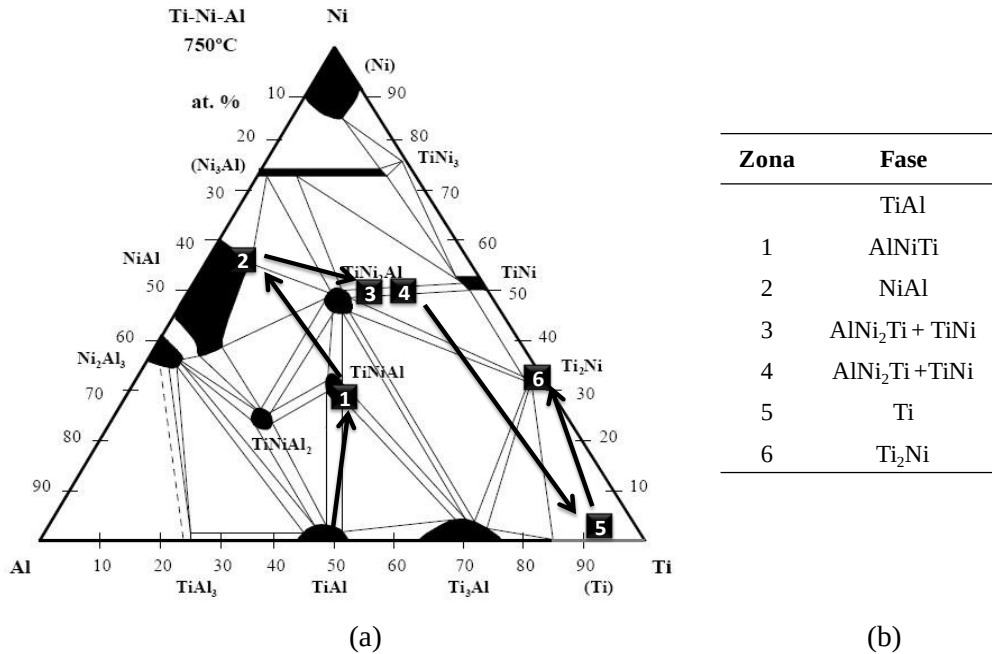


FIGURA 96- Secção do diagrama de fases Al-Ni-Ti a 750 °C [100] e tabela com a identificação proposta para as fases presentes nas diferentes camadas da interface da ligação com multicamadas e folha de Ti.

A formação das partículas de TiNi está associada à formação de uma grande quantidade de poros. Estes poros podem resultar de diferentes fluxos de difusão entre esta zona e as zonas adjacentes, o que promove um acentuado efeito de Kirkendall nesta camada com a consequente formação de poros por um processo de associação de lacunas. Quando o fluxo de difusão é menos intenso, originando camadas menos espessas, como se pode observar no lado direito da interface da figura 95, não se observam porosidades associadas à formação da fase TiNi. Neste caso de difusão menos intensa, a concentração local de lacunas resultante do efeito de Kirkendall é menor e não conduz à formação de poros. Nas zonas da interface sem a presença destas partículas observou-se uma boa ligação. Estes resultados sugerem que a obtenção de uma ligação sem a presença de poros pode ser obtida com as mesmas condições de processamento mas sem a utilização de multicamadas para evitar a formação destas partículas. No entanto, como já foi apresentado no capítulo 4.2.1.2, sem os filmes multicamada as ligações são descontínuas.

A utilização das multicamadas para promover a ligação por difusão, já comprovada nos capítulos anteriores, também melhora a qualidade de ligação quando combinadas com

folhas de Ni ou de Ti, mas essa melhoria não é suficiente e as ligações são descontínuas com poros e fissuras. A última intercamada explorada neste trabalho foi uma combinação de multicamadas com uma “liga de brasagem” composta por uma folha de Ni entre duas folhas de Ti. Com esta intercamada pretende-se combinar os benefícios da ligação por difusão no estado sólido e a brasagem por difusão e solucionar os problemas observados quando se utilizam multicamadas e folhas de Ti ou de Ni.

4.2.6. LIGAÇÕES COM MULTICAMADAS E FOLHAS DE Ti E Ni

Estas novas ligações foram processadas utilizando uma combinação de folhas de Ni e Ti que mimetiza as ligas de brasagem do sistema TiNi, já estudadas nas ligações por brasagem por difusão de TiAl, investigação liderada pelo grupo da Universidade do Minho, e já testada por difusão no estado sólido no decorrer deste trabalho. A combinação de folhas (folha de Ti com 5 μm / folha de Ni com 1 μm / folha de Ti com 5 μm) tem uma composição distinta da da liga de brasagem, 14 % atômica de Ni, quando comparada com os 26,7 % de Ni da liga. A sua espessura é muito mais reduzida, a espessura da liga de brasagem é 50 μm e a combinação de folhas 11 μm , o que permitirá produzir interfaces mais finas e possivelmente obter melhores propriedades mecânicas.

Nesta técnica as superfícies do TiAl são modificadas quimicamente com nanocamadas de Ni e Al para promover o aumento da difusividade e reduzir a temperatura e o tempo do processamento das ligações. As folhas de Ni e Ti, “liga de brasagem”, são usadas para promover um contacto mais íntimo entre as superfícies de contacto. A menor espessura deste sistema promove um melhor aproveitamento do calor libertado pela reacção das multicamadas durante a ligação e facilita a difusão uma vez que a distância total também diminui.

As análises microestruturais e químicas revelam que, para os três períodos do filme multicamada testado, as ligações processadas a 900 °C produzem interfaces com uma aparente ligação, como mostra a figura 97. Para os períodos de 14 e 30 nm de período, a diminuição do tempo de ligação para 30 minutos continua a promover ligação com uma boa qualidade, sem poros ou fissuras. Com a redução da temperatura para 800 °C apenas as amostras com 14 e 5 nm de período ligaram.

A interface pode ser dividida em 6 camadas diferentes. Na figura 98, está apresentado um esquema ilustrativo da morfologia das diferentes camadas identificadas na ligação de TiAl revestidos com filmes multicamadas combinadas com folhas de Ti e Ni.

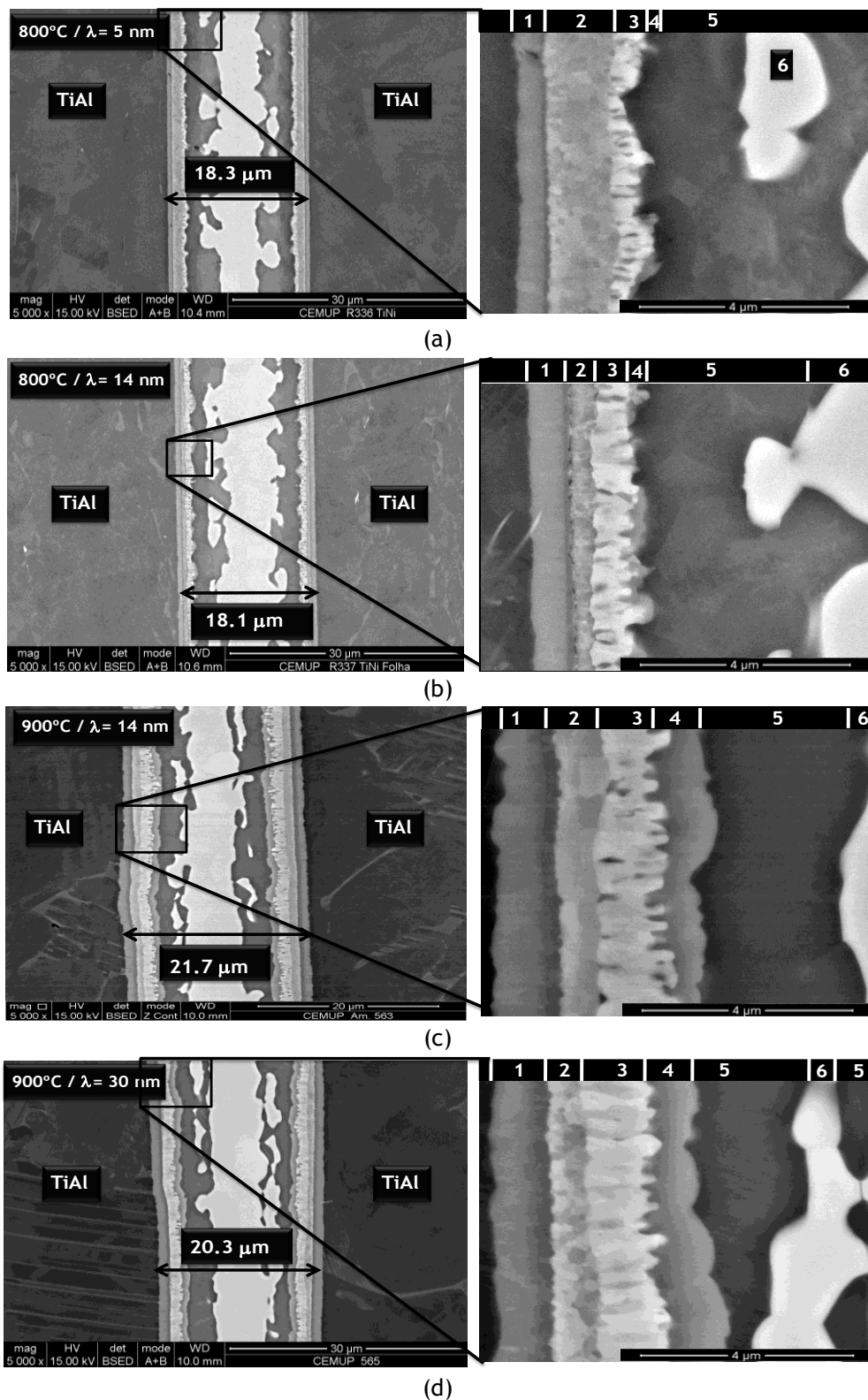


FIGURA 97- Imagens de MEV das ligações por difusão com multicamadas e folhas de Ni e Ti processadas a: 800 °C com (a) 5 e (b) 14 nm; a 900 °C com (c) 14 nm e (d) 30 nm de período.

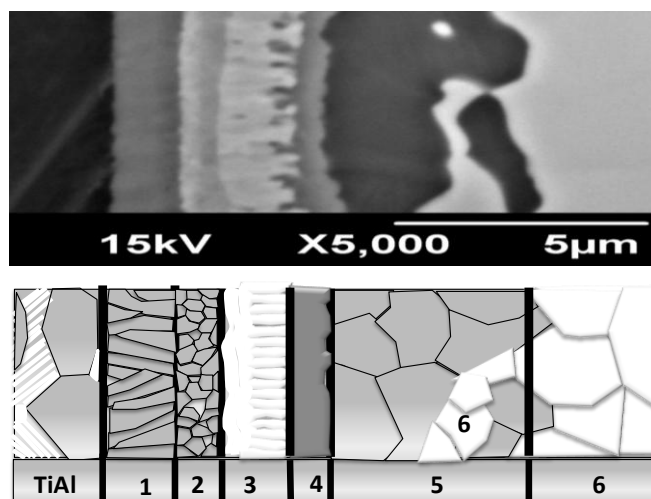


FIGURA 98- Imagem de MEV e esquema ilustrativo da morfologia das diferentes camadas identificadas na ligação de TiAl revestidos com filmes multicamada combinados com folhas de Ti e Ni.

A influência da temperatura de ligação é perfeitamente visível quando comparamos as imagens das figuras 97(a) e (b) com as (c) e (d); a espessura da interface aumenta de 18 para 22 μm , com o aumento da temperatura de 800 para 900 $^{\circ}\text{C}$, em resultado do aumento da difusividade com a temperatura.

As composições químicas das diferentes zonas da interface a 800 e 900 $^{\circ}\text{C}$ determinadas pela análise de EDS estão listadas nas tabelas XI e XII. Estes resultados revelam um importante fluxo de difusão dos átomos de Al através de toda a interface, como aliás se tem verificado em todas as ligações estudadas. A percentagem atómica de Al no centro da interface é de 0,8 % para a ligação processada a 800 $^{\circ}\text{C}$, e aumenta para 9,3 % quando a temperatura de ligação é elevada para 900 $^{\circ}\text{C}$. Além disso, como resultado da interdifusão entre o substrato e o filme multicamada, algum Nb é detectado na interface, mas é restrito à camada 1.

Com o objectivo de prever a natureza das fases formadas nas diferentes camadas, foi utilizada a secção a 750 $^{\circ}\text{C}$ do diagrama de fases ternário Al-Ni-Ti [100] em conjunto com as análises de EDS e de EBSD. A análise dos padrões obtidos por EBSD é particularmente importante na identificação de fases nas camadas mais finas, onde a espessura da camada é menor do que o volume de interacção do EDS. A figura 99 mostra dois exemplos da indexação dos padrões Kikuchi obtidos por EBSD para as camadas 1 e 2 da ligação processada a 800 $^{\circ}\text{C}$ com filme com 14 nm de período.

TABELA XI- Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas na ligação por difusão a 800 °C com a combinação de multicamadas e folhas de Ni e Ti.

Camadas	Al	Ni	Ti	Nb
	45,7	—	49,1	5,3
1	31,4	23,8	43,3	1,5
2	31,4	54,0	14,6	—
3	18,9	54,3	26,8	—
4	21,8	24,3	53,9	—
5	7,8	1,2	91,0	—
6	0,8	33,3	65,9	—

TABELA XII- Composição química determinada por EDS, em % atômica, das camadas formadas na ligação por difusão a 900 °C com a combinação de multicamadas e folhas de Ni e Ti.

Camadas	Al	Ni	Ti	Nb
	45,7	—	49,1	5,3
1	48,6	20,0	31,4	1,8
2	49,3	41,9	8,8	—
3	32,8	46,4	20,9	—
4	42,6	24,4	33,1	—
5	28,1	1,4	70,5	—
6	9,3	31,1	59,6	—

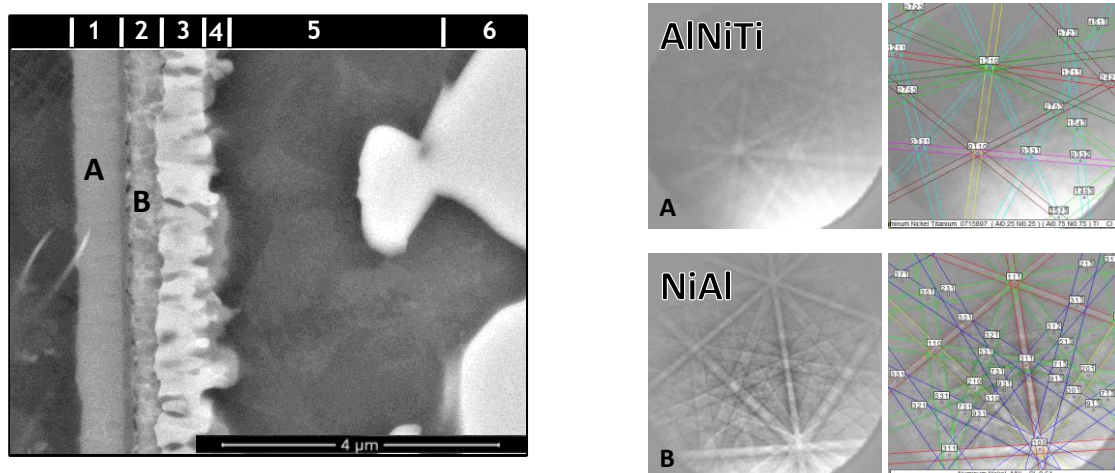


FIGURA 99- Padrões indexados obtidos por EBSD das camadas 1 e 2 da ligação a 800 °C com filme com 14 nm de período. Os padrões foram indexados como AlNiTi (A) e NiAl (B)

A tabela XIII apresenta um resumo das fases identificadas por EBSD em cada camada de reação para as ligações a 800 e 900 °C. Com base nestes resultados, pode ser obtido o percurso de difusão com alta probabilidade.

TABELA XIII - Identificação por EBSD das fases constituintes das camadas das ligações processadas a 800 e 900 °C com filmes com 14 nm de período e folhas de Ti e Ni.

Camada	EBSD	
	800 °C	900 °C
1	AlNiTi	Al ₂ NiTi + AlNiTi
2	NiAl	NiAl
3	AlNi ₂ Ti	AlNi ₂ Ti
4	Ti ₃ Al	AlNiTi
5	Ti	Ti ₃ Al
6	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni

Para a ligação a 800 °C, a interdifusão entre TiAl (substrato) e NiAl (multicamadas) conduz a formação da fase AlNiTi na camada 1. A zona das multicamadas de Ni/Al transformou-se em grãos de NiAl (camada 2) durante o ciclo de aquecimento, tal como se determinou durante o estudo da evolução das multicamadas com a temperatura apresentado no capítulo 4.1. Após a zona de NiAl, o caminho de difusão leva à formação de camadas enriquecidas em Ti, as camadas 3 e 4, identificadas respectivamente como AlNi₂Ti e Ti₃Al. A camada seguinte é constituída pelo Ti inicial da folha, camada 5; a difusão do Al

observada a esta temperatura não foi suficiente para transformar totalmente a folha de Ti e por isso observa-se uma grande região não transformada, o seu teor só atinge 7,8 %. Devido à interdifusão de Ti e Ni, principalmente a partir das folhas originais, forma-se a fase Ti_2Ni no centro da interface, camada 6.

A 900 °C a difusão é mais intensa e o teor de alumínio na interface é superior ao observado após ligação a 800 °C. A intensa difusão do Al promove a formação de uma nova fase, mais rica em Al, na camada 1 (Al_2NiTi). Esta camada apresenta grãos de duas fases diferentes, $AlNiTi$ e Al_2NiTi , tal como foi detectado nas interfaces das ligações a 900 °C só com multicamadas, ver figura 77. A interdifusão entre as multicamadas e a folha de Ti leva a uma evolução similar à observada a 800 °C; como observado à temperatura mais baixa, as camadas 2 e 3 são constituídas por $NiAl$ e $AlNi_2Ti$, respectivamente. Uma camada contínua de $AlNiTi$ (camada 4), não observada a 800 °C, desenvolve-se entre as fases $AlNi_2Ti$ (camada 3) e Ti_3Al (camada 5). A fase Ti_3Al formada a 900 °C é mais espessa do que a observada a 800 °C e a fase Ti não está presente. No centro da interface, a camada 6, é constituída pela fase Ti_2Ni que dissolve 9,3 % at. de Al.

A difusão dos elementos durante a ligação processada a 900 °C também é comprovada através dos mapas elementares de Al, Ti e Ni apresentados na figura 100. Pode-se confirmar que a ligação ocorre devido a uma intensa difusão do Al proveniente do substrato até ao centro da ligação e do Ti da folha que difunde em direcção à folha de Ni e em direcção às multicamadas. A difusão do Ti proveniente do substrato e do Ni proveniente da folha não é muito intensa; o Ti do $TiAl$ apenas reage com as multicamadas originando a camada 1 e o Ni reage com o Ti proveniente das folhas formando a camada 6.

A identificação de fases por EBSD efectuada nestas ligações permite estabelecer paralelos com a ligação processada com a liga de brasagem $TiNi$ (que também é composta por uma combinação de uma folha de Ni entre duas de Ti e, portanto, existe contacto entre $TiAl$, multicamadas e Ti). As camadas mais finas adjacentes ao $TiAl$ deverão ser as mesmas para a mesma temperatura de ligação, 800 °C: $AlNiTi$, $NiAl$, $AlNi_2Ti$ e Ti_3Al . As camadas centrais são ligeiramente diferentes devido ao elevado teor em Ni da liga de brasagem que permite a formação de fases mais ricas em Ni o que se pode comprovar através das imagens da figura 88 e resultados tabela IX.

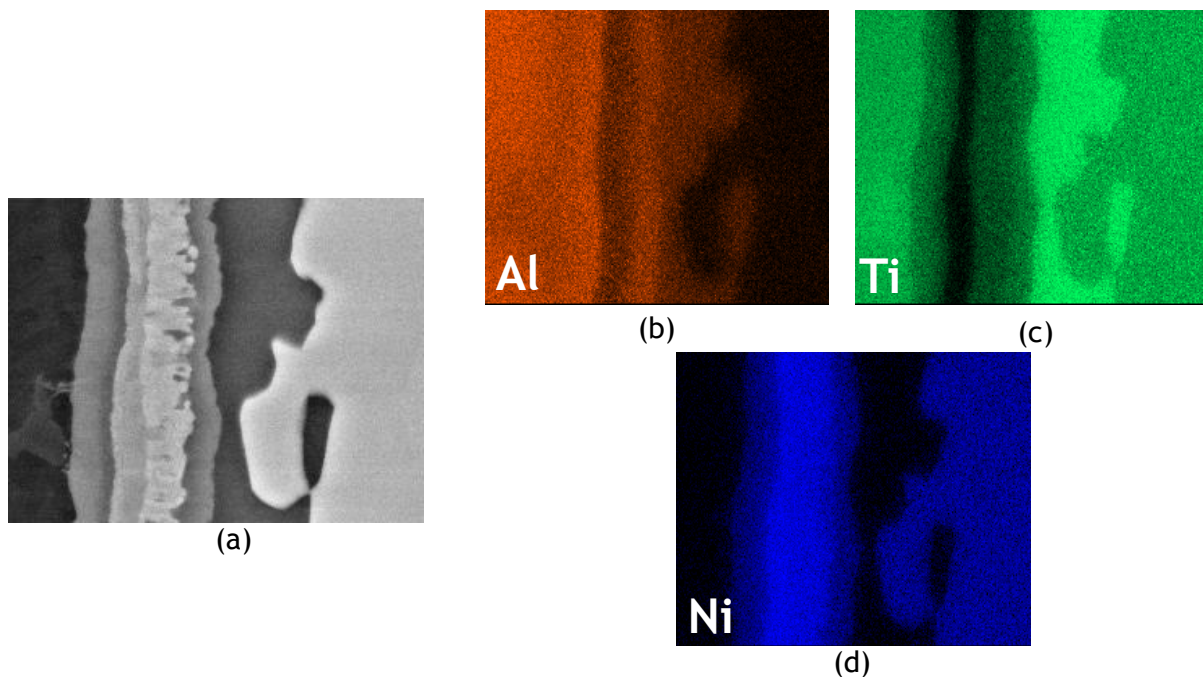


FIGURA 100- (a) Imagem de MEV da interface da ligação de TiAl revestido com multicamadas e folhas de Ti e Ni processada a 900 °C, mapas elementares de (b) Al, (c) Ti e (d) Ni.

4.2.6.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica destas ligações foi efectuada por testes de nanoindentação e corte. A figura 101 apresenta as imagens MEV das interfaces a 800 e 900 °C, com os perfis de dureza sobrepostos. Os valores de dureza das camadas de interface formadas a estas temperaturas são apresentados na tabela XIV.

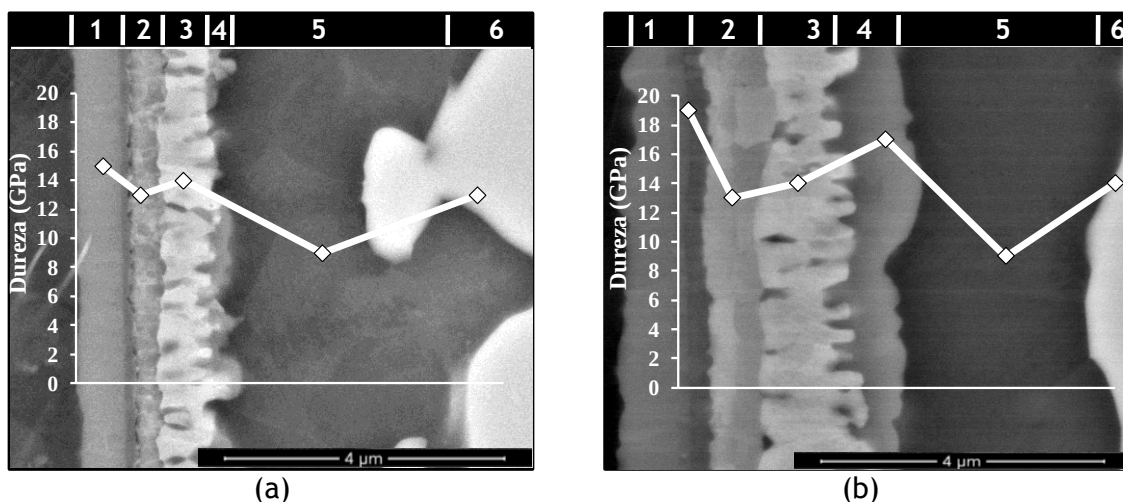


FIGURA 101- Imagens de MEV das interfaces das ligações obtidas a (a) 800 °C e (b) 900 °C com os perfis de dureza sobrepostos.

TABELA XIV- Valores médio da dureza das fases presentes nas interfaces formadas a 800 e 900 °C.

Camada	800 °C			900 °C		
	Fase	Dureza (GPa)		Fase	Dureza (GPa)	
		Média	Desvio padrão		Média	Desvio padrão
	TiAl	10,4	0,9	TiAl	10,3	0,9
1	AlNiTi	14,8	1,2	Al ₂ NiTi+AlNiTi	19,3	1,2
2	NiAl	12,9	1,4	NiAl	13,0	0,9
3	AlNi ₂ Ti	*		AlNi ₂ Ti	14,1	1,2
4	Ti ₃ Al	14,2	0,9	AlNiTi	17,2	1,1
5	Ti	8,9	1,0	Ti ₃ Al	9,1	1,6
6	Ti ₂ Ni	12,4	1,4	Ti ₂ Ni	13,7	1,2

* Não foi possível determinar o valor de dureza devido à pequena espessura da camada de reacção.

As camadas da interface, com excepção da 5 (Ti a 800 °C ou Ti₃Al a 900 °C), são mais duras do que o substrato TiAl (10 GPa). As fases mais duras da interface são as fases intermetálicas do sistema Al-Ni-Ti (Al_xNi_yTi onde x e y= 1 ou 2) cuja dureza varia entre 15 e 19 GPa. Para ambas as temperaturas, a camada 1, entre o substrato e o NiAl, é a camada mais dura da interface. Os valores mais elevados de dureza 19 e 17 GPa foram observados a 900 °C para as camadas 1 e 4, respectivamente. A camada 4, a esta temperatura, é constituída por AlNiTi enquanto a camada 1 é constituída por AlNiTi e Al₂NiTi; a diferença no valor de dureza observado entre estas duas camadas deve estar associada a um mecanismo de endurecimento por segunda fase da camada 1 devido à presença do Al₂NiTi. O aumento da temperatura da ligação é responsável pelo aumento geral da dureza da interface possivelmente como resultado de diferenças na composição química. O aumento da difusividade com a temperatura leva a um enriquecimento geral em Al, através da interface, que por sua vez é responsável pelo efeito de endurecimento por solução sólida em conjunto com formação de fases intermetálicas mais duras.

A variação da dureza observada através da interface, entre 9 e 19 GPa, associada à formação de camadas contínuas de fases intermetálicas muito duras, pode ser um problema para a resistência mecânica da ligação. De facto, a resistência ao corte destas ligações é muito baixa quando comparado com a resistência ao corte das ligações apenas

com multicamadas, ver gráfico da figura 82. Esta combinação de multicamadas com folhas de Ni e Ti induz uma redução drástica da resistência da ligação. A preparação das amostras para os ensaios de corte destas ligações foi mais problemática que a das ligações só com multicamadas, a maior parte das ligações partiu durante o corte. Só as ligações produzidas a 900 °C durante 30 minutos com 5 MPa utilizando filmes com 14 nm de período puderam ser testadas apresentando uma resistência ao corte média de 38 ± 1 MPa.

As superfícies e as secções transversais de fractura das amostras dos ensaios de corte ligadas a 900 °C foram analisadas por MEV. A figura 102 apresenta as imagens de MEV da superfície de fractura da ligação com filme com 14 nm do período.

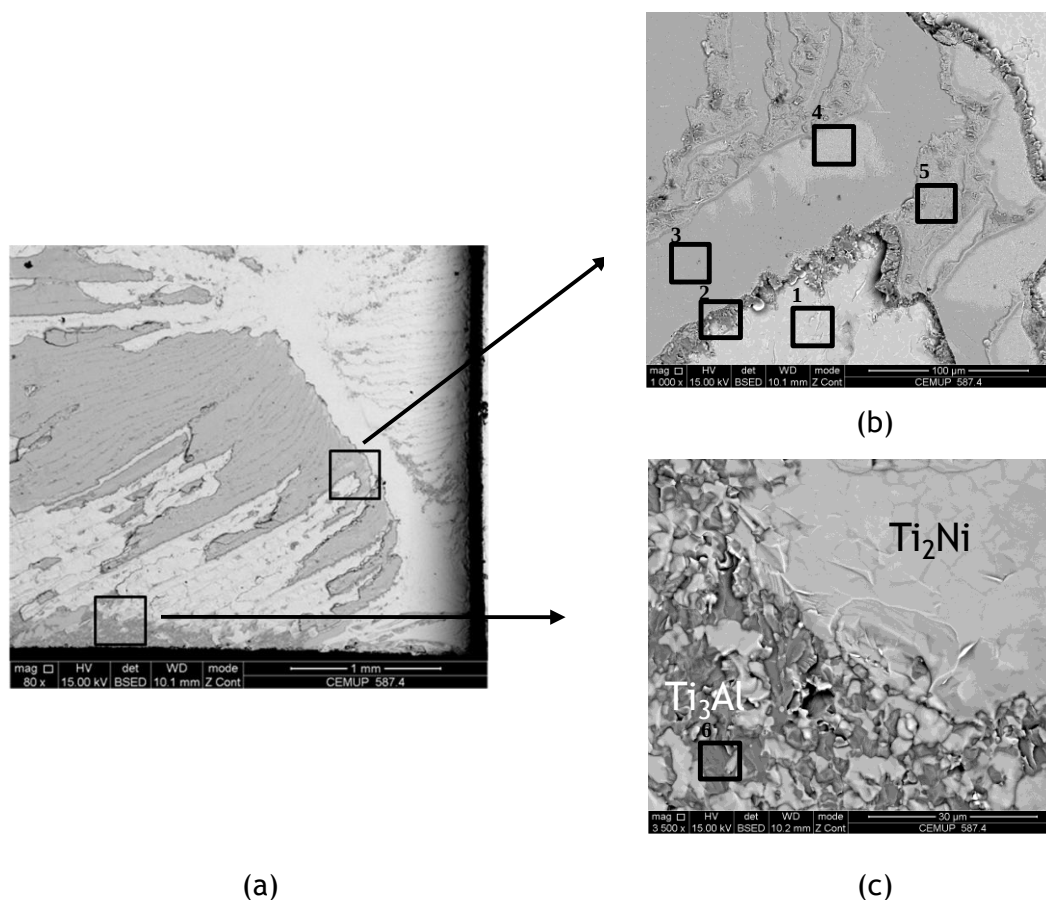


FIGURA 102- Imagens de MEV das superfícies de fractura da ligação a 900 °C: (a) baixa ampliação de toda a superfície da interface, (b) detalhe de (a) mostrando as zonas analisadas por EDS e (c) detalhe que mostra a fractura intergranular que ocorre através da fase Ti_2Ni e a fractura por clivagem que ocorre através dos grãos de Ti_3Al .

Estas imagens demonstram que esta superfície é bastante plana, com pequenos degraus que parecem seguir as diferentes camadas da interface. A análise por EDS das zonas assinaladas nas imagens e as fases correspondentes, determinadas de acordo com base na identificação por EBSD e pelo diagrama de fases Al-Ni-Ti, são apresentados na

tabela XV. Com base nestes resultados, em particular pela figura 102(a), fica claro que a fractura ocorre principalmente através das camadas de Ti_2Ni (área mais clara da figura 102(a) - zona 1) e $AlNiTi$ (área mais escura da figura 102(a) - zona 3). No entanto, é possível identificar Ti_3Al , $AlNi_2Ti$ e Al_2NiTi em áreas muito pequenas. As superfícies de fractura das fases $AlNiTi$, $AlNi_2Ti$ e Al_2NiTi apresentam uma superfície muito lisa, sem características distintivas para permitir a identificação do modo de fractura. Quando a fractura ocorre através da fase Ti_2Ni , a fractura é intergranular, enquanto características típicas da fractura por clivagem foram observadas quando a fissura se propaga através da fase Ti_3Al .

TABELA XV- Composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas identificadas na figura 102 e fases correspondentes.

Zona	Al	Ti	Ni	Nb	Fases possíveis
1	2,5	62,9	34,4	0,2	Ti_2Ni
2	25,2	72,4	2,2	0,2	Ti_3Al
3	38,3	25,6	35,7	0,4	$AlNiTi$
4	29,1	24,4	46,3	0,2	$AlNi_2Ti$
5	42,7	31,4	22,9	3,0	Al_2NiTi
6	24,4	73,7	1,5	0,4	Ti_3Al

As duas metades das amostras fracturadas foram montadas em resina, com as superfícies de fractura ajustadas entre si, e polidas para examinar a secção transversal e o percurso da fractura. As imagens de MEV da secção transversal da amostra fracturada são apresentadas na figura 103. Essas imagens confirmam as observações das superfícies de fractura. A fractura ocorre principalmente ao longo das camadas centrais da interface.

Estas observações podem explicar a baixa resistência apresentada pelas amostras ligadas. A fractura ocorre provavelmente devido à grande variação de dureza observada nesta região, que varia de 17 para 9 e depois para 14 GPa nas camadas 4, 5 e 6, respectivamente. No entanto, variações comparáveis ou maiores de dureza são apresentadas por outras zonas ao longo das interfaces, e estas não são o percurso preferencial de fractura. Uma característica única da área central da interface que pode explicar este comportamento é o maior tamanho de grão (cerca de 5 μm) do Ti_2Ni , como

pode ser observado na figura 104, enquanto outras zonas apresentam tamanho de grão muito pequeno, inferior a 1 μm .

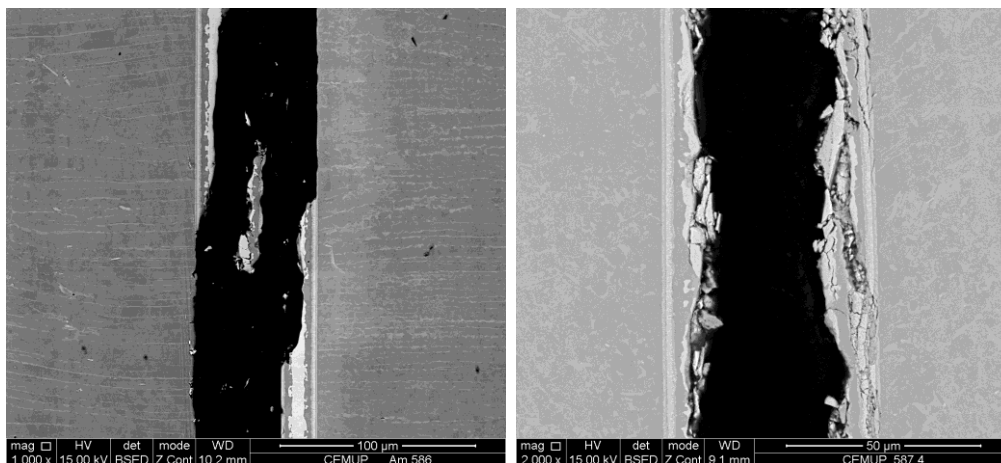


FIGURA 103- Imagens de MEV em secção transversal das amostras fracturadas.

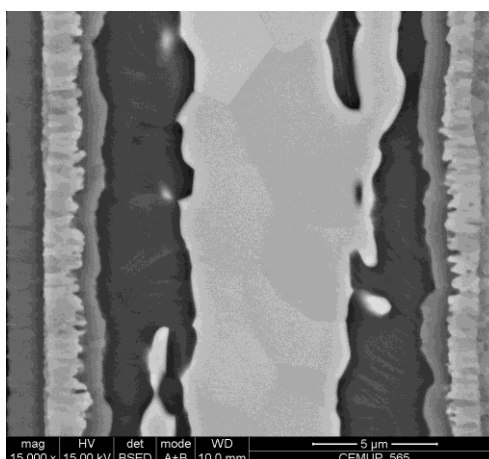


Figura 104- Imagem de MEV da ligação com multicamadas e folhas de Ni e Ti processadas a 900°C, mostrando o maior tamanho de grão da camada central da ligação.

A combinação de folhas com multicamadas Ni/Al usadas na ligação de TiAl foi utilizada com o objectivo de melhorar o contacto entre as superfícies a unir, mas o nível de resistência é demasiado baixo para este sistema ser interessante para aplicações tecnológicas. A combinação de multicamadas e folhas leva a um aumento da espessura da interface de 4-5 μm para 20 μm , relativamente às ligações só com multicamadas, que associado à formação de camadas contínuas de fases intermetálicas duras podem ser responsáveis pela baixa resistência ao corte destas ligações. Apesar da baixa resistência destas ligações, a substituição da liga de brasagem TiNi67 por folhas de Ti e Ni conduziu a uma melhoria na qualidade da ligação; as ligações são isentas de poros e fissuras e foi possível preparar amostras para os ensaios de corte.

4.2.7. LIGAÇÕES ENTRE TiAl E SUPERLIGA INCONEL 718

As ligações das ligas à base de TiAl a outros materiais são também relevantes para muitas das aplicações destas ligas. As ligas à base de níquel são especialmente interessantes devido às boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas. Neste trabalho foram ensaiadas ligações entre substratos de TiAl e substratos de Inconel 718 revestidos com multicamadas de Ni/Al com diferentes períodos. As ligações foram processadas a 700, 800 e 900 °C durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa.

Guoge *et al.* [102] conseguiram unir Inconel 718 por ligação por difusão no estado sólido na gama de temperaturas de 910-1060 °C. Neste trabalho foram testadas temperaturas e pressões mais baixas para unir esta liga ao TiAl mas utilizando as multicamadas de Ni/Al.

As microestruturas típicas das ligações entre TiAl e Inconel processadas a 800 °C, durante 60 minutos, através da aplicação de 5 MPa utilizando multicamadas com 5 e 14 nm de período, são apresentados na figura 105. A região da ligação é claramente visível com baixa ampliação em MO devido às diferentes microestruturas dos dois materiais base e das multicamadas de Ni/Al. Nas extremidades as amostras não uniram, provavelmente devido a um contacto deficiente entre as superfícies a unir. Aparentemente, a área central está ligada; não foram detectados defeitos, tais como porosidade e fissuras.

No entanto, e como mostra a figura 106, a observação por MEV revela alguma microporosidade e fissuras ao longo da interface. Estes defeitos são mais evidentes na ligação com multicamadas com 5 nm de período e as fissuras estendem-se para o lado do TiAl como se pode ver nas figuras 106(c) e (d).

Com a excepção das extremidades das amostras onde a falta de união é observada, as ligações por difusão realizadas utilizando materiais base revestidos com multicamadas com 14 nm de período produzem uma ligação de melhor qualidade, com a área central sem fissuras ou porosidade (figura 106(b)). Por ter sido observada melhor qualidade de união para as amostras com 14 nm de período, foram realizadas experiências de ligação por difusão com este filme multicamada a 700 e 900 °C.

Na figura 107 podem ser comparadas as imagens de MEV obtidas para as ligações com filmes com 14 nm de período a 700, 800 e 900 °C. É notório que a temperatura mais elevada, 900 °C, não é adequada para este tipo de ligação uma vez que ocorre a deformação dos materiais base durante o processo de ligação, visível na figura 107(c). Apesar de não ser muito evidente na fotografia, o aspecto macroscópico da ligação prova que a maior parte desta deformação ocorre no Inconel 718.

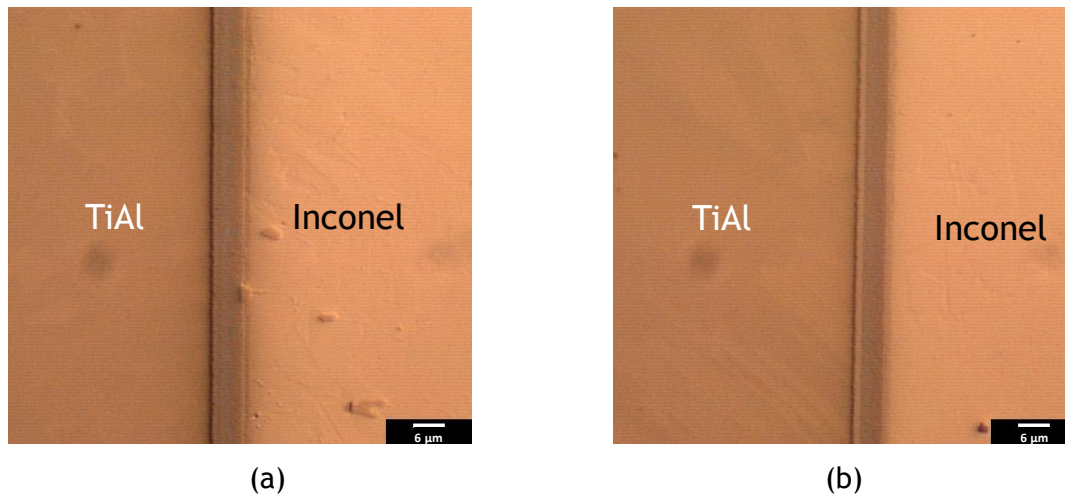


FIGURA 105- Microestruturas observada por MO das ligações entre o TiAl e Inconel 718 processadas a 800 °C durante 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa com filmes com (a) 5 nm e (b) 14 nm de período.

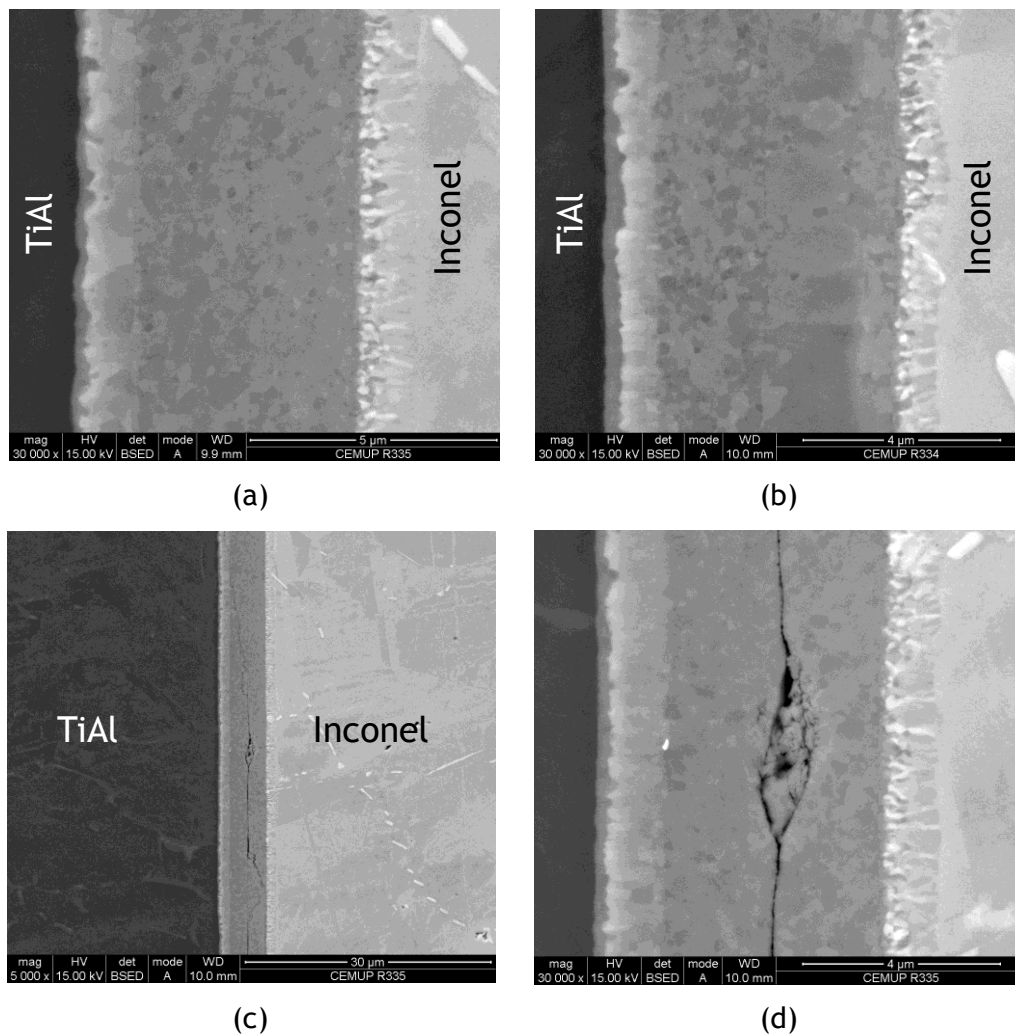


FIGURA 106- Imagem de MEV das ligações processadas a 800 °C sob uma pressão de 5 MPa durante 60 minutos com multicamadas com: (a), (c) e (d) 5 nm de período, (b) 14 nm de período.

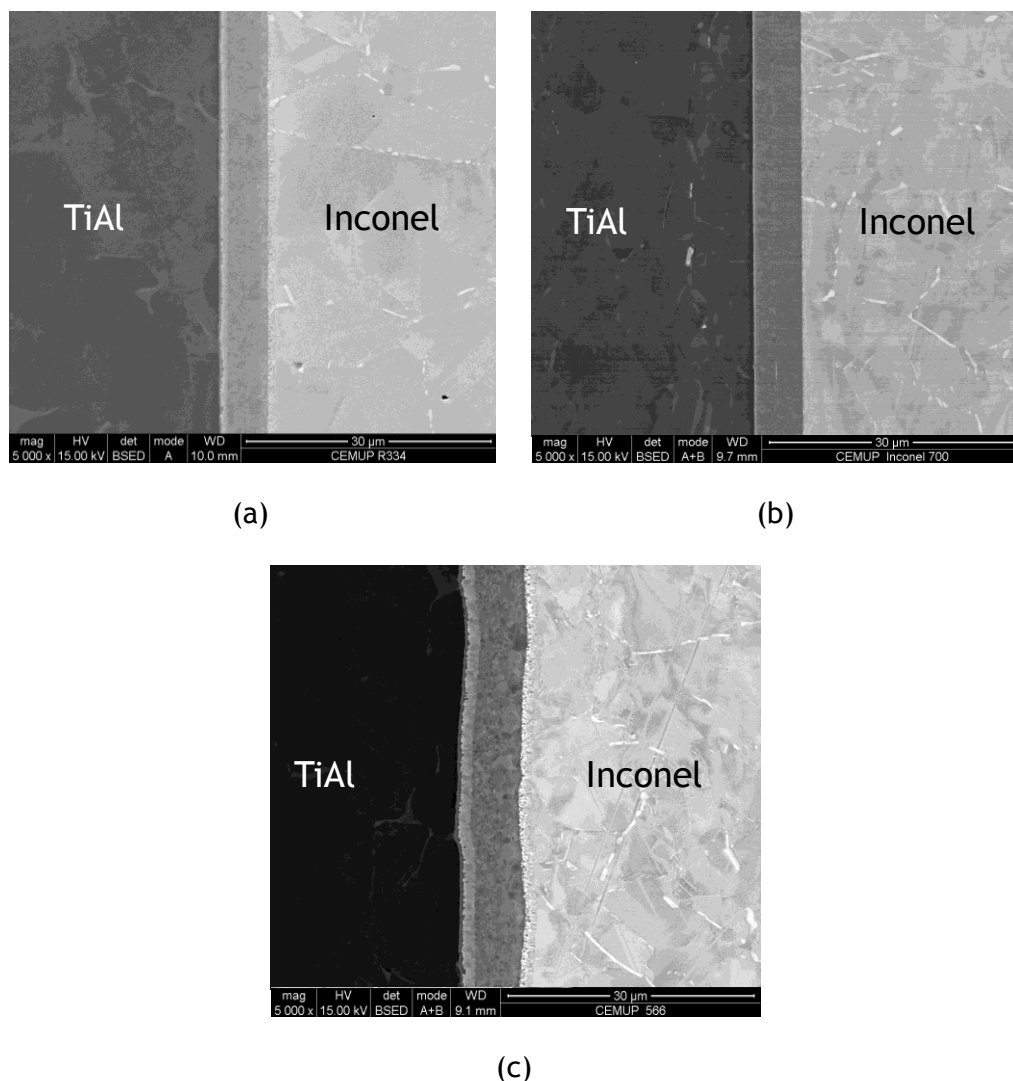


FIGURA 107- *Imagens de MEV das ligações entre TiAl e Inconel 718, com filme com 14 nm de período, estágio de 60 minutos sob uma pressão de 5 MPa a (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.*

Com a diminuição da temperatura para 700 °C também foi possível ligar as amostras, embora existam extensas regiões não ligadas e fissuras, como pode ser observado na figura 108.

Na figura 109 é apresentada com maior detalhe a zona da interface das ligações processadas às três temperaturas e um esquema ilustrativo das camadas detectadas na ligação a 800 °C.

As interfaces são constituídas pelas mesmas camadas com uma espessura que aumenta com a temperatura de ligação. Considerando como referência a ligação efectuada a 800 °C, e a partir do lado do TiAl, a interface é composta por uma camada fina constituída por pequenos grãos colunares (camada 1), uma segunda camada constituída por grãos colunares maiores do que os que constituem a camada 1 (camada 2), uma camada

constituída por grãos equiaxiais (camada 3), e, por fim, duas camadas do lado do Inconel 718, uma constituída por pequenos grãos equiaxiais (camada 4) e outra por pequenos grãos colunares (camada 5). Em termos comparativos, a 800 °C as camadas 1 e 2 têm cerca de 320 e 650 nm de espessura, enquanto a 700 °C estas espessuras são de 120 e 160 nm, respectivamente.

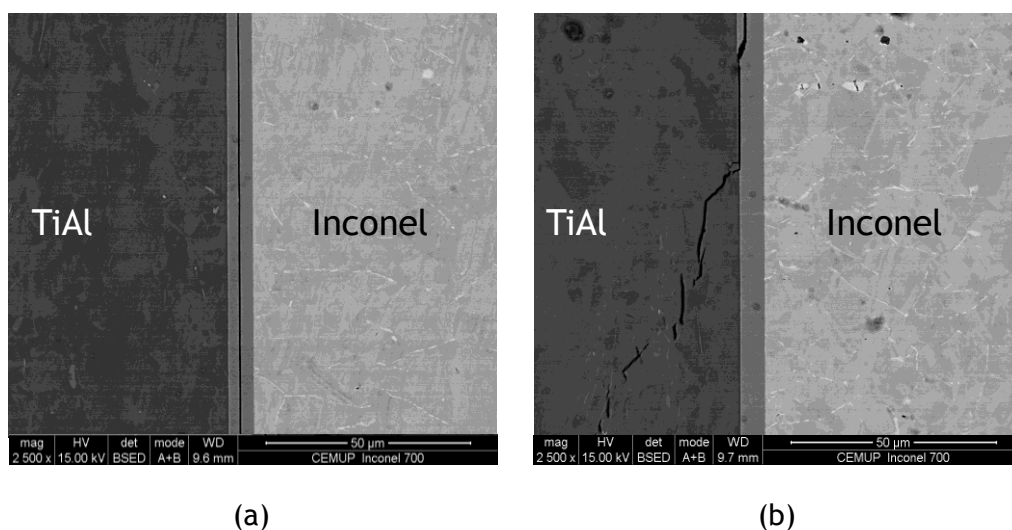
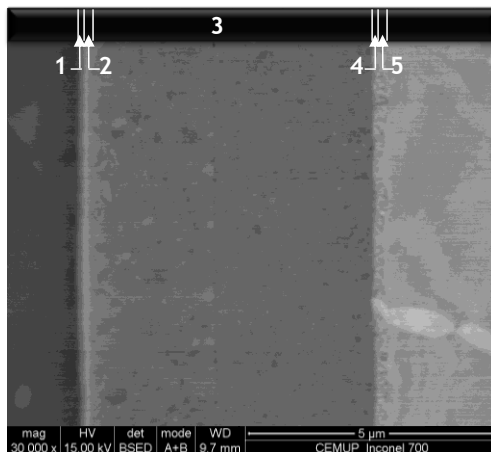


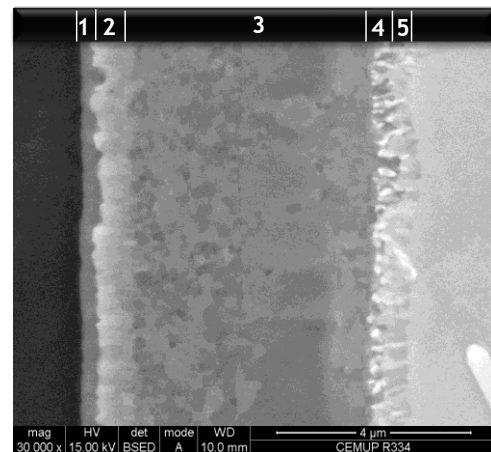
FIGURA 108- *Imagens de MEV das ligações processadas a 700 °C sob uma pressão de 5 MPa durante 60 minutos com filmes com 14 nm de período.*

As análises de EDS da ligação processada a 800 °C (figura 110) confirmam a ocorrência de uma difusão intensa. De facto, é detectado na interface (camadas 4 e 5) a presença de Fe e Cr da superliga e dos elementos do TiAl (Ti) nas camadas adjacentes do TiAl. Nas camadas 4 e 5 detecta-se uma menor quantidade de Ni relativamente ao Inconel e às multicamadas.

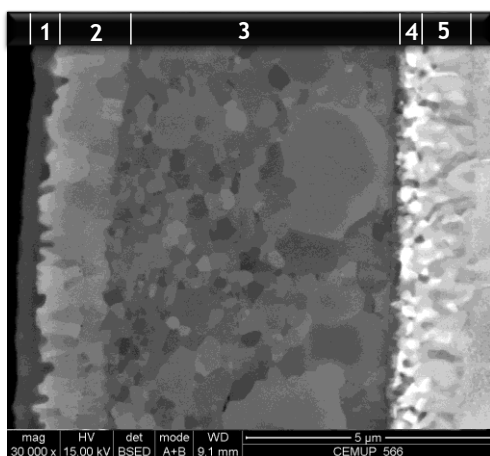
A identificação das fases constituintes das camadas 1 e 2 não é possível devido à sua reduzida espessura. A camada 3 corresponde ao NiAl, tal como foi observado nas ligações TiAl/TiAl com multicamadas, e, por analogia, podemos propor que as camadas 1 e 2 sejam constituídas por intermetálicos do sistema Al-Ni-Ti. No lado do Inconel 718 não se observa qualquer semelhança com as ligações TiAl/TiAl. A presença de quantidades significativas de vários elementos não permite a identificação das fases nas camadas 4 e 5. Ainda assim, podemos conjecturar que nestas camadas existem fases ricas em Fe e Cr e aluminetos de Ni.



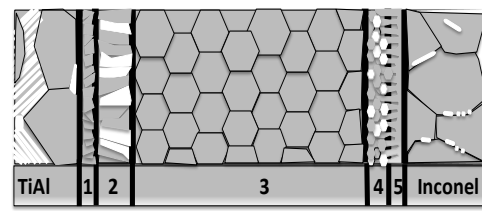
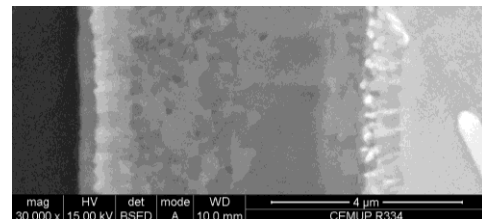
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 109- Imagens de MEV da interface das ligações com filmes com 14 nm a (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) esquema ilustrativo das camadas que constituem a interface e correspondente imagem de MEV a 800 °C.

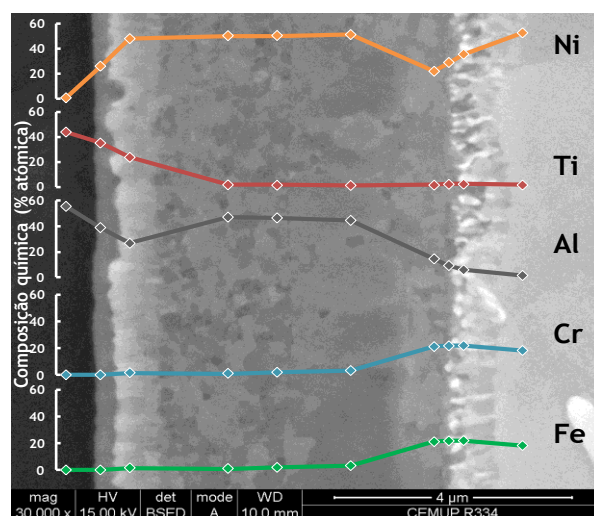


FIGURA 110- Imagem de MEV da ligação a 800 °C com perfis de composição, determinados por EDS, sobrepostos.

4.2.7.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A dureza das camadas que compõem a interface foi avaliada por ensaios de nanoindentação. Tal como nas outras ligações, foi necessário realizar algumas dezenas de ensaios a fim de obter um número de indentações em cada camada suficiente para determinar a dureza média, especialmente nas camadas mais finas. A figura 111 mostra uma imagem de MEV onde são apresentadas as indentações no TiAl, Inconel e na interface. É notória a dificuldade de visualizar as indentações que se situam em algumas camadas devido à sua morfologia e, principalmente, devido à reduzida dimensão que é o resultado da maior dureza destas camadas. Na verdade, como se pode ver na tabela XVI e na figura 112, um aumento de dureza foi observado para as camadas que se formam entre as multicamadas e os materiais base. Para algumas camadas o número de indentações é demasiado pequeno para justificar a determinação de valores de desvio padrão e, por isso, não foram incluídos na tabela. Pelo contrário, algumas dezenas de indentações foram feitas nos materiais base e na camada de NiAl. O valor de 7,8 GPa medido nesta camada é inferior aos valores calculados para filmes de Ni/Al tratados acima dos 425 °C [103,104]. O crescimento de grão do NiAl que ocorre durante o aquecimento para temperatura superiores à da sua formação, observado no estudo das multicamadas do capítulo 4.1, pode ser responsabilizado por essa diferença, por um mecanismo de endurecimento por tamanho de grão. Este efeito do tamanho de grão do NiAl nos valores da dureza também foi observado nas ligações de TiAl/TiAl com multicamadas, ver a figura 86. De notar que esta interface tem uma dureza inferior à processada entre TiAl/TiAl nas mesmas condições. Uma das razões possíveis para esta diferença é a utilização de um substrato com diferente composição química e propriedades; o TiAl utilizado nas ligações TiAl/TiAl foi o TiAl-3 e nas ligações TiAl/Inconel foi o TiAl-2, ver tabela III no capítulo 3.1.

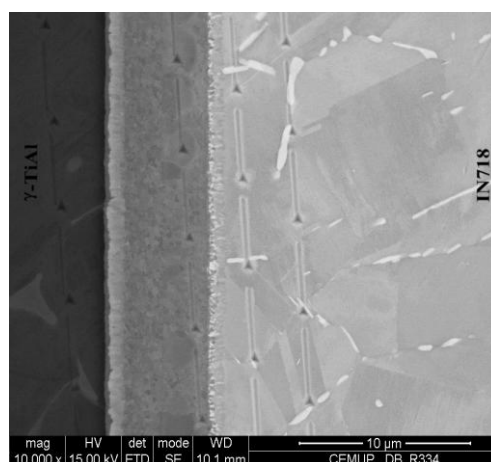


FIGURA 111- Imagem de MEV da ligação a 800 °C com algumas nanoindentações.

TABELA XVI- Valores médios da dureza e respectivo desvio padrão do TiAl, Inconel 718 e das camadas que constituem a interface.

800 °C			
Camada	Fase	Dureza (GPa)	
		Média	Desvio padrão
	TiAl	5,6	0,5
1		12,7	*
2		10,0	*
3	NiAl	7,8	0,6
4		12,5	*
5		11,8	*
	Inconel	7,0	0,5

* Não foi possível determinar o valor devido ao número reduzido de indentações.

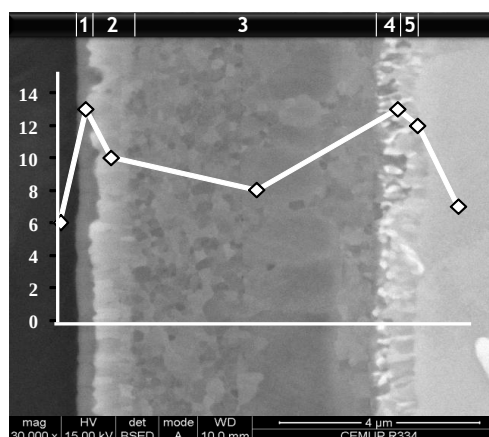


FIGURA 112- Imagem de MEV da ligação do TiAl a Inconel 718 com a variação da dureza ao longo da interface.

Em resumo, as multicamadas de NiAl com 14 nm de período provaram ser eficazes na ligação do TiAl a um material dissimilar, o Inconel 718. Com a utilização das multicamadas foi possível diminuir a temperatura de ligação convencional entre substratos de TiAl e Inconel 718. Este resultado é consistente com os obtidos nas outras ligações testadas no decorrer deste trabalho. A introdução de multicamadas de Ni/Al na interface promoveu ligações de melhor qualidade, com menos defeitos e mais resistentes, processadas em condições menos exigentes que as referidas na literatura.

CONCLUSÕES

O estudo da ligação por difusão no estado sólido entre ligas TiAl e entre estas ligas e Inconel 718 foi o objectivo central deste trabalho. Com esta investigação pretendia-se conseguir ligar os materiais com condições de processamento menos severas do que as utilizadas em ligações convencionais. Para tal, recorreu-se à utilização de um modo inovador de ligação que utiliza filmes finos multicamada de Ni/Al. A introdução destes filmes levou a uma melhoria na ligação por difusão no estado sólido de TiAl que permitiu diminuir a temperatura (1000°C para 900 °C), tempo (180 para 60 min) e pressão (20 para 5 MPa) relativamente as condições referidas na literatura e obter uma ligação com uma resistência mecânica semelhante.

Apesar de se ter atingido o objectivo principal deste trabalho com a utilização das multicamadas na ligação por difusão do TiAl, foram testados também outros sistemas em que se combinaram estas multicamadas com ligas de brasagem ou folhas finas de Ti e Ni. A utilização destes sistemas facilitou o contacto entre as superfícies a unir, reduzindo os cuidados necessários da preparação das superfícies a ligar e permitindo ligações em condições menos exigentes. Contudo, apesar de ser possível reduzir as condições de processamento com estas combinações, o nível de resistência alcançado é demasiado baixo.

Na ligação do TiAl a um material dissimilar, o Inconel 718, a utilização das multicamadas de Ni/Al com 14 nm de período provou ser eficaz.

As principais conclusões retiradas deste trabalho serão seguidamente apresentadas começando pelas referentes aos filmes finos multicamada (ponto 1) e prosseguindo com as referentes a cada tipo de intercamada utilizada na ligação TiAl/TiAl (pontos 2 a 4). Serão também referidas as principais conclusões referentes à ligação TiAl/Inconel (ponto 5).

1. A primeira fase do estudo incidiu na evolução da microestrutura das multicamadas de Ni/Al com diferentes períodos. Nesta etapa foi também realizada a identificação das diversas reacções exotérmicas e das fases envolvidas em cada reacção. Deste estudo, fundamental para a selecção do melhor período de multicamadas para aplicação na ligação por difusão no estado sólido, podemos concluir que:

- Para os filmes com um período de 30 nm, a curva de CDV apresenta dois picos. Na primeira etapa, forma-se NiAl_3 originando uma microestrutura em camadas de Ni e NiAl_3 . O calor libertado correspondente a este pico na curva de CDV é de 99 J/g. Os resultados das amostras tratadas a 300 e 450 °C sugerem que o segundo pico no CDV, com um calor libertado de 286 J/g, corresponde a duas reacções sequenciais e sobrepostas; a primeira corresponde à reacção entre o Ni e o NiAl_3 para formar o Ni_2Al_3 e a segunda à reacção entre o Ni e o Ni_2Al_3 para formar o NiAl.
- Para filmes com períodos inferiores a 30 nm a curva de CDV exhibe apenas um pico exotérmico que corresponde à formação do NiAl numa só etapa. No entanto, os filmes com 14 nm de período apresentaram um calor libertado superior ao dos filmes com 5 nm de período.
- Para todos os períodos foi observado que a estrutura em camadas característica dos filmes de Ni/Al após deposição foi transformada em grãos nanocristalinos de NiAl pela reacção completa das multicamadas. O aumento da temperatura de 450 para 700 °C levou apenas a um crescimento dos grãos de NiAl.
- O tamanho de grão final do NiAl depende do período das multicamadas. Os filmes de multicamadas com 30 nm apresentam o tamanho de grão maior. A menor densidade de interfaces destes filmes, quando comparada com os filmes de menor período, origina um menor número de locais de nucleação que resulta em maiores tamanhos de grãos.
- Os valores do calor libertado durante as reacções para os diferentes períodos das multicamadas são inferiores aos da literatura; essa diferença aumenta com a diminuição do período. Estes resultados sugerem que durante a deposição ocorre reacção entre as camadas de Ni e Al e que esta reacção afecta um volume do filme tanto maior quanto maior o número de interfaces Ni/Al.
- O período de 30 nm é o mais desfavorável para a ligação por difusão. A formação de fases intermédias frágeis origina problemas na resistência mecânica das ligações produzidas com este tipo de multicamadas e a reacção exotérmica é dividida em duas etapas, sendo o calor libertado numa maior gama de temperaturas. Nesta

situação, a velocidade de libertação de calor é mais baixa e o aquecimento da interface não é tão intenso.

- As amostras com 14 e 5 nm de período apresentam maiores vantagens para aplicação em tecnologias de ligação porque apresentam uma só reacção exotérmica e, por consequência, o calor é libertado de uma só vez. Outra das vantagens consiste no facto da reacção exotérmica ocorrer sem formação de fases frágeis intermédias.
- Entre as multicamadas de Ni/Al com 14 ou 5 nm, as mais promissoras para aplicação em ligações por difusão são as de 14 nm uma vez que são as que libertam uma maior quantidade de calor.

2. A ligação por difusão no estado sólido de substratos de TiAl não revestidos com e sem a utilização de intercamadas permitiu concluir que:

- As ligações por difusão entre substratos de TiAl sem revestimentos, efectuadas a 800 e 900 °C durante 60 minutos sob uma pressão que variou entre 5 e 50 MPa, não tiveram sucesso.
- A introdução apenas de intercamadas (folhas de Ti e Ni) não levou a uma melhoria na ligação por difusão entre substratos de TiAl. Quando se introduz uma folha de Ni, as ligações apresentam uma resistência mecânica muito baixa, o que leva à separação da ligação durante a preparação metalográfica. As ligações feitas com uma folha de Ti, ou com a combinação de uma folha de Ni entre duas de Ti, produzem amostras ligadas; no entanto, os diversos defeitos da interface comprometem as propriedades mecânicas.

3. A introdução de substratos revestidos com filmes finos multicamada de Ni/Al levou a uma melhoria na ligação por difusão no estado sólido que permitiu diminuir a temperatura, tempo e pressão e obter uma resistência mecânica elevada. As principais conclusões da ligação com filmes reactivos são as seguintes:

- É possível obter ligações entre substratos de TiAl revestidos com filmes com 14 nm de período a 800 °C, durante 60 minutos e sob uma pressão de 50 MPa. Uma ligação efectiva foi também observada nas mesmas condições mas com uma pressão de apenas 10 MPa.
- As amostras ligadas a 900 °C durante 60 min e sob uma pressão de 5 MPa apresentam, para os três períodos de multicamada, uma zona de união de boa qualidade, isenta de defeitos. A interface é caracterizada por apresentar uma espessura muito fina, menor que 10 µm, e pode ser dividida em três camadas

distintas: a camada 1 (próxima ao material base) que apresenta grãos colunares, a camada 2 caracterizada por grãos equiaxiais nanométricos, e a camada 3 (próximo à linha de ligação) que apresenta grãos equiaxiais maiores (submicrométricos).

- A identificação das fases foi feita por EDS e EBSD. A indexação dos padrões de Kikuchi obtidos por EBSD permite a identificação das fases em zonas muito localizadas. Com base nestas técnicas, concluiu-se que a camada 1 é constituída por Al_2NiTi e AlTiNi e as outras duas por NiAl .
- A amostra ligada a 800 °C apresenta o valor menor e maior da resistência ao corte entre todas as condições de processamento, 46 MPa e 560 MPa, respectivamente. Isto significa que esta amostra apresenta uma elevada dispersão dos resultados. Esta é uma indicação da pouca fiabilidade da ligação, pois apresenta algumas zonas ligadas com elevada resistência mecânica mas que são acompanhadas por outras com fraca resistência.
- O valor da resistência ao corte diminui abruptamente quando o período da multicamada varia de 14 para 30 nm.
- O maior valor de resistência ao corte média foi observado para as ligações produzidas a 900 °C/5 MPa/60 min/14 nm, com um valor de 314 MPa. Esse valor é semelhante aos valores apresentados na literatura para ligações obtidas em condições mais severas.
- A 900 °C, a redução do tempo de ligação de 60 para 30 minutos, com os filmes com 14 nm de período, reduz a resistência das ligações para 199 MPa.
- O período das multicamadas de Ni/Al é um parâmetro importante no processo de união. Para o período de 14 nm, a fractura ocorre principalmente através da interface das camadas 1 e 2, enquanto para o período de 30 nm, a fractura se propaga principalmente através dos grãos de NiAl da camada 3. A análise da superfície de fractura a 3D revela que para o período de 14 nm a superfície de fractura é muito lisa, sem características distintivas para permitir a identificação do modo de fractura, enquanto para 30 nm é observada uma superfície de fractura muito rugosa, que é parcialmente intergranular e parcialmente transgranular, e que é resultante da propagação da fractura por toda a interface e material base.
- Todas as camadas são mais duras do que o material base. A camada 1 (Al_2NiTi + AlNiTi) apresenta o maior valor de dureza.

- A dureza do material base e da área central da interface permanece a mesma para todas as condições de processamento.

4. Foram testadas ligações com a combinação de uma liga de brasagem ou de folhas finas de Ti e Ni com substratos revestidos na tentativa de melhorar o contacto entre as superfícies a unir. Os resultados indicam que:

- O objectivo de promover um melhor contacto entre as superfícies a unir com a utilização da liga de brasagem TiNi67 foi atingido com sucesso, pois foi possível unir os substratos de TiAl a baixas temperatura (800 °C) e pressão (5 MPa). Contudo, a qualidade da união foi comprometida devido a formação de fases frágeis.
- A combinação de multicamadas com uma folha fina de Ni ou de Ti não é o indicado para ser aplicado na ligação de ligas TiAl. No entanto, pode-se verificar que as multicamadas melhoram a ligação por difusão; esta combinação origina ligações mais resistentes do que as obtidas nas mesmas condições sem multicamadas.
- A utilização simultânea de folhas de Ti e Ni (Ti/Ni/Ti) com multicamadas permitiu melhorar o contacto entre as superfícies a unir, mas o nível de resistência mecânica é demasiado baixo para este sistema ser interessante para aplicações tecnológicas.

5. Finalmente, foi ensaiada a ligação no estado sólido de TiAl a uma superliga de níquel (Inconel 718). A principal conclusão das ligações ensaiadas é que a utilização das multicamadas permite diminuir a temperatura de ligação convencional entre substratos de TiAl e Inconel 718. No entanto, outros aspectos merecem destaque:

- A ligação por difusão utilizando filmes finos multicamada de NiAl com 14 nm de período entre o TiAl e o Inconel 718 foi realizada com sucesso a 700 e 800 °C.
- A ligação no estado sólido levou a formação de cinco camadas diferentes que constituem a interface.
- Um aumento de dureza é observado nas camadas o que indica a formação de fases intermetálicas duras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Leyens, M. Peters; “Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications”, Wiley-VCH (2003).
- [2] G. Lutjering, J. C. Williams; “Titanium”, Springer, 2nd edition (2003).
- [3] S. Knippscheer, G. Frommeyer; *Advanced Engineering Materials* **1** (1999) 187.
- [4] H. Clemens, H. Kestler; *Advanced Engineering Materials* **2** (2000) 551.
- [5] D. M. Dimiduk; *Materials Science and Engineering* **A263** (1999) 281.
- [6] J. Kumpfert; *Advanced Engineering Materials* **3** (2001) 851.
- [7] E. A. Loria; *Intermetallics* **8** (2000) 1339.
- [8] X. Wu; *Intermetallics* **14** (2006) 1114.
- [9] A. Stark, A. Bartels, H. Clemens, F.-P. Schimansky; *Advanced Engineering Materials* **10** (2008) 929.
- [10] J. P. Lin, X. J. Xu, Y. L. Wang, S. F. He, Y. Zhang, X. P. Song, G. L. Chen; *Intermetallics* **15** (2007) 668.
- [11] W. F. Cui, C. M. Liu, V. Bauer. H.-J. Christ; *Intermetallics* **15** (2007) 675.
- [12] Y. H. Wang, J. P. Lin, Y. H. He, X. Lu, Y. L. Wang, G. L. Chen; *Journal of Alloys and Compounds* **461** (2008) 367.
- [13] J. Lapin; *Metal* 2009, Hradec nad Moravicí, Republica Checa (2009).
- [14] R. Gerling, H. Clemens, F. P. Schimansky; *Advanced Engineering Materials* **6** (2004) 23.
- [15] Binary Alloy Phase Diagrams CD-ROM, 2nd Edition plus updates, ASM International, 1996.
- [16] W. R. Messler; “Principles of Welding Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy”, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [17] R. W. Messler, Jr.; “Joining of Materials and Structures: From Pragmatic Process to Enabling Technology”, Elsevier (2004).
- [18] www.llnl.gov/str/November01/Elmer.html [Science & Technology Review] (acedido em 22 de Julho de 2010).

- [19] L. C. Mallory, W. A. Baeslack, D. Phillips; *Journal of Materials Science Letters* **13** (1994) 1061.
- [20] E. Ranatowski; *Advances in Materials Science* **8** (2008) 69.
- [21] M. F. Arenas, V. L. Acoff; *Welding Research* (2003) 110-S.
- [22] M. C. Chaturvedi, N. L. Richards, Q. Xu; *Materials Science and Engineering A* **239-240** (1997) 605.
- [23] A. Hirose, Y. Arita, K. F. Kobayashi; *Journal of Materials Science* **30** (1995) 970.
- [24] W.-B. Lee, Y.-J. Kim, S.-B. Jung; *Intermetallics* **12** (2004) 671.
- [25] W.-B. Lee, M.-G. Kim, J.-M. Koo, K.-K. Kim, D. J. Quesnel, Y.-J. Kim, S.-B. Jung; *Journal of Materials Science* **39** (2004) 1125.
- [26] S. J. Lee, S. K. Wu, R. Y. Lin; *Acta Materialia* **46** (1998) 1283.
- [27] A. Guedes, A. M. P. Pinto, M. F. Vieira, F. Viana; *Journal of Materials Science* **38** (2003) 2409.
- [28] A. Guedes, A. M. P. Pinto, M. F. Vieira, F. Viana; *Materials Science Forum* **455-456** (2004) 880.
- [29] P. He, D. Liu, E. Shang, M. Wang; *Materials Characterization* **60** (2009) 30.
- [30] R. K. Shiue, S. K. Wu, S. Y. Chen; *Intermetallics* **12** (2004) 929.
- [31] P. He, J. C. Feng, W. Xu; *Materials Science and Engineering A* **408** (2005) 195.
- [32] G. Humpston, D. M. Jacobson; "Principles of soldering and brazing", Metals Park, USA, ASM International (1993).
- [33] A. Guedes, A. M. P. Pinto, M. F. Vieira, F. Viana; *Materials Science Forum* **514-516** (2006) 1333.
- [34] 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) 323.
- [35] H. Duan, M. Koçak, K.-H. Bohm, V. Ventzke; *Science and Thechnology of Welding and Joining* **9** (2004) 513.
- [36] H. Duan, M. Koçak, K.-H. Bohm, V. Ventzke; *Science and Thechnology of Welding and Joining* **9** (2004) 525.
- [37] H. Mehrer; "Diffusion in Solid Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes", Springer (2007).

- [38] www.twi.co.uk [Technology Engineering], “Diffusion bonding - a guide to best practice” (acedido em 22 de Julho de 2010).
- [39] Y. Zhou; “Microjoining and Nanojoining” Woodhead publishing limited (2008).
- [40] www.refrac.com/images/furnaces/furn_model4236_lg.jpg (acedido em 22 de Julho de 2010).
- [41] Y. Nakao, K. Shinozaki, M. Hamada; *ISIJ International* **31** (1991) 1260.
- [42] P. Yan, E. R. Wallach; *Intermetallics* **1** (1993) 83.
- [43] S. P. Godfrey, P. L. Threadgill, M. Strangwood; *Journal de Physique IV*, Colloque C7 **3** (1993) 485.
- [44] W. Glatz, H. Clemens; *Intermetallics* **5** (1997) 415.
- [45] G. Çam, M. Koçak; *Journal of Materials Science* **34** (1999) 3345.
- [46] G. Çam, H. Clemens, R. Gerling, M. Koçak; *Intermetallics* **7** (1999) 1025.
- [47] G. Çam, G. Ipekoğlu, K.-H. Bohm, M. Koçak; *Journal of Material Science* **41** (2006) 5273.
- [48] D. Herrmann, F. Appel; *Metallurgical and Materials Transactions A* **40A** (2009) 1881.
- [49] M. Holmquist, V. Recina, J. Ockborn, B. Pettersson, E. Zumalde; *Scripta Materialia* **39** (1998) 1101.
- [50] M. Holmquist, V. Recina, B. Pettersson; *Acta Materialia* **47** (1999) 1791.
- [51] G. Çam, U. Özdemir, V. Ventzke, M. Koçak; *Journal of Materials Science* **43** (2008) 3491.
- [52] X.-F. Wang, M. Ma, X.-B. Liu, X.-Q. Wu, C.-G. Tan, R.-K Shi, J.-G. Lin; *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* **16** (2006) 1059.
- [53] B. Dogan, X. Zheng, K.-H Bohm; *Materials at High Temperatures* **23** (2006) 179.
- [54] P. He, J. C. Feng, B. G. Zhang, Y. Y. Qian; *Materials Characterization* **48** (2002) 401.
- [55] F. C. Campbell; “Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials”, Elsevier (2006).
- [56] G. Q. Wu, Z. Huang, C. Q. Chen, Z. J. Ruan, Y. Zhang; *Materials Science and Engineering A* **380** (2004) 402.
- [57] P. He, J. C. Feng, B. G. Zhang, Y. Y. Qian; *Materials Characterization* **50** (2003) 87.

- [58] A. Duckham, S. J. Spey, J. Wang, M. E. Reiss, T. P. Weihs, E. Besnoin, O. M. Knio; *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 2336.
- [59] U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir; *Journal of Applied Physics* **66** (1989) 5039.
- [60] H. X. Zhu, R. Abbaschian; *Journal of Materials Science* **38** (2003) 3861.
- [61] E. G. Colgan, M. Nastasi, J. W. Mayer; *Journal of Applied Physics* **58** (1985) 4125.
- [62] P. Bhattacharya, S. Bysakh, K. N. Ishihara, K. Chattopadhyay; *Scripta Materialia* **44** (2001) 1831.
- [63] K. Barmak, C. Michaelson, S. Vivekanand, F. Ma; *Philosophical Magazine A* **77** (1998) 167.
- [64] G. Lucadamo, K. Barmak, S. Hyun; *Thermochimica Acta* **348** (2000) 53.
- [65] A. S. Ramos, M. T. Vieira; *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 326.
- [66] M. A. Mat Yajid, R. C. Doole, T. Wagner, G. Möbus; *Journal of Physics: Conference Series* **126** (2008) 012064.
- [67] L. I. Duarte, A. S. Ramos, M. F. Vieira, F. Viana, M. T. Vieira, M. Koçak; *Intermetallics* **14** (2006) 1151.
- [68] A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ishchenko, G. K. Kharchenko, T. V. Melnichenko, A. N. Muraveynik; *Intermetallics* **16** (2008) 1043.
- [69] A. S. Ramos, M. T. Vieira, L. I. Duarte, M. F. Vieira, F. Viana, R. Calinas; *Intermetallics* **14** (2006) 1157.
- [70] J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S. J. Spey, M. E. Reiss, O. M. Knio, M. Powers, M. Whitener, T. P. Weihs; *Applied Physics Letters* **83** (2003) 3987.
- [71] J. Cao, J. C. Feng, Z. R. Li; *Journal of Alloys and Compounds* **466** (2008) 363.
- [72] D. M. Mattox; “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control”, NOYES Publications, USA (1998).
- [73] R. F. Bunshah; “Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications”. NOYES Publications, USA (1994).
- [74] R. Behrisch; “Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of single-Element Solids”, Springer (1981).
- [75] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi; “Sputtering of Compound Materials”, Springer (2004).

- [76] M. Ohring; “Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure”, Academic Press, USA (2002).
- [77] C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr., S. Wilson; “Encyclopedia of Materials Characterization”, Butterworth-Heinemann (1992).
- [78] D. B. Williams, C. B. Carter; “Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science”, Springer (2009).
- [79] D. Shindo, K. Hiraga; “High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science”, Springer (1998).
- [80] J. W. Edington; “Practical Electron Microscopy for Materials Science”, Van Nostrand Reinhold Co.(1976).
- [81] www.fabtech.org/images/uploads/Companies/Carl_Zeiss/zeiss_9_him_column_300.gif. (acedido a 22 de Julho de 2010).
- [82] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, J. H. Perepezko; “DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing”, NIST Special Publication 960-15 (2006).
- [83] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael; *MRS Bulletin* **32** (2007) 400.
- [84] J. R. Michael; *Microscopy and Microanalysis* **12** supp 2 (2006) 1248 CD.
- [85] R. Spolenak, L. Sauter, C. Eberl; *Scripta Materialia* **53** (2005) 1291.
- [86] S. Simões, F. Viana, A. S. Ramos, M. T. Vieira, M. F. Vieira; *Microscopy and Microanalysis* (2010)
- [87] S. Simões, F. Viana, A. S. Ramos, M. T. Vieira, M. F. Vieira; *Intermetallics* (2010) doi/10.1016/j.intermet.2010.10.021
- [88] A. J. Gavens, D. V. Heerden, A. B. Mann, M. E. Reis, T. P. Weihs; *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 1255.
- [89] S.-G. Lee, S.-P. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **286** (2005) 394.
- [90] J. Noro, A. S. Ramos, M. T. Vieira; *Intermetallics* **16** (2008) 1061.
- [91] A. S. Ramos, M. T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonka, S. Simões, M. F. Vieira; *Journal of Alloys and Compounds* **484** (2009) 335.
- [92] C. Michaelsen, G. Lucadamo, K. Barmak; *Journal of Applied Physics* **80** (1996) 6689.
- [93] K. Barmak, C. Michaelsen, G. Lucadamo; *Journal of Materials Research* **12** (1997) 133.
- [94] E. Ma, C. V. Thompson, L. A. Clevenger; *Journal of Applied Physics* **69** (1991) 2211.

- [95] M. H. da Silva Bassani, J. H. Perepezko, A. S. Edelstein, R. K. Everett; *Scripta Materialia* **37** (1997) 227.
- [96] A. S. Edelstein, R. K. Everett, G. R. Richardson, S. B. Qadri, J. C. Foley, J. H. Perepezko; *Materials Science and Engineering A* **195** (1995) 13.
- [97] J. S. Kim, T. Lagrange, B. W. Reed, M. L. Taheri, M. R. Armstrong, W. E. King, N. D. Browning, G. H. Campbell; *Science* **321** (2008) 1472.
- [98] J. C. Trenkle, J. Wang, T. P. Weihs, T. C. Hufnagel; *Applied Physics Letters* **87** (2005) 153108-1.
- [99] X. Qiu, J. H. Graeter, L. Kecskes, J. Wang; Materials Research Society Symposium Proceedings 977 (2007).
- [100] P. Villars; “Handbook of ternary alloy phase diagrams”, ASM International (1994).
- [101] ASM Handbook; “Alloy Phase Diagram” Vol. 3, American Society for Metals (1986).
- [102] Z. Guoge, R. S. Chandel, S. H. Pheow, H. H. Hoon; *Materials and Manufacturing Processes* **21** (2006) 453.
- [103] A. S. Ramos, M. T. Vieira, S. Simões, F. Viana, M. F. Vieira; *Advanced Materials Research* **59** (2009) 225.
- [104] A. S. Ramos, M. T. Vieira, S. Simões, F. Viana, M. F. Vieira; *Defect and Diffusion Forum Vols* **297-301** (2010) 972.