



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA ESPACIAIS**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS E SENSORES**

**EXAME DE PROPOSTA DE TESE**

**EFEITO DO RECOBRIMENTO  
CERÂMICO E DA ATMOSFERA DE  
ENSAIO NA FLUÊNCIA DE LIGA  
REFRATÁRIA**

**Aluna: Danieli Aparecida Pereira Reis**

**Bolsista FAPESP – Processo nº 02/04736-7**

**Orientadores: Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva  
Profa. Dra. Maria do Carmo de A. Nono**

**INPE  
São José dos Campos**

**2003**

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>01</b>
<b>1. INTRODUÇÃO / JUSTIFICATIVAS.....</b>	<b>02</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>02</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>03</b>
3.1 Aspectos Gerais sobre Titânio e suas Ligas.....	03
3.1.1 Classificação das Ligas de Titânio.....	05
3.2 Recobrimentos Resistentes à Oxidação.....	06
3.3 Recobrimentos de Barreira Térmica (TBCs).....	06
3.4 Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons (EB-PVD).....	07
3.5 Fluência.....	08
3.5.1 Mecanismos Responsáveis pela Deformação por Fluência.....	10
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>10</b>
4.1 Preparação dos Corpos de Prova.....	10
4.2 Ensaio de Tração à Quente.....	12
4.3 Execução dos Ensaio de Fluência.....	13
4.4 Caracterização Microestrutural.....	16
4.5 Fluxograma de atividades a serem realizadas.....	17
4.6 Resultados Esperados.....	18
4.7 Resultados Obtidos.....	18
4.7.1 Projeto e Construção de Forno de Fluência em Atmosfera de Nitrogênio.....	18
4.7.1.1 Tampa Refratária.....	18
4.7.1.2 Fole de Vedação.....	19
4.7.2 Ensaio de Fluência em Atmosfera de Nitrogênio.....	23
4.7.3 Conclusões.....	26
<b>5. INFORMAÇÕES PARA ANÁLISE DE VIABILIDADE DE EXECUÇÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>6. INFORMAÇÕES ADICIONAIS.....</b>	<b>26</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>27</b>
<b>8. CRONOGRAMA FÍSICO PARA A EXECUÇÃO DO PROJETO.....</b>	<b>30</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>31</b>

## LISTA DE FIGURAS

3.1 – Pseudo diagrama de fases binário do titânio .....	05
3.2 - Representação esquemática de uma turbina a gás.....	09
4.1 - Configuração do corpo de prova (dimensões em mm).....	11
4.2 – Forno de fusão por feixe eletrônico do AMR/IAE/CTA.....	12
4.3 – Representação esquemática do forno de fluência do AMR/IAE/CTA.....	13
4.4 - Sistema em operação durante um ensaio ao ar.....	14
4.5 – Sistema que será utilizado nas medidas de alongamento e controle da temperatura. ....	15
4.6 – Monitor de vídeo no momento da execução de um teste de fluência.....	15
4.7 – Representação esquemática do forno de fluência com a tampa refratária do AMR/IAE/CTA.....	19
4.8 – a) Representação esquemática do forno de fluência com fole de vedação para ensaios em atmosfera de nitrogênio.b) Ampliação do sistema de vedação do forno de fluência. ....	20
4.9 – Forno de fluência com fole de vedação para ensaio com atmosfera de nitrogênio.....	21
4.10 – Ventoinhas utilizadas para a refrigeração dos foles de vedação (a), chapa de aço-inox para efetivar a refrigeração na parte superior do forno (b), sistema de Y para a troca de gás sem interrupção (c) e borbulhador com mangueira de saída de gás para fora do laboratório (d)..	22
4.11 – Extensômetro com varetas de maior comprimento, comparado com o extensômetro anteriormente utilizado.....	23
4.12 – Corpo de prova após ruptura em ensaio a 600°C e 250MPa.....	23
4.13 – Curva deformação x tempo a 600°C e 250 MPa.....	24
4.14 – Corpo de prova após ruptura em ensaio a 600°C e 250MPa.....	24
4.15 – Curva deformação x tempo a 600°C e 250 MPa.....	25
4.16 – Curva deformação x tempo a 600°C e 319 MPa.....	25

## RESUMO

Nesta proposta de plano de trabalho de doutorado, pretende-se dar continuidade às pesquisas já iniciadas nos estudos da liga Ti-6Al-4V<sup>[1]</sup>. Tais estudos foram efetuados apenas com a liga não recoberta, sob condições de fluência realizada ao ar.

O objetivo deste projeto é a avaliação do efeito de recobrimento cerâmico e da atmosfera de ensaio na fluência de liga refratária. A liga selecionada (Ti-6Al-4V) será submetida a ensaios de fluência em atmosfera controlada de nitrogênio, em temperaturas de 500°C e 600°C, na modalidade de carga constante, na faixa de 312 a 520 MPa para a temperatura de 500°C e na faixa de 125 a 319 MPa para a temperatura de 600°C. Outras amostras da liga serão recobertas com NiCrAlY + ZrO<sub>2</sub> através da deposição física de vapores por feixe de elétrons. O recobrimento supracitado, além de atuar como barreira térmica, terá o objetivo de reduzir a oxidação sob condições de ensaio. A liga Ti-6Al-4V recoberta será analisada sob condições de fluência ao ar, em temperaturas de 500°C e 600°C e mesmas condições de carga utilizadas nos ensaios de fluência realizados sob atmosfera de nitrogênio da liga não recoberta. Estudos completos de recobrimento cerâmico e da atmosfera de ensaio na fluência da liga refratária Ti-6Al-4V são escassos na literatura.

Serão obtidos para todos os casos, conjuntos de curvas e parâmetros experimentais relativos a regiões primária, secundária e terciária como função das tensões e temperaturas aplicadas. A ductilidade, taxa de fluência estacionária e tempo de vida serão avaliados quanto aos efeitos da atmosfera de ensaio e do recobrimento, podendo-se desta forma, estabelecer uma análise comparativa com os resultados obtidos ao ar e sem recobrimento da mesma liga, em estudos anteriores<sup>[1]</sup>.

A caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, serão ferramentas valiosas na avaliação das possíveis modificações microestruturais induzidas pelo fenômeno da fluência.

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O comportamento de metais e ligas durante deformação em altas temperaturas é complexo e muda com parâmetros de processamento, tais como tensão, taxa de deformação e temperatura. A deformação em alta temperatura está associada com uma transformação de fase, a qual afeta a microestrutura e as propriedades do material. É importante entender os mecanismos de deformação em alta temperatura e a relação entre as variáveis do processamento, microestrutura e propriedades. Pesquisas extensivas nestas relações têm sido feitas em metais cúbicos de face centrada (CFC) e cúbicos de corpo centrado<sup>[2-4]</sup>. Entretanto, a resposta da alta taxa de deformação e alta temperatura de metais hexagonais compactos, particularmente ligas, permanece investigada de forma incipiente.

A liga Ti-6Al-4V é a mais importante das ligas de titânio usadas em engenharia, combinando propriedades atrativas com trabalhabilidade. É a mais recente liga a ser fabricada em formas complexas. Tem sido muito utilizada na indústria aeronáutica e aeroespacial, particularmente para aplicações que requerem resistência em alta temperatura<sup>[3]</sup>. Com o propósito de se projetar novas ligas de titânio com melhores propriedades, e para otimizar as condições de processamento de forjamento à quente em alta velocidade da liga Ti-6Al-4V, é necessário entender o seu comportamento em deformação, sob temperaturas elevadas<sup>[5]</sup>.

A afinidade do titânio por oxigênio é um dos principais fatores que limitam a aplicação de suas ligas como materiais estruturais em altas temperaturas. A oxidação resulta na perda de material pelo crescimento na camada de óxido e endurecimento da liga pela dissolução de oxigênio<sup>[6]</sup>. Apesar dos notáveis avanços no desenvolvimento de ligas de titânio com alta resistência à tração, ductibilidade e resistência à fluência em altas temperaturas, problemas com oxidação limitam o uso dessas ligas em temperaturas superiores a 600°C<sup>[7]</sup>. Revestimentos de proteção que servem como barreiras à ação de oxigênio seriam, a princípio, passíveis de serem usados em ligas de titânio por longo tempo em altas temperaturas. Todavia, problemas de aderência durante o ciclo térmico e a difusão dos elementos do recobrimento no substrato são as atuais dificuldades encontradas na pesquisa destes materiais<sup>[7]</sup>.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de recobrimento cerâmico e da atmosfera de ensaio na fluência da liga refratária Ti-6Al-4V. Estudos completos de recobrimento cerâmico e atmosfera de ensaio na fluência desta liga são escassos na literatura.

Este trabalho será desenvolvido de forma conjunta entre a Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) e o Departamento de Engenharia de Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que dispõem de infra-estrutura para o desenvolvimento do mesmo com qualidade e dentro do prazo previsto. Esta proposta vem de encontro com os objetivos destas Instituições, ou seja, explorar a ciência e tecnologia da produção de recobrimento de alto desempenho e estudos de atmosfera, visando aumentar a vida-útil da liga Ti-6Al-4V como componente de turbinas.

## 2. OBJETIVOS

Analisar a liga Ti-6Al-4V não recoberta, sob condições de fluência em atmosfera controlada de nitrogênio, na modalidade de carga constante, na faixa de 312 a 520 MPa para a temperatura de 500°C e na faixa de 125 a 319 MPa para a temperatura de 600°C.

Analisar a liga Ti-6Al-4V recoberta com NiCrAlY + ZrO<sub>2</sub> sob condições de fluência ao ar, sob temperaturas de 500°C e 600°C e mesmas condições de carga utilizadas nos ensaios de fluência realizados sob atmosfera de nitrogênio da liga não recoberta.

Caracterizar microestruturalmente a liga Ti-6Al-4V recoberta e não-recoberta via microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

- Compreender os mecanismos de fluência da liga sob as condições de temperatura, carga e recobrimento utilizadas.
- Estabelecer uma análise comparativa com os resultados obtidos ao ar e sem recobrimento da liga em estudos anteriores<sup>[1]</sup>.
- Formar recursos humanos para a pesquisa e ensino.
- Produzir artigos científicos, objetivando ampliação da divulgação do conhecimento.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aspectos Gerais sobre Titânio e suas Ligas

O titânio foi descoberto em 1790 quando o geólogo Reverendo William Gregor, identificou o elemento na Inglaterra. Ele sugeriu que a nova substância metálica fosse chamada de “Manacannite”. Depois de cinco anos, um eminente químico alemão, Martin Heinrich Klaproth, reconheceu um dióxido do mesmo metal no minério de rutilo ( $TiO_2$ ) e chamou-o de “Titânio”, que deriva de “Titans”, nome de um deus da mitologia Grega de enorme resistência. Em 1910 um químico americano, M.A. Hunter, finalmente conseguiu extrair o metal titânio do minério e marcou o aniversário da indústria do titânio<sup>[8]</sup>.

O titânio é o quarto metal estrutural mais abundante na crosta terrestre e é o nono metal industrial. É um metal leve composto 60% de ferro, altamente resistente à oxidação; é biocompatível, devido a ser não alergênico. Apresenta-se muito resistente ao calor, com temperatura de fusão superior a 1668°C. Titânio é um metal estrutural com uma combinação atraente de propriedades, visualmente semelhante ao alumínio e ao aço inoxidável. Em temperatura ambiente o titânio apresenta-se com estrutura HC (fase  $\alpha$ ), que se transforma em CCC (fase  $\beta$ ) a 883°C. A adição de elementos de liga visa basicamente a estabilização de uma ou outra fase. A manipulação microestrutural das ligas de titânio através de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  a partir de  $\beta$ , ao se resfriar o material. A transformação martensítica também é possível quando a fase  $\beta$  é resfriada rapidamente. Dois tipos de martensita podem ser formados:  $\alpha'$  (HC) e  $\alpha''$  (ortorrômbica)<sup>[8]</sup>.

Embora sua condutividade térmica seja similar a do aço-inoxidável, seu peso é quase a metade<sup>[8]</sup>. A alta resistência e baixa densidade do titânio e suas ligas têm dado uma garantia positiva para aplicações do metal em motores e estruturas aeronáuticas. Ligas de titânio capazes de operar em temperaturas que variam de 0 a 600°C são usadas em motores para discos, palhetas, e outras partes de turbinas até o último estágio do compressor. Ligas com resistência superior a 1200 MPa são usadas em uma grande variedade de aplicações estruturais. Atualmente o titânio compõe próximo de 10% do peso de uma aeronave, como o Boeing 777<sup>[8]</sup>.

O titânio e suas ligas oferecem disponibilidade em todas as formas; custos comparáveis com outros materiais de alta performance; pronta soldabilidade e usinabilidade; economia no peso (resistência similar a do aço, mas com a metade do peso); propriedades criogênicas favoráveis; biocompatibilidade e não toxicidade. Titânio e suas ligas comprovam ser tecnicamente superiores e com boa relação custo/benefício para uma grande variedade de aplicações aeroespaciais, industriais, marítimas e comerciais. Sua superior relação resistência/peso e resistência à corrosão originaram uma variedade de aplicações que fazem do titânio um dos materiais mais adequados ao emprego estrutural, especialmente em situações em que a redução de peso de um componente é um fator crítico. Essa superior resistência à corrosão do titânio se dá através do fenômeno da passivação. Este fenômeno é caracterizado por uma perda de reatividade do metal ou liga, devido à formação de filmes superficiais sobre suas superfícies, geralmente óxidos. Os filmes de óxidos são protetores, estáveis, contínuos e muito aderentes, têm espessura de alguns nanômetros ( $10^{-9}m$ ) e se formam sobre metais como Fe, Ni, Cr, Ti, Nb,

Ta e suas ligas<sup>[9]</sup>. Pelo fato do titânio por si só ser muito reativo e possuir uma grande afinidade pelo oxigênio, o filme de óxido formado na sua superfície ocorre de maneira rápida e espontânea quando exposto ao ar e/ou umidade. A natureza, composição e espessura dos óxidos formados nas ligas de titânio vão depender das condições do meio. Em meio aquoso o óxido é composto de  $TiO_2$ , mas pode ser composto de misturas com outros óxidos de titânio como  $Ti_2O_3$  e  $TiO$ . O filme de óxido natural formado tem uma espessura menor que 10 nm, e possui boa resistência química. Este óxido também constitui uma barreira efetiva contra íons  $H^+$ <sup>[10]</sup>.

O titânio encontra a sua maior aplicação na indústria aeronáutica. Na maior parte dos casos é utilizado na forma de ligas com outros metais como o alumínio, ferro, cromo, molibdênio e vanádio. Estas aplicações consomem 90% da produção total de titânio. O restante destina-se à construção de equipamentos para a indústria química (bombas, permutadores de calor, etc.)<sup>[8]</sup>. Outra propriedade notável do titânio é a sua biocompatibilidade. Implantes dentários (substituindo a raiz do dente) hoje são possíveis graças ao titânio. Possui também excelentes propriedades criogênicas mantendo ou até aumentando sua resistência mecânica a temperaturas abaixo de zero °C<sup>[8]</sup>.

Materiais com comportamento adequado em temperaturas elevadas e ambientes agressivos, tornaram-se uma necessidade científica, tecnológica e economicamente viável nos dias de hoje. Estudos têm sido realizados independente de objetivos comerciais para o aprimoramento na obtenção de novas ligas e, principalmente, para a reavaliação de ligas comerciais já existentes, por meio da aquisição de dados em condições de maior severidade. Uma parcela substancial dessas atividades está direcionada para as ligas convencionais de titânio, cujos critérios de seleção, especificamente para componentes aeronáuticos, envolvem além da relação custo/benefício e a eficiência estrutural, materiais leves e com grande capacidade de se adaptarem aos meios básicos de fabricação<sup>[11]</sup>.

As ligas à base de titânio para aplicações estruturais são geralmente compostas pela combinação das fases  $\alpha$  (HC) e  $\beta$  (CCC), por apresentarem melhor adaptação e conduzirem a uma condição de maior efetividade no controle dos processos de conformação. Estas características estão intimamente relacionadas às propriedades mecânicas, por serem muito sensíveis à microestrutura e fortemente dependentes da textura cristalográfica da fase hexagonal e das rotas de processamento utilizadas na produção de elementos estruturais<sup>[11]</sup>.

Na relação entre os processos de fabricação e as ligas de titânio, observa-se que na grande maioria dos casos, esta interação envolve altas temperaturas e elevadas taxas de deformação, permitindo que fenômenos como a superplasticidade e principalmente a constituição de diferentes mecanismos de deformação possam conduzir a eventuais falhas durante o processamento. Desta maneira, estudos com o objetivo de aumentar a eficiência de turbinas à gás, procuram otimizar as técnicas de forjamento e tratamentos térmicos utilizando-se principalmente das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10V-2Fe-3Al na produção de componentes. Estas necessidades de otimização e a redução dos custos envolvidos na produção e utilização de componentes aeronáuticos podem, eventualmente, serem obtidas com base em um conjunto de testes que envolvam diferentes condições microestruturais sob carregamentos estático e dinâmico. Nesse contexto, os ensaios de fluência são considerados como um dos mais efetivos indicadores do desempenho de materiais submetidos a condições de serviço prolongados em temperaturas elevadas, contribuindo com uma completa descrição do comportamento macroscópico e das possíveis alterações microestruturais. Esta relação de dependência do fenômeno, com os aspectos metalúrgicos e as condições de carregamento, constituem um quadro de caráter fundamental no aprimoramento de técnicas consistentes de produção e para o desenvolvimento de equações constitutivas utilizadas na previsão de vida<sup>[11]</sup>.

### 3.1.1. Classificação das Ligas de Titânio

De acordo com a adição de elementos de liga, as ligas de titânio podem ser separadas em cinco categorias:

- a) somente  $\alpha$  (HC)
- b) near  $\alpha$
- c) somente  $\beta$
- d) near  $\beta$
- e)  $\alpha + \beta$

Esses elementos de liga são chamados de estabilizadores, os elementos alfa-gênicos; isto é; os elementos que favorecem a fase  $\alpha$  são os metais do grupo IIIA e IVA, elementos intersticiais ou não metais. Já os elementos que favorecem a fase  $\beta$  são os metais de transição do grupo IV<sup>[12]</sup>.

As ligas Ti- $\beta$  são aquelas cujo teor de estabilizadores  $\beta$  faz com que a temperatura de início da martensita seja inferior à temperatura ambiente, ou seja, o material retém 100% da fase  $\beta$  após a têmpera. Se este ainda estiver no campo  $\alpha + \beta$ , a fase  $\beta$  será metaestável, precipitando uma segunda fase ( usualmente  $\alpha$  ) com o envelhecimento e aumentando a resistência mecânica<sup>[13,14]</sup>. Estas ligas constituem um dos grupos mais promissores de ligas de titânio em termos de processamento, propriedades e aplicações potenciais, apresentando os mais altos níveis de resistência mecânica, à fadiga e aos ambientes agressivos<sup>[13,14]</sup>. Apesar de suas vantagens, as ligas Ti- $\beta$  ainda são de uso restrito, devido em parte aos custos mais altos (quando comparadas às ligas  $\alpha + \beta$ ) e rotas de processamento complexas. O baixo módulo de elasticidade, embora seja um dos fatores limitantes ao seu uso estrutural, torna estas ligas ideais ao emprego em implantes ortopédicos.

Além disso, as ligas Ti- $\beta$  constituem um dos grupos mais promissores de ligas de Ti em termos de processamento, propriedades e aplicações potenciais, apresentando os mais altos níveis de resistência mecânica, à fadiga e aos ambientes agressivos; mas não são indicadas para baixas temperaturas por apresentarem transformação dúctil-frágil.

As ligas  $\alpha$  e near  $\alpha$  são resistentes à corrosão. As ligas  $\beta$ , near  $\beta$  e  $\alpha + \beta$  são estruturais. A Figura 3.1 mostra um pseudo diagrama de fases binário do titânio e estabilizante  $\beta$ .

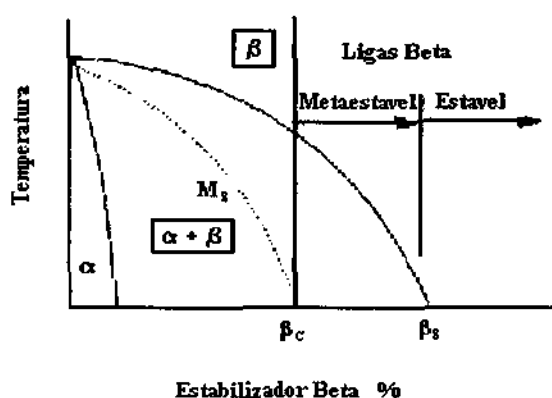


Figura 3.1 Pseudo diagrama de fases binário do titânio<sup>[13]</sup>.

A combinação de propriedades mecânicas e físicas das ligas de titânio a torna atraente ao emprego principalmente nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, naval e na emergente aplicação em implantes ortopédicos. Os tratamentos térmicos também vão causar variações na microestrutura dessas ligas e conseqüentemente alterar significativamente suas propriedades;



melhorando as condições de fadiga, fluência, tenacidade à fratura e resistência do metal à propagação de trincas.

Um dos principais problemas associados à produção de ligas de titânio forjadas está relacionado com a estreita faixa de temperatura em que é viável o forjamento. No caso das ligas  $\alpha$ , essa temperatura é alta no campo  $\alpha + \beta$  ao contrário do que ocorre no campo  $\beta$  para prevenir a produção de um tamanho de grão excessivo e isto normalmente resulta em propriedades de tração mais uniformes, tornando assim essa liga mais resistente. Já no caso das ligas  $\beta$ , uma temperatura de forjamento superior é limitada pela resposta ao tratamento térmico subsequente<sup>[12]</sup>.

### 3.2. Recobrimentos Resistentes à Oxidação

A literatura disponível em revestimentos resistentes à oxidação de titânio e suas ligas é muito escassa. A cimentação tem sido uma das técnicas mais utilizadas para depositar finas camadas de aluminetos<sup>[15,16]</sup> e silicetos<sup>[17]</sup>, que apresentam como desvantagem uma grande fragilidade. Recobrimentos à base de alumina<sup>[18]</sup> e de carbeto de silício<sup>[19]</sup> têm sido aplicados por aspersão térmica por plasma (*Plasma-Spraying*), mas dados de oxidação em alta temperatura não têm sido reportados. Siliceto de titânio tem sido depositado por deposição de vapor químico<sup>[20]</sup> com pequena melhoria na resistência à oxidação a 700-1000°C, sobre o titânio puro como substrato. Resultados encorajadores têm também sido documentados para finas camadas de metais nobres depositados por implantação de íons, mas a delaminação dos referidos recobrimentos foi observada após apenas 100 h. de aquecimento ao ar em 870°C<sup>[21-23]</sup>.

Para fornecer proteção contra oxidação, um recobrimento deve formar um filme de proteção de um óxido através do qual a permeabilidade do oxigênio seja baixa. Os constituintes do recobrimento não devem se dissolver, difundir, ou reagir com a liga do substrato durante a exposição à oxidação. Além disso, devem se manter aderentes e livres de fratura sob condições de ciclo térmico, o que requer que o coeficiente de expansão térmica do recobrimento seja preferivelmente similar ao da liga do substrato. Deste modo, recobrimentos de aluminetos, embora resistentes à oxidação, tendem a romper imediatamente sob ciclo térmico, na liga titânio alfa, devido a um coeficiente de expansão inadequado (a 227°C, para TiAl  $\alpha = 14.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; para Ti-6Al-4V  $\alpha = 10.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>[24]</sup>). Recobrimentos do tipo MCr e MCrAlY (M=Ni, Co e/ou Fe, Cr, Al, Y e elementos ativos como Si, Ti e Re) promovem, respectivamente, uma proteção a oxidação pela formação de filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e são amplamente utilizados em ligas refratárias<sup>[25]</sup>.

### 3.3. Recobrimentos de Barreira Térmica (TBCs)

Recobrimentos de barreira térmica (Thermal Barrier Coatings - TBCs) são normalmente utilizados em turbinas de alta pressão para aumento do tempo de vida das palhetas e para aumento da eficiência de turbinas a gás<sup>[26]</sup>. Eles tipicamente correspondem a um recobrimento cerâmico que reduz a temperatura do metal base e ameniza os picos de temperatura durante o estágio transiente de operação da turbina. As vantagens das cerâmicas e metais são combinadas, quando se utilizam os TBCs. Sua condutividade térmica extremamente baixa e boa estabilidade de fase fazem com que o óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio seja o revestimento de maior sucesso quando combinado com uma camada metálica intermediária. Esta camada intermediária age como um revestimento de ligação e proteção contra oxidação e corrosão. A liga da camada intermediária normalmente é constituída de M=Ni, Co e/ou Fe, Cr, Al, Y e

elementos ativos como Si, Ti e Re. Ambas as camadas podem ser aplicadas por aspersão térmica por plasma e/ou por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD)<sup>[26]</sup>.

A aplicação de TBCs em turbinas a gás permite aumentar sua vida útil, assim como a temperatura de trabalho, o que representa um aumento da eficiência e redução de poluição ambiental<sup>[27]</sup>. A aplicação de tais revestimentos em turbinas representa uma economia de combustível da ordem de 1 a 2%, o que para algumas companhias que utilizam tais equipamentos, representa uma economia de US\$ 10 milhões por ano<sup>[28]</sup>.

### 3.4. Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons (EB-PVD)

O processo de deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD) possui vantagens sobre recobrimentos por aspersão térmica por plasma (*Plasma Spraying*)<sup>[29,30]</sup>. Uma das mais favoráveis características de um TBC EB-PVD é sua microestrutura colunar tolerante à deformação. Estes recobrimentos também retêm uma superfície lisa aerodinamicamente favorável<sup>[31]</sup>.

A deposição durante o processo EB-PVD proporciona a formação de uma estrutura colunar. A ligação entre os contornos de grão das colunas individuais é fraca mas promove uma boa tolerância às cargas aplicadas, em se tratando de um material cerâmico. Em contraste, durante a aspersão térmica por plasma, a fusão, aceleração e o impacto de partículas com o substrato resultam numa estrutura lamelar, podendo incorporar de 10 a 15% de porosidade. Além disso, microtrincas na cerâmica ocorrem durante o processo<sup>[32]</sup>. Estes fatores agem no sentido de reduzir o módulo de elasticidade da cerâmica, o que minimiza as tensões de trabalho, mas faz com que o revestimento seja mais susceptível a danos causados por impacto de partículas<sup>[33]</sup>.

A vida útil de componentes revestidos por EB-PVD pode ser até 10 vezes maior que componentes revestidos por aspersão térmica por plasma, pois a microestrutura colunar formada apresenta maior resistência às tensões de trabalho<sup>[33,34]</sup>.

O processo EB-PVD é de mais alto custo, mas apresenta uma série de vantagens sobre a aspersão térmica por plasma, tais como alta resistência à abrasão, geração de camadas espessas e uniformes, baixa rugosidade da superfície do recobrimento de barreira térmica e estrutura de crescimento da camada que garante uma longa vida sob ciclos térmicos de alta intensidade<sup>[35]</sup>.

O processo de obtenção de revestimentos por evaporação é bastante simples e largamente utilizado. É fundamental um ambiente de vácuo e calor necessário à evaporação do material. O material evaporado é, então, condensado em um substrato mantido a uma temperatura conveniente. Quando a evaporação é feita em vácuo, a temperatura de processamento é sensivelmente reduzida. Com isso a formação de óxidos e a incorporação de impurezas no revestimento são minimizadas. O baixo nível de pressão garante uma trajetória retilínea da maioria dos átomos de vapor emitidos entre o substrato e a fonte de material evaporado. Normalmente, os filmes são depositados a uma pressão no interior da câmara da ordem de 13 mPa ( $10^{-5}$  torr), ou no caso de aplicações especiais, a pressões de até  $13 \times 10^{-7}$  Pa ( $10^{-9}$  torr)<sup>[35]</sup>.

Existem diversos métodos de evaporação, como por exemplo por resistência elétrica, por arco elétrico, por radio frequência, por laser e por feixe eletrônico. Os métodos mais simples apresentam inconvenientes como a reação do material com a coquilha de suporte e baixas taxas de evaporação. No método por feixe eletrônico (EB), os elétrons são acelerados através de um campo de 5 a 10 kV e focados na superfície do material a ser evaporado. Os elétrons perdem sua energia rapidamente quando atingem a superfície, sendo que esta se funde rapidamente e evapora. Pelo fato de apenas a superfície ser evaporada, o material em contato com a coquilha se mantém sólido, diminuindo as possibilidades de contaminação e permitindo a utilização de coquilhas refrigeradas a água, úteis para a evaporação de materiais reativos e refratários<sup>[35]</sup>.

Com a utilização de evaporadores por feixe eletrônico é possível o desenvolvimento de revestimentos como forma de barreira térmica (TBC) para emprego em máquinas térmicas de

alta performance, como por exemplo, bocais de motores de foguetes, palhetas e discos de turbinas de aeronaves e demais componentes metálicos em contato com gases quentes<sup>[36]</sup>.

### 3.5. Fluência

Fluência é a deformação lenta e contínua de um sólido com o tempo. Em geral, fluência é uma função complexa de tensões, tempo, temperatura, tamanho e forma dos grãos, microestrutura, fração volumétrica e viscosidade da fase vítrea dos contornos de grãos e mobilidade das discordâncias<sup>[36]</sup>.

O comportamento dos metais em alta temperatura está intimamente relacionado com a presença de imperfeições cristalinas, devido à maior mobilidade atômica, e conseqüentemente aos processos que envolvem o fenômeno da difusão. Temperaturas elevadas aumentam a capacidade de movimentação de discordâncias e podem ativar outros mecanismos responsáveis pelo processo de deformação, como a possibilidade de operação de novos sistemas de deslizamento e a deformação localizada ao longo dos contornos granulares. As condições ambientais, a exemplo dos meios agressivos, exercem uma forte influência na grande maioria das ligas, principalmente quando conjugadas com processos que envolvem a instabilidade metalúrgica, conduzindo um componente estrutural a uma possível falha de forma prematura<sup>[1]</sup>.

Tipicamente, a fluência de um sólido é calculada pela medição da taxa de deformação como função da carga ou tensão aplicada. É aplicada uma carga estática sobre uma amostra em temperaturas elevadas, medindo-se a deformação como função do tempo. A deformação resultante é plotada versus tempo, onde três regiões são tipicamente observadas. Na primeira região existe uma resposta quase instantânea, seguida de uma diminuição da taxa de deformação com o tempo. A segunda região é onde a deformação aumenta linearmente com o tempo. Esta região é chamada de estado estacionário ou estágio de fluência secundária e do ponto de vista prático, é a mais importante. Já a terceira região é chamada de estágio de fluência terciária, onde a taxa de deformação aumenta rapidamente com o tempo, até a ocorrência da falha catastrófica. O aumento da temperatura e/ou tensão resulta no aumento da deformação instantânea e nas taxas de fluência no estado estacionário, e uma diminuição no tempo para falha<sup>[36]</sup>.

A importância técnica do fenômeno de fratura por fluência tornou-se evidente a partir da metade do século, sendo reconhecida como um dos maiores problemas da área industrial, devido ao crescente nível de exigência das condições de operação empregadas em usinas de geração de energia, instalações químicas e em componentes estruturais desenvolvidos junto às indústrias aeroespaciais<sup>[37]</sup>. Desta maneira, os estudos dos materiais usados nestes componentes exigem, cada vez mais sofisticadas tecnológicas, aprimoramentos nos ensaios experimentais (destrutivos e não destrutivos), e uma constante busca de uma vasta base de dados. Tais bases, associadas a métodos matemáticos e computacionais, podem conduzir a um melhor entendimento de todos os fenômenos estruturais que podem ocorrer nos materiais, quando, por exemplo, submetidos a tensões em regimes de temperaturas elevadas<sup>[1]</sup>.

Em condições reais de serviço, os componentes de uma forma geral operam em regime complexo de tensão e temperatura, podendo atingir condições de carga e temperatura variáveis, sendo projetados para tempos de serviços da ordem de 10.000 a 250.000 horas. Entretanto, ao nível laboratorial, os ensaios de fluência são realizados por períodos mais curtos de tempo, surgindo portanto a necessidade de técnicas de extrapolação dos resultados obtidos para situações reais de trabalho<sup>[2,3]</sup>.

No caso específico dos metais, a complexidade metalúrgica de muitas ligas comerciais exige um conhecimento exato dos micromecanismos que controlam o processo de fluência, tanto para a elaboração de equações constitutivas, quanto para as técnicas de extrapolação atualmente utilizadas<sup>[38]</sup>.

Os métodos mais comuns de avaliação de comportamento de um sólido cristalino em alta temperatura envolvem geralmente, procedimentos gráficos e analíticos, através de análises estatísticas ou pela elaboração de equações empíricas simples que relacionam a deformação ou a taxa de fluência à tensão e temperatura constante. Através destes procedimentos e pela forma como os dados geralmente são apresentados, é comum a perda de uma gama de informações sobre o fenômeno, resumindo-se aos valores de taxa mínima, tempo de ruptura e deformação correspondente à fratura final. Isto de forma preponderante, resulta na perda de informações relativas às regiões primária e terciária, as quais dominam o comportamento em muitas ligas metálicas em engenharia<sup>[39]</sup>.

Em muitos projetos, a taxa mínima é encarada como o parâmetro mais representativo do comportamento. Entretanto, quando determinado percentual de deformação torna-se um fator que limita a vida em determinadas condições, a fluência primária normalmente negligenciada, passa a exercer um papel fundamental. Da mesma forma, no caso de parâmetros como a deformação ou o tempo correspondentes à fratura sejam fortes limitantes da vida, o estágio terciário, que prevalece em muitas ligas de aplicação em engenharia, deve ser considerado devido a sua relevante importância<sup>[40]</sup>.

Os critérios de seleção, especificamente para componentes estruturais aeronáuticos, envolvem a relação custo/benefício e a eficiência estrutural, as quais requerem estruturas mais leves, geralmente abrangendo um grupo de ligas à base de titânio, alumínio e magnésio<sup>[1]</sup>.

A indústria aeroespacial absorve 75% da produção mundial de titânio, sendo a liga Ti-6Al-4V uma das mais versáteis. Uma das características que mais tem contribuído para o crescimento do uso do titânio e suas ligas para fins estruturais é o seu alto ponto de fusão. Sua utilização concentra-se em temperaturas atingidas por componentes aeroespaciais em serviço, onde as resistências à fluência, à fadiga e à degradação são consideradas essenciais para suas aplicações em altas temperaturas<sup>[41]</sup>. Desta maneira, em aplicações convencionais e condições em que as ligas à base de alumínio e ligas à base de magnésio não sejam satisfatórias, as ligas de titânio normalmente são empregadas, apresentando uma performance competitiva com as ligas à base de níquel<sup>[42]</sup>.

Existem muitos exemplos práticos onde diversos materiais são usados para trabalhar sob carregamento por longos períodos de tempo em altas temperaturas. Podemos considerar as palhetas da turbina em uma aeronave, mostrada na Figura 3.2.

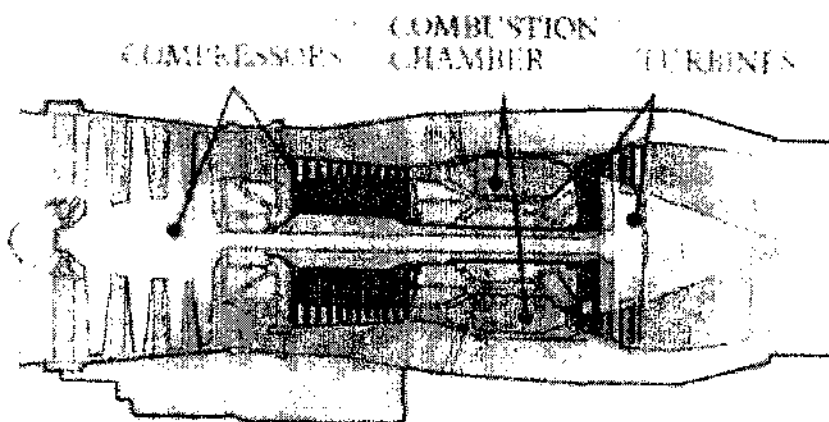


Figura 3.2 Representação esquemática de uma turbina a gás<sup>[43]</sup>.

### 3.5.1. Mecanismos Responsáveis pela Deformação por Fluência

De uma forma geral, os mecanismos que possuem maior aceitação para a explicação do processo de deformação por fluência envolvem os seguintes aspectos:

- Transporte de átomos por difusão
- Escalagem e deslizamento de discordâncias
- Deslizamento de contorno de grão

Apresentaremos a seguir a metodologia empregada e alguns resultados experimentais já obtidos no presente trabalho de doutorado.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Preparação dos Corpos de Prova

Para a realização deste trabalho, será utilizada a liga Ti-6Al-4V na forma de barras cilíndricas. Os corpos de prova serão confeccionados a partir de barras cilíndricas da liga Ti-6Al-4V com 1m de comprimento e 1,27cm de diâmetro, adquiridas junto à Empresa Multialloy Eng. Mat. Ltda, na condição forjada e recozida, a 190°C durante 6 horas e resfriada ao ar. A configuração microestrutural resultante dos tratamentos térmicos e mecânicos corresponde à condição de maior aplicação na indústria aeronáutica<sup>[1]</sup>, empregada geralmente onde se fazem necessárias boa resistência e estabilidade em altas temperaturas, acompanhadas de boa conformabilidade e usinabilidade<sup>[1]</sup>.

A caracterização quanto à composição química dos principais elementos (percentual em peso), atende aos requisitos da norma ASTM B265-89<sup>[44]</sup>. Os resultados obtidos (% peso) na análise via espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, em um equipamento ARL modelo 3410 foram:

Ti = 89,16 %

Al = 6,61%

V = 4,23%

A liga já se encontra disponível na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA). A Figura 4.1 apresenta a forma e as dimensões dos corpos de prova que serão utilizados nos testes de fluência. Os corpos de prova serão confeccionados pela Fautec Ferramentaria Automação e Usinagem Ltda, de acordo com as especificações, sistemas de garras e extensômetros disponíveis.

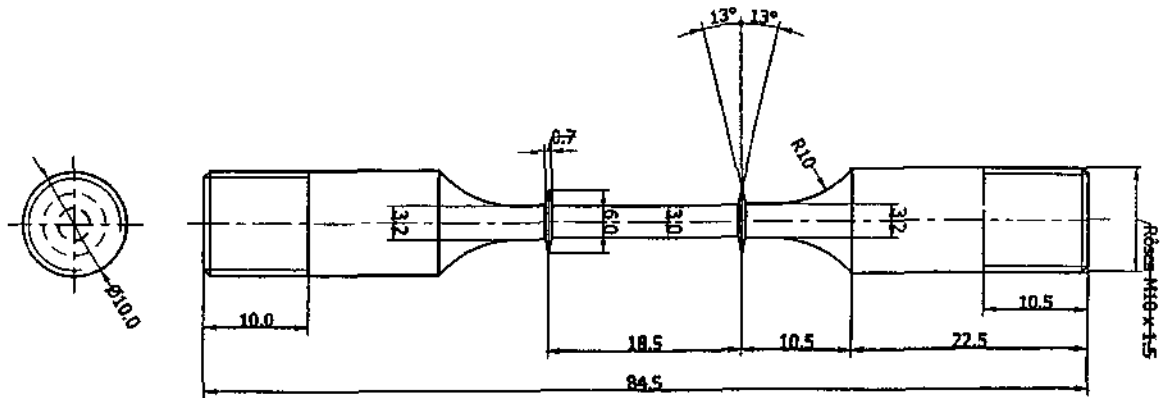


Figura 4.1 Configuração do corpo de prova (dimensões em mm).

Alguns corpos de prova serão recobertos com NiCrAlY + ZrO<sub>2</sub> como forma de barreira térmica, através da deposição física de vapores por feixe de elétrons. Será utilizado um forno de fusão por feixe eletrônico, marca JEOL LTD, modelo JEBM-30D com as seguintes características<sup>[45]</sup>:

- Potência máxima: 30kW
- Tensão de aceleração: 25kV
- Corrente do feixe: 0 a 1,2A
- Sistema de deflexão lateral (X): 50V, DC/100mA
- Sistema de deflexão transversal (Y): +/-5V, DC/100mA
- Pressão de trabalho: 10<sup>-6</sup>Torr
- Sistema de vácuo: 1 bomba mecânica e 3 bombas difusoras

O forno de fusão por feixe eletrônico que será utilizado Figura 4.2, encontra-se disponível e operacional no AMR/IAE/CTA.

O NiCrAlY (Ni-246-4) que será usado no recobrimento da liga será adquirido na empresa PRAXAIR Surface Technologies, sob a forma de pó, com composição química de 30 a 32% de Cr, 10 a 12% de Al, 0,5 % de Y e 55,5 a 59,5% de Ni. O ZrO<sub>2</sub> já se encontra disponível no AMR/IAE/CTA, sob a forma de pó.

Para a análise de aderência do recobrimento serão realizados testes de flexão em 4 pontos, a frio.

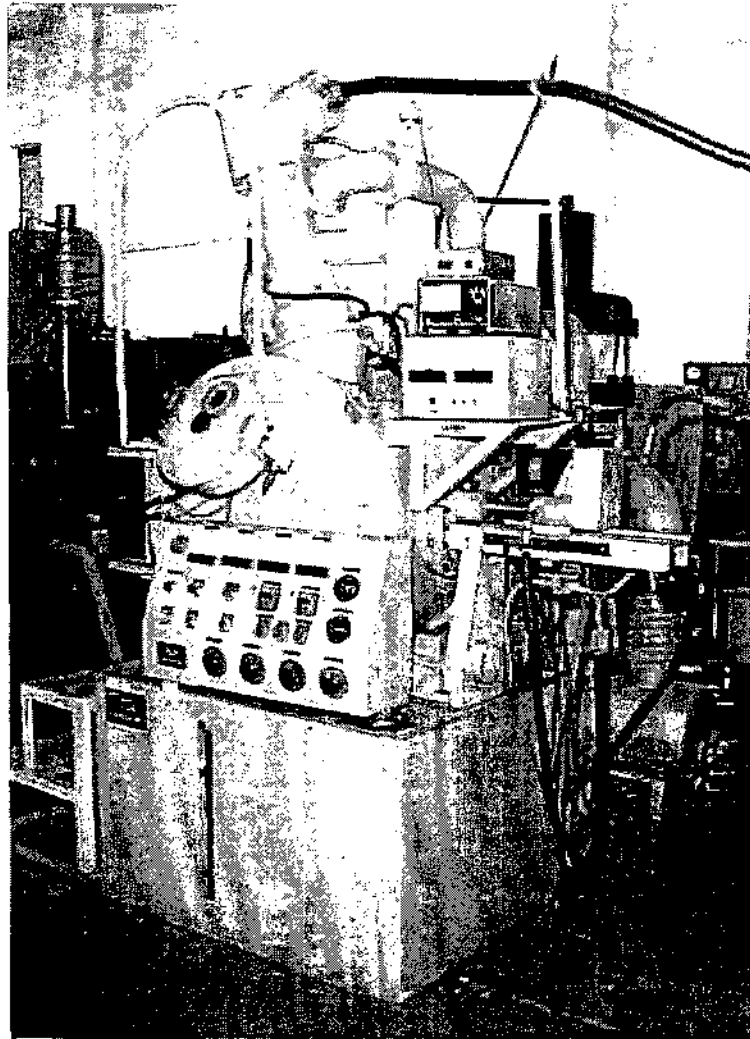


Figura 4.2 Forno de fusão por feixe eletrônico do AMR/IAE/CTA.

#### 4.2. Ensaio de Tração à Quente

As propriedades mecânicas em condições de tração uniaxial, correspondentes às temperaturas de 500 e 600°C, foram obtidas junto ao Laboratório de Mecânica de Fratura e Integridade Estrutural do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, segundo a norma ASTM E21<sup>[46]</sup>, por meio dos seguintes equipamentos:

- Máquina universal de ensaio eletro-mecânica MTS – Sintech 30D – capacidade 15t.
- Forno elétrico resistivo MTS modelo 652.01D de controle por zonas.
- Controlador de forno computadorizado MTS modelo 409.81, controle de três zonas.
- Software Testworks versão 3.02 para aquisição de dados.

Os ensaios foram conduzidos com velocidade de deslocamento do travessão fixadas em 0,1mm/min até 1% de deformação e, posteriormente, ajustada para 1mm/min. Através dos resultados dos ensaios de tração à quente pôde-se determinar a faixa de tensão que iriam ser realizados os ensaios de fluência, nas temperaturas de 500°C e 600°C.

### 4.3. Execução dos Ensaios de Fluência

Para os ensaios de fluência serão utilizados os fornos pertencentes ao Laboratório de Ensaios da AMR/IAE/CTA, adquiridos junto a EMEC (The Electronic and Mechanical Engineering Co. Ltda). Um forno de fluência cilíndrico G28 3181-16 que aloja três zonas de aquecimento pertencente ao Laboratório de Ensaios da AMR/IAE/CTA, adquirido junto à EMEC-The Electronic and Mechanical Engineering Co. Ltda, utilizado para ensaios de fluência ao ar será adaptado para a realização de ensaios de fluência em atmosfera de nitrogênio. Serão realizadas avaliações térmica, mecânica e elétrica do equipamento utilizado. A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática do forno de fluência e a Figura 4.4 apresenta o sistema em operação durante um ensaio ao ar.

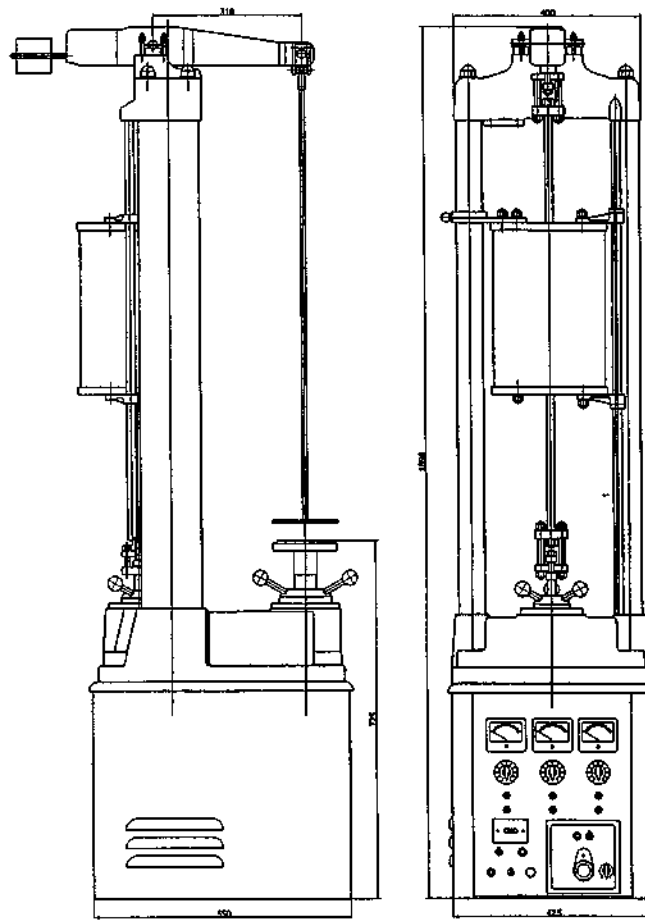


Figura 4.3 Representação esquemática do forno de fluência do AMR/IAE/CTA.



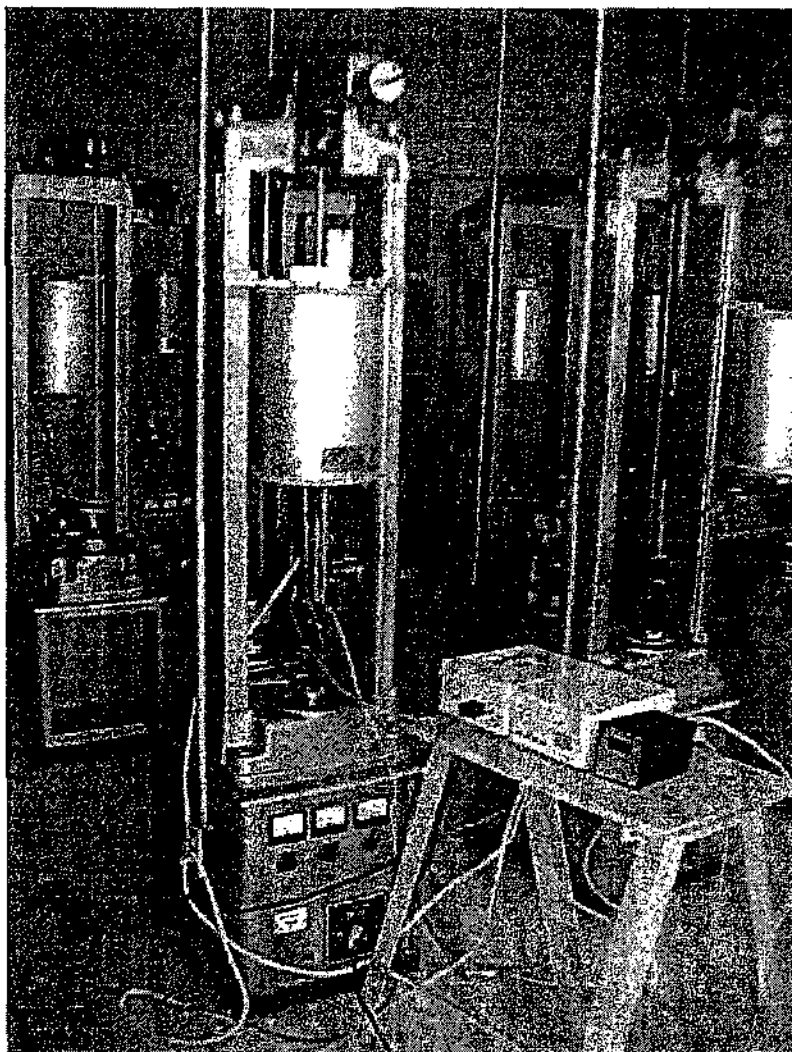


Figura 4.4 Sistema em operação durante um ensaio ao ar.

Será adaptado um novo sistema elétrico e um controlador, desenvolvido pela BSW Tecnologia, Industrial e Comércio Ltda, com o objetivo de manter a temperatura de trabalho na faixa de  $500 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $600 \pm 2^\circ\text{C}$ , segundo as exigências da norma ASTM E139/83<sup>[47]</sup>. Será utilizado o Software Antares desenvolvido em conjunto com a BSW Tecnologia, Indústria e Comércio Ltda e com trabalhos anteriores<sup>[1]</sup>, visando a coleta de dados relativos ao alongamento dos corpos de prova e as medidas de temperatura em períodos de tempo pré-determinados.

Para a obtenção das medidas de alongamento será utilizado um transdutor do tipo LVDT Schlumberger D 6,50 com tensão de saída de 53,18 m V/V/mm. Para o controle de temperatura foi utilizado um termopar tipo Cromel-Alumel AWG24.

O forno será instalado em uma posição adequada, de forma que o corpo de prova se mantenha localizado na parte central de aquecimento. Acoplado ao controlador e a um indicador digital de temperatura instalado próximo à máquina de ensaio, será utilizado um termopar numa posição próxima ao corpo de prova. O sinal do termopar será coletado através de uma unidade de processamento pelo Software Antares, com os dados de temperatura e alongamento, armazenados simultaneamente durante o ensaio de fluência. A Figura 4.5 mostra o sistema que será utilizado nas medidas de alongamento e controle de temperatura.

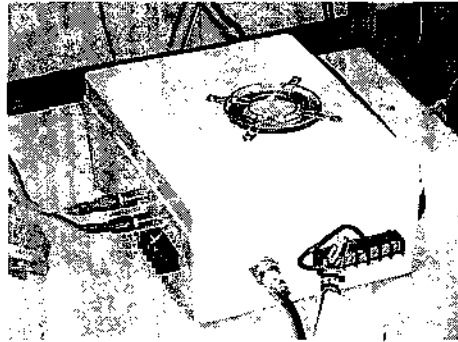


Figura 4.5 Sistema que será utilizado nas medidas de alongamento e controle da temperatura.

O sinal de saída do LVDT será enviado a uma unidade de processamento desenvolvida pela BSW Tecnologia, Indústria e Comércio Ltda, que converte os sinais em medidas de alongamento por períodos de tempo pré-definidos pelo operador e alimenta o Software Antares. A Figura 4.6 apresenta a forma através do qual os dados poderão ser observados no computador durante o ensaio.

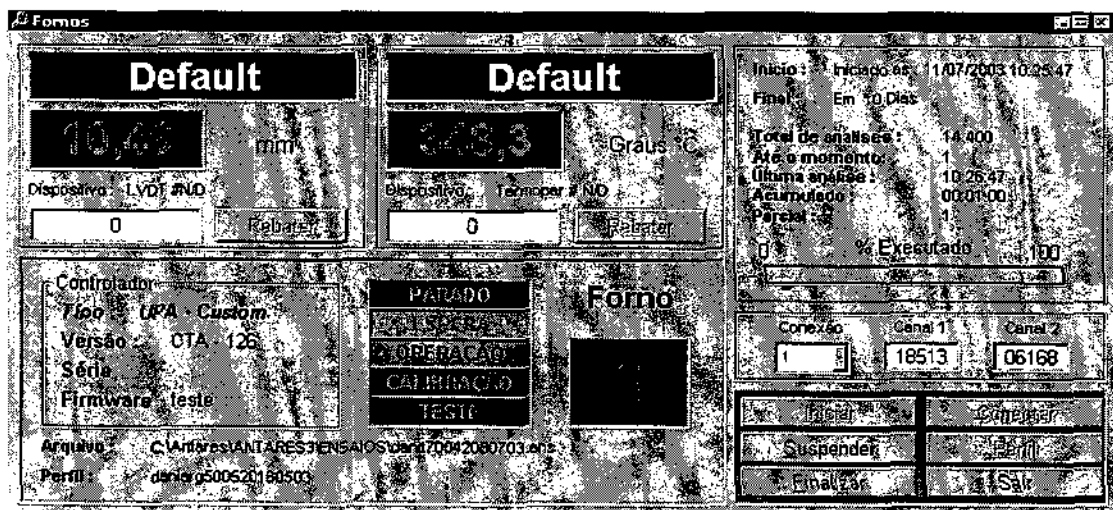


Figura 4.6 Monitor de vídeo no momento da execução de um teste de fluência.

A liga Ti-6Al-4V não recoberta será analisada sob condições de fluência em atmosfera controlada de nitrogênio, em temperaturas de 500°C e 600°C, inicialmente na modalidade de carga constante, na faixa de 312 a 520 MPa para a temperatura de 500°C e na faixa de 125 a 319 MPa para a temperatura de 600°C. A liga Ti-6Al-4V recoberta com NiCrAlY + ZrO<sub>2</sub> será analisada sob condições de fluência ao ar, em temperaturas de 500°C e 600°C e mesmas condições de carga utilizadas nos ensaios de fluência da liga não recoberta realizados sob atmosfera de nitrogênio.

Será obtido um conjunto de curvas e parâmetros experimentais relativos a regiões primária, secundária e terciária como função da tensão inicialmente aplicada. A ductilidade, taxa de fluência estacionária e tempo de vida serão avaliados, podendo-se desta forma, estabelecer uma análise comparativa com os resultados obtidos ao ar e sem recobrimento da liga em estudos anteriores<sup>[1]</sup>.

#### 4.4. Caracterização Microestrutural

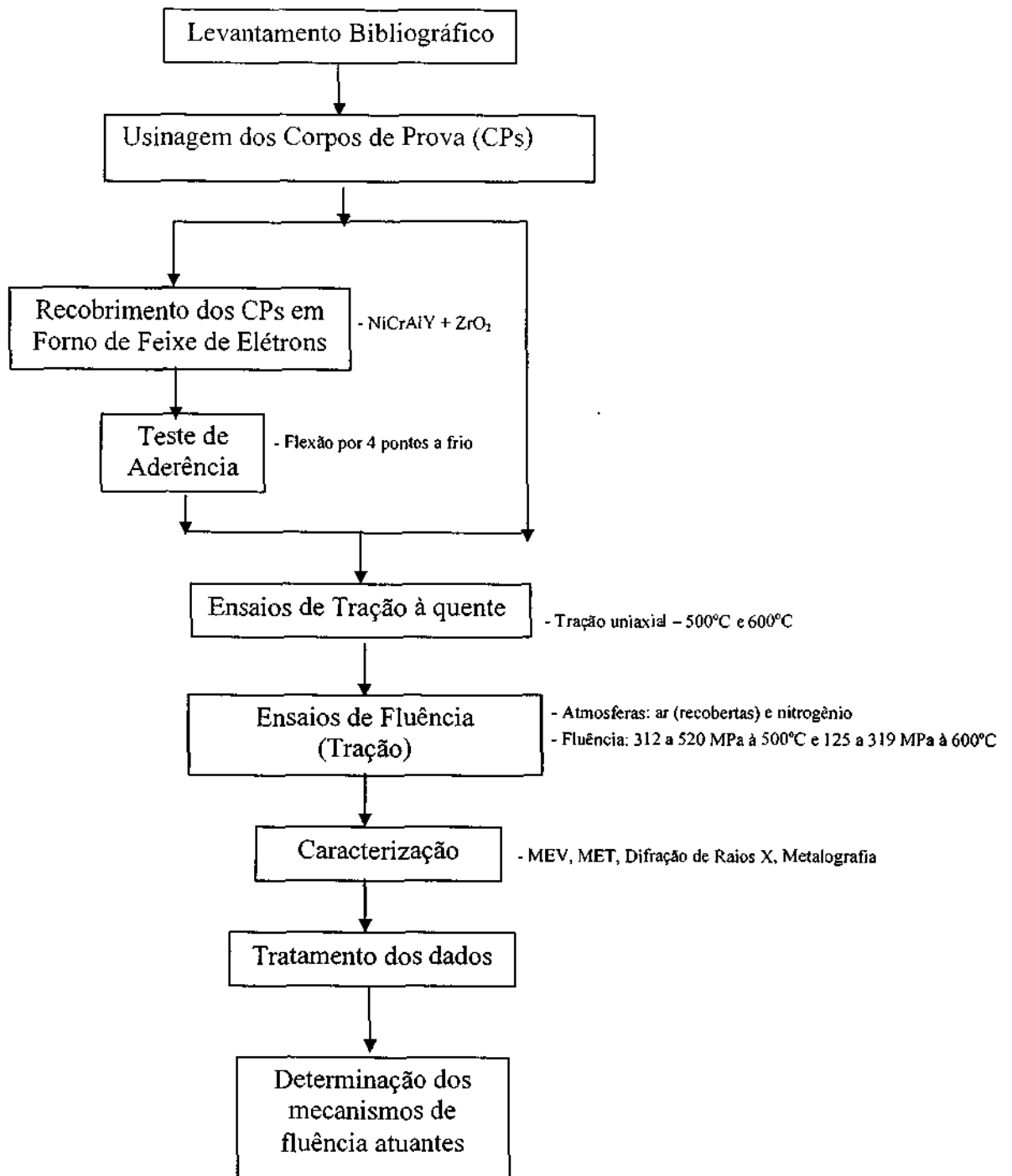
A caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) serão ferramentas valiosas para a compreensão dos mecanismos de fluência. As caracterizações microestruturais serão realizadas nas amostras recobertas e não-recobertas.

A preparação das amostras para análise via MEV seguirá os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) sob pressão de 21 MPa, seguido do lixamento manual com lixas à base de SiC, na seqüência de 120, 240, 320 400, 600 e 1200. O polimento será feito com uma solução de sílica coloidal (OP-S). As imagens no MEV serão obtidas no modo elétrons retro-espalhados, cujo principal mecanismo de contraste está relacionado às diferenças de número atômico médio entre as fases presentes. Através da análise via MEV se estudará as principais características das superfícies de fratura. Será utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO modelo 435 VPI pertencente ao CTA.

A preparação das amostras para análise via MET será primeiramente efetuada por meio de lixamento, em uma seqüência granulométrica de 220 a 600 mesh, até a espessura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Serão em seguida cortadas por eletroerosão, em discos de diâmetro em torno de 3 mm. As preparações finais, como polimento e afinamento, serão realizadas em equipamento de polimento eletrolítico de jato duplo automático Struers Tenupol – 3, por meio de uma solução de ácido perclórico a 10% e etanol a 90%. As análises via MET irão fornecer subsídios ao estabelecimento dos mecanismos de fluência preponderantes. Será utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JOEL JEM, 200C do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP.

Para os experimentos de difração de raios X, as análises serão realizadas à temperatura ambiente, sob radiação  $\text{CuK}\alpha$  com filtro de Ni. As seguintes condições serão adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 20 mA; ângulo ( $2\theta$ ) variando de 10 a 90°; passo angular de 0,02° e tempo de contagem por passo de 1s. As fases presentes serão identificadas com o uso dos dados dos registros JCPDS<sup>[48]</sup>. Será utilizado um difratômetro de raios X da marca Philips modelo PW 3710 do AMR/IAE/CTA.

#### 4.5. Fluxograma de atividades a serem realizadas



## **4.6. Resultados Esperados**

- Adaptação e modificação do forno de fluência ao ar, para a realização dos ensaios em atmosfera de nitrogênio.
- Diminuição do efeito causado pela oxidação para a liga ensaiada em atmosfera de nitrogênio em relação à ensaiada ao ar, aumentando dessa forma a vida útil do material.
- Utilização e adaptação do forno de fusão por feixe eletrônico do AMR/IAE/CTA, para a realização dos recobrimentos nos corpos de prova cilíndricos de Ti-6Al-4V, pelo processo EB-PVD.
- Aumento da vida útil do material recoberto em relação ao não-recoberto, devido à formação de uma camada de barreira térmica e resistente à oxidação.

## **4.7. Resultados Obtidos**

### **4.7.1. Projeto e Construção de Forno de Fluência em Atmosfera de Nitrogênio**

#### **4.7.1.1. Tampa Refratária**

Inicialmente adaptou-se em uma tampa refratária colocada nas extremidades superior e inferior do forno para atuar como um isolante térmico e um elemento de vedação que evitasse a fuga de gás. Foi adaptado nesta tampa refratária, um bico para a mangueira de entrada de gás (extremidade inferior) e saída de gás (extremidade superior), orifícios para a passagem das garras de fixação dos corpos de prova, termopar e garras de fixação da tampa refratária no forno de fluência. A Figura 4.7 apresenta uma representação esquemática do forno com a tampa refratária.

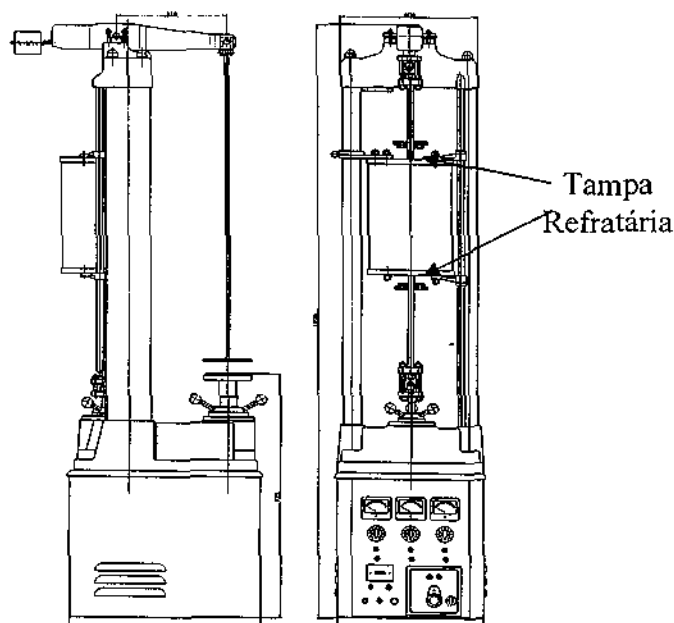


Figura 4.7 Representação esquemática do forno de fluência com a tampa refratária do AMR/IAE/CTA.

No primeiro teste com a tampa refratária no forno, adaptou-se um sistema de borbulhador para avaliar a vedação do forno, porém o sistema não se mostrou hermético, não ocorrendo o borbulhamento de gás. Concluiu-se então que este sistema não se mostrava aplicável para a realização dos ensaios de fluência em forno com atmosfera de nitrogênio. Um sistema mais elaborado deveria ser projetado para garantir uma vedação satisfatória.

#### 4.7.1.2. Fole de Vedação

Um sistema que permitisse uma vedação mais satisfatória do forno de fluência foi elaborado, consistindo-se um tubo de aço-inox que revestia toda a parte interna do forno, limitando uma região para a passagem do fluxo de gás; uma tampa de grafite colocada na parte superior e inferior do tubo de aço-inox para isolar o calor do forno; e um fole de vedação colocado nas tampas de grafite superior e inferior. Este fole de vedação deveria ser de um material flexível (para garantir o movimento durante o ensaio) e que suportasse até uma temperatura máxima de 220°C (medida nesta região durante ensaio). Foram feitas flanges de aço-inox para serem adaptadas no fole superior e inferior e nos locais onde um tubo passaria para a entrada (parte inferior) e saída de gás (parte superior). O fole de vedação foi confeccionado pela empresa Seven Seals Vedacões Técnicas, de acordo com especificação ASTM D2000 (7GE707A19B37E16 E36F19G11L14), feito a partir do elastômero básico de silicone, podendo suportar a temperatura de trabalho contínuo de -55 a 230°C. As demais peças utilizadas e descritas acima foram usinadas pela Divisão de Suporte Técnico (SULTEC) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA). A figura 4.8 mostra uma representação esquemática do forno de fluência com fole de vedação para ensaios em atmosfera de nitrogênio.

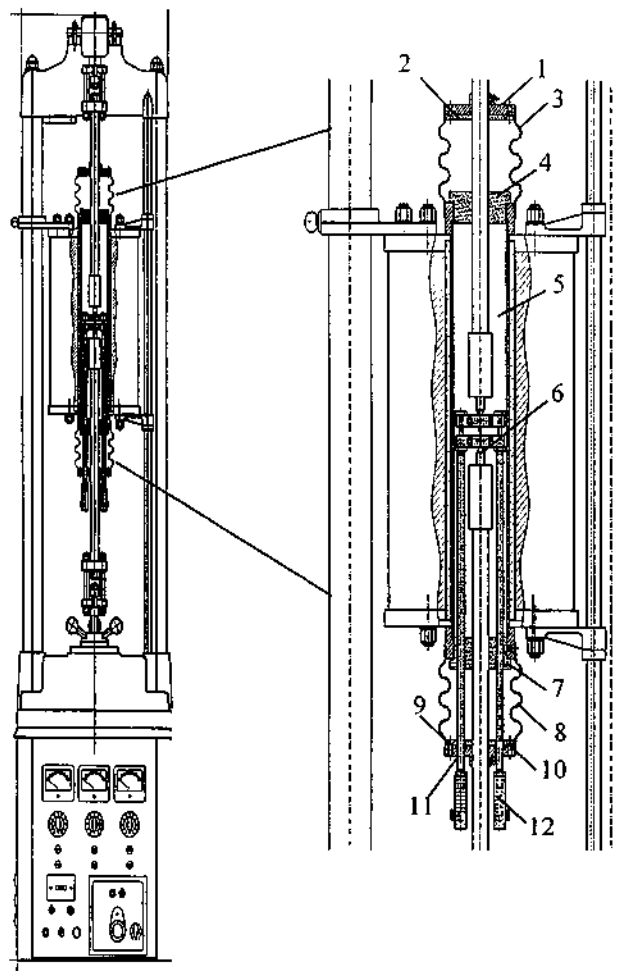


Figura 4.8 a) Representação esquemática do forno de fluência com fole de vedação para ensaios em atmosfera de nitrogênio. b) Ampliação do sistema de vedação do forno de fluência: 1-Flange do Fole Superior; 2-Tampa dos O-Rings Superiores; 3-Fole Superior; 4-Isolador de Calor Superior; 5-Tubo da Câmara do Forno; 6-Corpo de prova; 7-Isolador de Calor Inferior; 8-Fole Inferior; 9- Tampa dos O-Rings Inferiores; 10- Flange do Fole Inferior; 11-Haste do Extensômetro; 12-Fixador do LVDT.

No primeiro teste com o fole de vedação no forno de fluência, foi também colocado um sistema de borbulhador para avaliar a vedação do forno. O sistema mostrou-se hermético ocorrendo um borbulhamento efetivo de gás, podendo-se trabalhar com uma vazão de  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  de nitrogênio. Aqueceu-se o forno a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (temperatura máxima em que serão realizados os ensaios) e observou-se a resistência do fole a esta temperatura, não sendo observada nenhuma degradação do material. Adaptou-se um termômetro no fole para checar a temperatura, que chegou a um valor máximo de  $200^\circ\text{C}$ , não sendo observada nenhuma deformação do fole. Como medida de segurança, foram adaptadas ao sistema duas ventoinhas (uma no fole superior e outra no fole inferior) para proporcionar uma maior refrigeração. Com isso pode-se observar uma redução da temperatura dos foles para  $150^\circ\text{C}$ , garantindo uma maior faixa de segurança de trabalho. O uso das ventoinhas para a refrigeração dos foles de vedação não alterou a temperatura de ensaio do forno de fluência. Como a saída de gás quente é na parte superior do forno, adaptou-se nesta região uma chapa de aço-inox para favorecer a refrigeração em todos os lados do fole. Para otimizar a troca de cilindros de gás sem interrupção do ensaio, utilizou-se um Y fixado a dois cilindros de nitrogênio. O gás após o borbulhamento é direcionado para fora do laboratório (ambiente ao ar livre) para evitar a contaminação da atmosfera com nitrogênio.

A Figura 4.9 apresenta um forno de fluência com fole de vedação para ensaio com atmosfera de nitrogênio. A Figura 4.10 apresenta as ventoinhas utilizadas para a refrigeração dos foles de vedação (a), chapa de aço-inox para efetivar a refrigeração na parte superior do forno (b), sistema de Y para a troca de cilindro de gás sem interrupção do ensaio (c) e borbulhador com mangueiras de saída de gás para fora do laboratório (d).

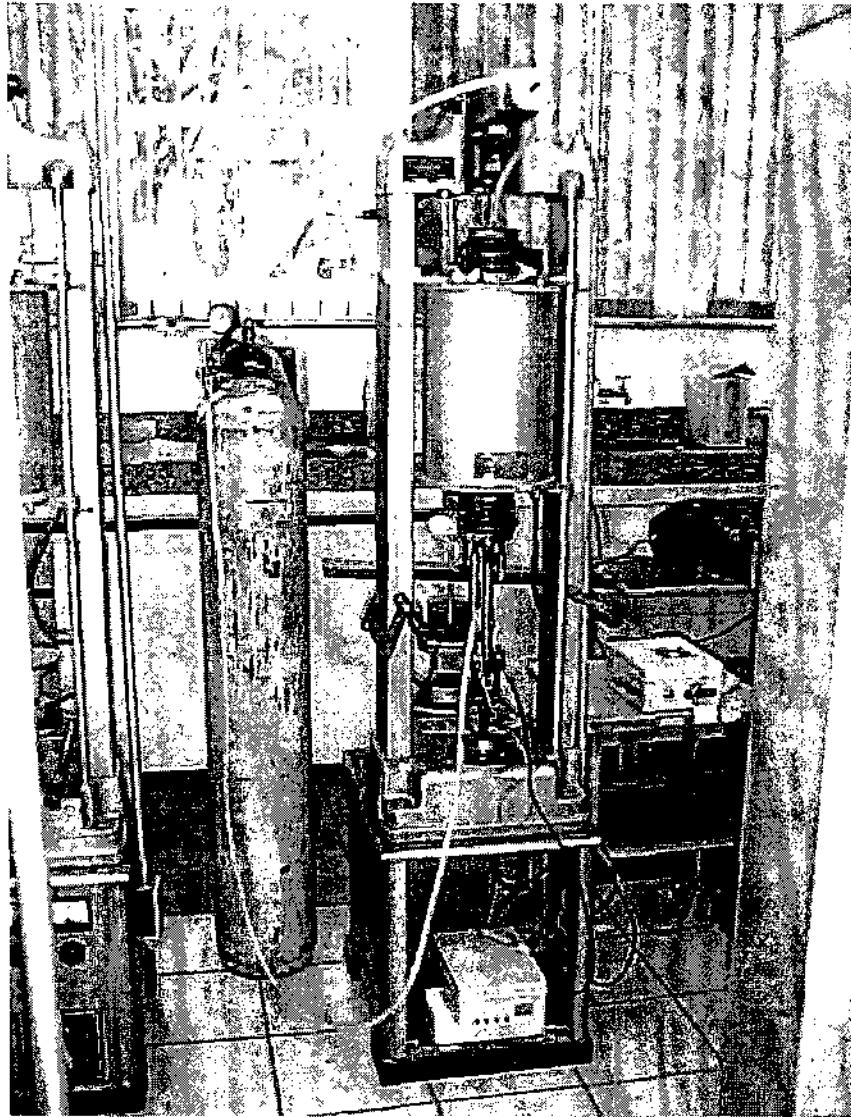


Figura 4.9 Forno de fluência com fole de vedação para ensaio com atmosfera de nitrogênio.



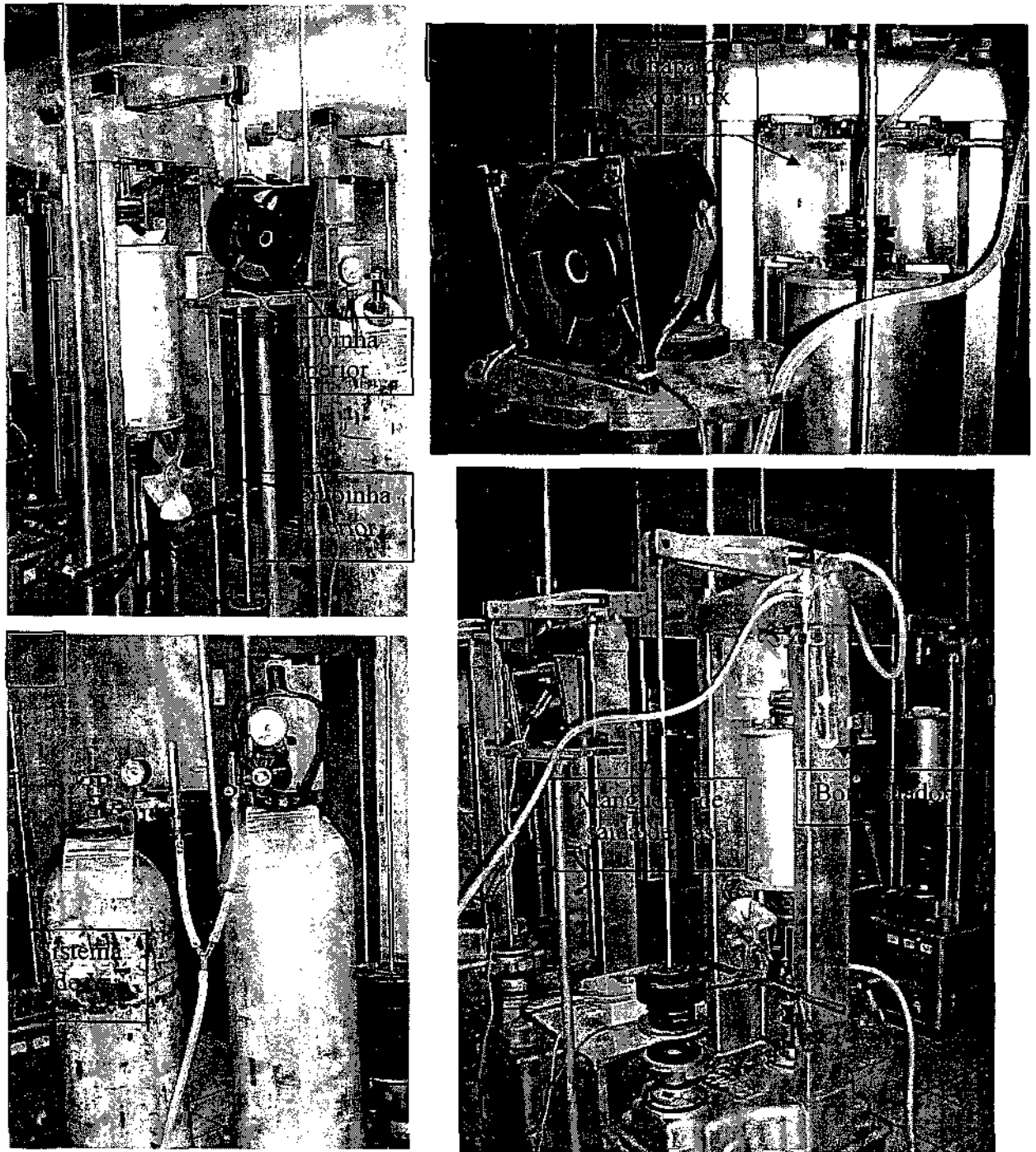


Figura 4.10 Ventoinhas utilizadas para a refrigeração dos foles de vedação (a), chapa de aço-inox para efetivar a refrigeração na parte superior do forno (b), sistema de Y para a troca de gás sem interrupção (c) e borbulhador com mangueira de saída de gás para fora do laboratório (d).

Com a adaptação do sistema de vedação no forno de fluência, o extensômetro utilizado para a obtenção das medidas de alongamento, que consiste de um conjunto de varetas que se deslocam paralelamente à medida que a amostra se alonga, tornou-se curto ao novo sistema, sendo necessária a confecção de novas varetas de comprimento maior, para garantir a sua fixação ao transdutor do tipo LVDT, acoplado à parte inferior do extensômetro, fora da zona de aquecimento, em um ambiente cuja temperatura se mantém em torno de 35°C. A utilização deste

tipo de extensimetria é garantida pela norma ASTM E139/83<sup>[47]</sup> para corpos de prova em que o diâmetro da seção reduzida seja inferior a 6,25 mm. A Figura 4.11 apresenta o extensômetro com varetas de maior comprimento, comparado com o extensômetro anteriormente utilizado.



Figura 4.11 Extensômetro com varetas de maior comprimento, comparado com o extensômetro anteriormente utilizado.

#### 4.7.2. Ensaios de Fluência em Atmosfera de Nitrogênio

O primeiro ensaio no forno de fluência com o fole de vedação foi realizado com o extensômetro de hastes curtas. Com isso, mesmo com um reposicionamento não foi possível alojar o corpo de prova no centro do forno, pois se precisava garantir a plena fixação do LVDT na haste do extensômetro para a medição do alongamento. Dessa forma, pode ter ocorrido uma não homogeneidade de temperatura ao longo do corpo de prova. Como nesta etapa inicial o interesse maior estava em verificar a vedação do forno, realizou-se o ensaio assim mesmo. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com vazão de gás de  $1\text{cm}^3/\text{min}$  a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  e tensão inicial de  $250\text{MPa}$ . Aplicou-se uma pré-carga correspondente a 10% da carga total por 1 hora para o ajuste do sistema. Ocorreu uma rápida ruptura em uma região fora da área útil do corpo de prova, que possivelmente foi submetido a uma maior temperatura de ensaio. A coloração do corpo de prova pode ilustrar o efeito da temperatura no material. Durante todo o ensaio observou-se uma satisfatória vedação do forno, que pode ser acompanhada pelo borbulhador, garantindo desta forma o fluxo de gás de nitrogênio em todo o sistema. A Figura 4.12 mostra o corpo de prova após ruptura.

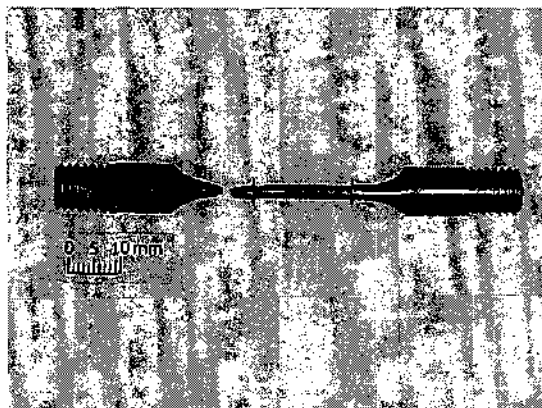


Figura 4.12 Corpo de prova após ruptura em ensaio a  $600^\circ\text{C}$  e  $250\text{MPa}$ .

A Figura 4.13 apresenta a curva correspondente a deformação verdadeira  $\epsilon$ , como função do tempo  $t$ , obtida a  $600^\circ\text{C}$  e  $250\text{MPa}$ .

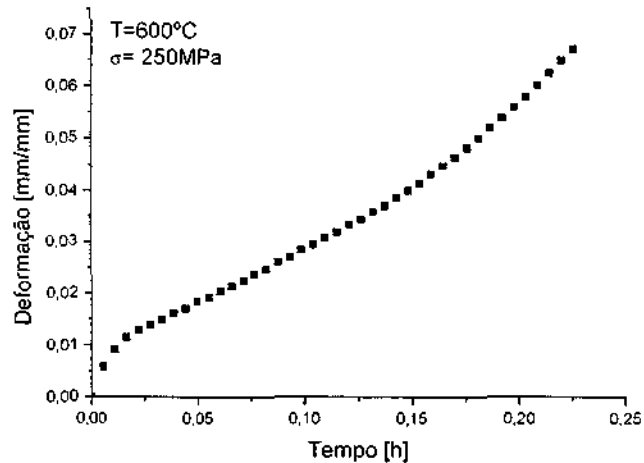


Figura 4.13 Curva deformação x tempo a 600°C e 250 MPa.

O segundo ensaio já foi realizado com o extensômetro com varetas de comprimento maior, com isso o corpo de prova pôde ser alojado na parte central do forno, garantindo-se homogeneidade de temperatura em todo o corpo de prova. Repetiu-se as mesmas condições do primeiro ensaio, ou seja, atmosfera de nitrogênio com vazão de gás de  $1\text{cm}^3/\text{min}$  a uma temperatura de 600°C e tensão inicial de 250MPa. Aplicou-se uma pré-carga correspondente a 10% da carga total por 1 hora para ajuste do sistema, em seguida deu-se início ao ensaio. Mais uma vez conseguiu-se uma satisfatória vedação do sistema. Neste ensaio obteve-se um tempo maior de ensaio e o corpo de prova rompeu dentro da região de área útil. A Figura 4.14 mostra o corpo de prova após ruptura.

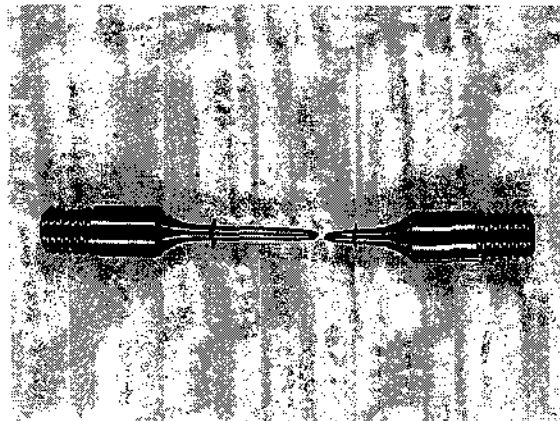


Figura 4.14 Corpo de prova após ruptura em ensaio a 600°C e 250MPa.

A Figura 4.15 apresenta a curva correspondente a deformação verdadeira  $\epsilon$ , como função do tempo  $t$ , obtida a 600°C e 250MPa.

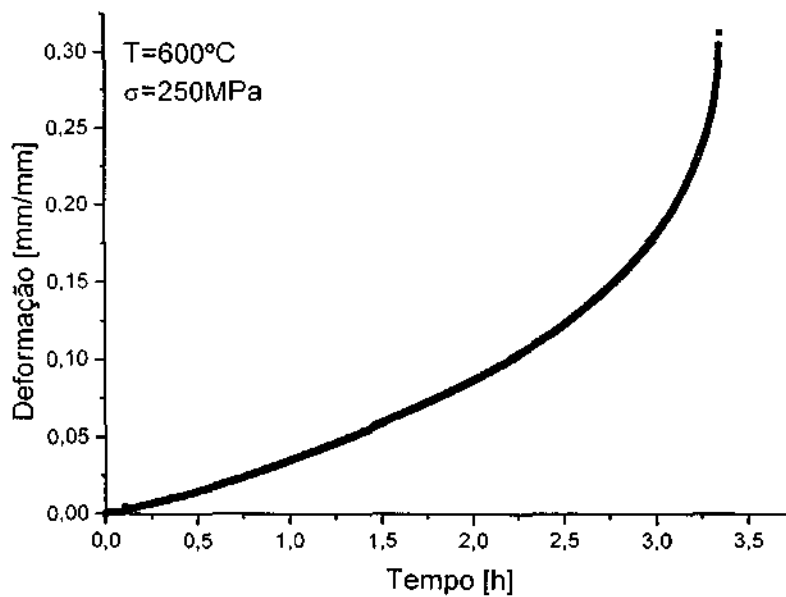


Figura 4.15 Curva deformação x tempo a 600°C e 250 MPa.

O terceiro ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com vazão de gás de 1 cm<sup>3</sup>/min a uma temperatura de 600°C e tensão inicial de 319 MPa. Aplicou-se uma pré-carga correspondente a 10% da carga total por 1 hora para o ajuste do sistema. Mais uma vez conseguiu-se uma satisfatória vedação do sistema. Neste ensaio o corpo de prova também rompeu dentro da região de área útil.

A Figura 4.16 apresenta a curva correspondente a deformação verdadeira  $\epsilon$ , como função do tempo  $t$ , obtida a 600°C e 319 MPa.

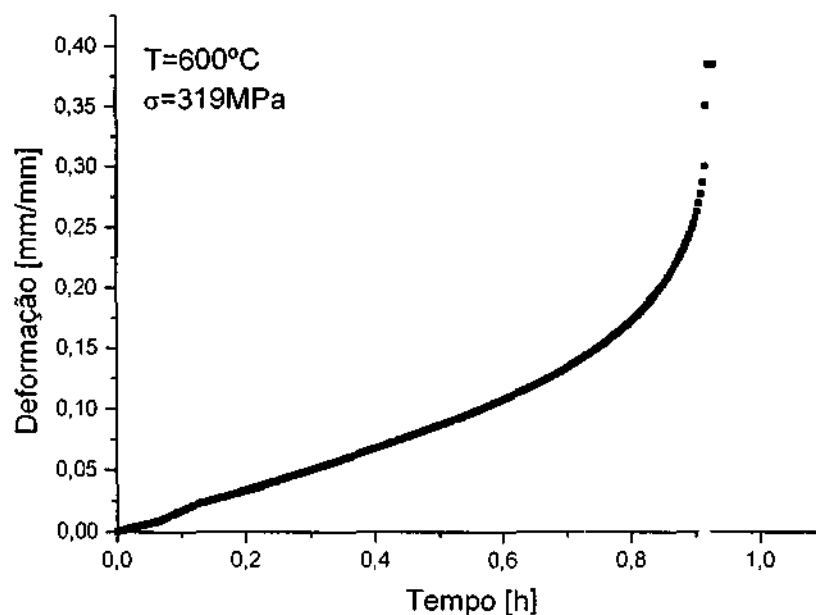


Figura 4.16 Curva deformação x tempo a 600°C e 319 MPa.

### 4.7.3. Conclusões

Pode-se concluir que o sistema de fole de vedação apresentou-se hermético e eficiente, possibilitando o fluxo de nitrogênio durante o ensaio de fluência, não havendo comprometimento com a temperatura e com a movimentação do sistema. Os resultados preliminares de fluência obtidos em atmosfera de nitrogênio apresentaram-se coerentes e satisfatórios, necessitando-se em uma próxima etapa de uma maior análise dos resultados para comparação com os resultados relatados em literatura de ensaios de fluência realizados ao ar<sup>[1]</sup>.

## 5. INFORMAÇÕES PARA ANÁLISE DE VIABILIDADE DE EXECUÇÃO

Este trabalho envolve a utilização de equipamentos disponíveis em 4 instituições.

- No AMR/IAE/CTA, serão utilizados:

- a) 10 fornos cilíndricos que alojam três zonas de aquecimento, para a realização dos ensaios de fluência;
- b) difratômetro de raios X;
- c) microscópio eletrônico de varredura (MEV) e EDS;
- d) equipamento para teste de flexão em 4 pontos.
- e) forno de fusão por feixe eletrônico;
- f) equipamentos para a preparação metalográfica da liga.

- No LAS/INPE, serão utilizados:

- a) microscópio eletrônico de varredura (MEV) e EDS;
- b) difratômetro de raios X de alta resolução;
- c) equipamentos para a preparação metalográfica da liga.

A liga de titânio a ser utilizada neste trabalho já se encontra disponível (Ti6Al4V) no AMR/IAE/CTA. Outros materiais necessários para a execução do projeto poderão ser adquiridos com recursos da reserva técnica associada à bolsa FAPESP.

Os corpos de prova serão confeccionados pela Fautec – Ferramentaria Automação e Usinagem Ltda. As análises via microscopia eletrônica de transmissão (MET) serão realizadas junto ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

## 6. INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Os resultados já obtidos neste trabalho foram apresentados nos seguintes congressos:

- “Study of the Oxidation Effect in the Ti-6Al-4V Alloy Surface in High Temperature.” 10th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. Foz do Iguaçu, 24-28 de agosto de 2003. Submetido para publicação no periódico Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.
- “Influence of the Oxidation in Creep of Ti-6Al-4V Alloy.” XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Caxambu, 21-24 de setembro de 2003. Publicado em Anais(CD).
- “Effect of the Atmosphere in Creep of Ti-6Al-4V Alloy”. II Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro, 26-29 de outubro de 2003. Submetido para publicação no periódico Materials Science and Engineering B.

- “Microstructural Investigation of PSZ sintered in Low Oxygen Partial Pressure”. Fourth International Latin American Conference on Powder Technology. Guarujá, 19 – 21 de novembro de 2003. Submetido para publicação no periódico *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*.

Para o ano de 2004 foram submetidos os seguintes trabalhos, para apresentação em Congressos:

- “Evaluation of the Primary and Secondary Creep Stages of the Ti-6Al-4V Alloy with Atmosphere Controlling”. A ser apresentado no 59º Congresso Anual - Internacional da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 19 a 22 de julho de 2004.
- “The Influence of High Temperature Exposure in Creep of the Ti-6Al-4V Alloy”. A ser apresentado no III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Belém, 10-13 de agosto de 2004.
- “Influence of Oxygen Partial Pressure on Zirconia PSZ Sintered”. A ser apresentado no Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Vienna, 17-21 de outubro de 2004.

Os resumos dos trabalhos encontram-se no Apêndice I desta proposta.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARBOZA, M.J.R., Estudo e Modelagem sob Condições de Fluência da Liga Ti6Al4V. *Tese de doutorado*. ITA, São José dos Campos – SP, p.1-4, 2001.
- [2] McQUEEN, H.J., *Mater. Sci. Eng. A*, v.101, p.149, 1988.
- [3] SAKAI, T., OHASHI, M., CHIBA, K., *Acta Metall*, v. 36, p.1781, 1988.
- [4] BARRACLOUGH, D.R., SELLARS, C.M., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, v.21, p.166, 1974.
- [5] LEE, W.S., LIN, C.F., High –temperature deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy evaluated by strain-rate compression tests. *Journal of Materials Processing Technology*, v.75, p.127-136, 1998.
- [6] WELSCH G., KAHVECI A. I. In T. Grobstein and J. Doychak (eds.), *Oxidation of High-Temperature Intermetallics TMS*, Warrendale, PA, p.207, 1988.
- [7] KEARNS, M.W., RESTALL, J.E. *Sixth World Conf. On titanium*, Cannes, 1988, paper SU8, p.396, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1998.
- [8] INTERNATIONAL TITANIUM ASSOCIATION, “ TITANIUM – Facts”. *International Titanium Association*, USA, 1999.
- [9] GENTIL, V. “Corrosão”. *Livros Técnicos e Científicos*, 3ª ed. - Rio de Janeiro, 1996.
- [10] DONACHIE JR., M. J., “Titanium- A Technical Guide”. *ASM International*, Metals Park, Ohio, 1988.
- [11] PAULA, J.R., et al. “Avaliação dos Estágios Primário e Secundário da Liga Ti-6Al-4V sob Condições de Fluência”, *Proceedings of 57º Congresso Anual da ABM*, SP, 2002.

- [12] COLLINGS, E. W. "A metalurgia física de ligas de Titânio". *American Society for Metals, USA*, 1984.
- [13] EYLON, D.; VASSEL, A.; COMBRES, Y.; BOYER, R. R.; BANIA, P.J.; SCHUTZ, R.W. "Issues in the Development of Beta Titanium Alloys". *Journal of Metals*, v.46, n.7, p.14, 1997.
- [14] BANIA, P. J. "Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry". *Journal of Metals*, v.46, n.7, p.16-19, 1994.
- [15] SUBRAHMANYAN J., ANNAPURNA J., *Oxid. Met.*, v.26, p.275, 1986.
- [16] MABUCHI H., Asai T., HAKAYAMA Y., *Scripta Metall.*, v.23, p.685, 1989.
- [17] GUILLE J., MATINI L., CLAUSS A., *Proc. Fifth Int. Conf. On Titanium*, Munich, 1984, Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, p.2973, 1985.
- [18] MATSUMOTO H., KAMIO N., SUGIMOTO T. et al, *Sixth World Conf. on Titanium*, Cannes, 1988, paper SU15, p.403, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988.
- [19] KARTZ M., ITZHAK D., GRILL A., AVNI R., *Thin Solid Films*, v.72, p.497, 1980.
- [20] ABBA A., GALERIE A., CAILLET M., *Oxid Met.*, v.17, p.43, 1982.
- [21] FUJISHIRO S., ELYON D., *Thin Solid Films*, v.54, p.309, 1978.
- [22] FUJISHIRO S., ELYON D., *Metall. Trans. A.*, v.11, p.1259, 1980.
- [23] ELYON D., *High Temp. Mater. Process.*, v.5, p.82, 1984.
- [24] TOULOUKIAN Y. S., KIRBY, R. K. et al, in Y. S. Touloukian (ed.), *Thermophysical Properties of Matter*, v.12, Plenum, New York, p.659, 1272, 1975.
- [25] McKEE, D. W., LUTHRA, L., K., "Plasma-sprayed coatings for titanium alloy oxidation protection". *Surface and Coatings Technology*, v.56, p.109-117, 1993.
- [26] SCHULZ, U., FRITSCHER, K., LEYENS, C., "Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems". *Surface and Coatings Technology*, v.133-134, p.40-48, 2000.
- [27] LUGSCHEIDER, E., BARIMANI, C., DÖPPER, G., "Ceramic thermal barrier coatings deposited with electron beam – physical vapour deposition technique". *Surface and Coating Technology*, Aachen, Germany, v.98, p.1221-1227, 1998.
- [28] XU, H., GOUG, S., DENG, L., "Preparation of thermal barrier coating for gas turbine blades by EB-PVD". *Thin Solid Films*, Beijing, China, v.334, p.98-102, 1998.
- [29] MORELL, P., RICKERBY, D. S., *Proc. AGARD-R823*, v.20-21, p.29, 1998.
- [30] KAISER, W.A., PETERS, M., FRITSCHER, K., SCHULZ, U., *Proc. AGARD-R823*, v.9-1, p.11, 1998.
- [31] LEYENS, C., SCHULZ, U., PINT, B.A., WRIGHT, I.G., "Influence of electron beam physical vapour deposited thermal barrier coating microstructure on thermal barrier coating system performance under cyclic oxidation conditions". *Surface and Coatings Technology*, v.120-121, p.68-76, 1999.
- [32] STÖVER, D., FUNKE, C., "Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications". *Journal of Materials Processing Technology*, Jülich, Germany, v.92-93, p.195-202, 1999.
- [33] NICHOLLS, J.R., DEAKIN, M.J., RICKERBY, D.S., "A comparison between the erosion behavior of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coating". *Wear*, Cranfield University, UK.

- [34] WELLMAN, R.G., NICHOLLS, J.R., "Some observations on erosion mechanisms of EB-PVD-TBCS". *Wear*, Cranfield University, UK, v.242, p.89-96, 2000.
- [35] REINHOLD, E., DEUS, C., WENZEL, B., et al, "EB-preheating of turbine blades-the completion of EB-technology for thermal barrier coating". *Surface and Coating Technology*, Berlin, Germany, v.111, p.10-15, 1999.
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Surface Engineering*, v.5, Philadelphia, 1996.
- [37] BARSOUM, M., "Fundamentals of Ceramics". *Mat. Science and Engineering Series*, p.668, 1997.
- [38] EYLON, D., FUJISHIRO, S., POSTANS, P.J., FROES, F.H. "High-temperature titanium alloys – a review". *Journal of Metals*, p.55-62, 1984.
- [39] GARDNER, A. "Tight times for titanium". *Metal Bulletin Monthly*, v.286, p.34-35, 1994.
- [40] SIEGEL, M. "Tendências em ligas para temperaturas elevadas". *Metallurgia & Materiais*, p.208-211, 1996.
- [41] NORRIS, G.; "Feeling the heat". *Metal Bulletin Monthly*, v. 386, p. 36-39, 1994.
- [42] BARSOUM, M. "Fundamentals of Ceramics." *Materials Science and Engineering Series*, p.668, 1997.
- [43] EVANS, R.W.; WILSHIRE, B. "Introduction to Creep". London: *The Institute of Materials*, p.1-77, 1993.
- [44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. B265-89. "Standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet and plate". Philadelphia, 1990, p.6.
- [45] JEOL – Instruction book for electron beam melting furnace, model JEBM-30D.
- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. E21-92. "Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials". Philadelphia, 1995, p.8.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. E139-83. "Standard practice for conducting creep, creep-rupture and stress-rupture tests of metallic materials". Philadelphia, 1995, p.11.
- [48] JCPDS – Powder Diffraction File, Inorganic Materials, *International Center for Diffraction Data*. Swarthmore, Pennsylvania, 1979.



## 8. CRONOGRAMA FÍSICO PARA A EXECUÇÃO DO PROJETO

ETAPAS	TRIMESTRES												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. Cursos na Pós-Graduação													
2. Pesquisa Bibliográfica													
3. Usinagem dos CPs													
4. Recobrimento da liga Ti-6Al-4V													
5. Teste de Aderência													
6. Ensaios de Tração à Quente													
7. Ensaios de Fluência													
8. Caracterização via MEV													
9. Caracterização via MET													
10. Difração de Raios X													
11. Relatórios													
12. Defesa da Tese													

## **APÊNDICE I**

### **ARTIGOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO**

## **Study of the Oxidation Effect in the Ti-6Al-4V Alloy Surface in High Temperature**

Reis, DAP<sup>1</sup>; Silva, CRM<sup>2</sup>; Nono, MCA<sup>1</sup>; Piorino, F<sup>2</sup>; Barboza, MJR<sup>3</sup>; Vieira, RA<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LAS, São José dos Campos, Brazil.

<sup>2</sup> Centro Técnico Aeroespacial, IAE, São José dos Campos, Brazil.

<sup>3</sup> Faculdade de Engenharia Química de Lorena, DEMAR, Lorena, Brazil.

danieli@las.inpe.br

**Keywords:** Ti-6Al-4V, oxidation, and high temperature.

The Ti-6Al-4V alloy is the most important of the titanium alloys used in engineering, combining excellent formability, weldability and a range of attractive physic-chemical properties such as good corrosion resistance and good metallurgical stability. Ti-6Al-4V is currently used in aeronautic and aerospace industry mainly for applications that require resistance at high temperature such as, blades for aircraft turbines and steam turbine blades.

The titanium affinity by oxygen is one of main factors that limit the application of their alloys as structural materials at high temperatures. The oxidation produces a material loss through the growth of the oxide layer and the hardening by oxygen dissolution. Notables advances have been observed in the development of titanium alloys with the objective of improving the specific high temperature strength and creep-resistance properties. However, the surface oxidation limits the use of these alloys in temperatures up to 600°C.

The objective of this work was estimate the effect of the oxidation on the surface of the Ti-6Al-4V alloy at high temperatures. The samples were tested at 600°C in argon, nitrogen and air atmospheres during 24h. The surfaces were analyzed by High Resolution X-Ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy (SEM), Scanning Probe Microscopy (AFM) and microhardness test. The oxidation layer was approximately 10-12µm and its surface roughness was approximately 22 nm in the case of highest oxidation when formed TiO<sub>2</sub> film. The alloy microhardness that was treated with air atmosphere was the 781 HV; 495 HV to the alloy treated in nitrogen atmosphere and 393 HV to the alloy treated in argon atmosphere, showing that the oxidation brought this microhardness increasing.

### **Introduction**

Titanium naturally resists corrosion from acids, alkalis, and natural, salt and polluted waters. In fact, titanium's resistance to seawater is equivalent to that of platinum. This is because titanium is a reactive metal, spontaneously forming a hard, protective oxide film when it comes in contact with any oxygen – as in air or water. If the film is scratched or damaged, as long as oxygen is present it will heal itself. The protective film also makes titanium very resistant to erosion. In high velocity process streams and in rapidly flowing seawater, it can be at least twenty times more erosion resistant than copper-nickel alloys. Titanium's naturally occurring oxide film also gives the metal its unique, softly shimmering beauty. When the thickness of the film is increased (through anodic oxidation) it changes the appearance of the metal over a spectrum of colors [1].

The chemical reactivity of titanium is dependent upon temperature. The metal's action with other substances proceeds more readily at elevated temperatures. This property is specially exemplified by the metal's extreme reactivity to the gases of the atmosphere at high temperatures. This necessitates the use of inert atmospheres for hot working and surface protection for high temperature applications. The rapid combination of titanium with the reactive gases of the atmosphere above 510°C produces surface scale. With larger intervals of time and increase in temperature, the gases diffuse into the lattice. The metal combines with oxygen to form a long series of oxides from TiO to Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, each of which exhibits a different hue and at short time exposures, a rainbow-colored surface film is produced. Although this surface oxidation proceeds at 510°C, no appreciable diffusion into the lattice occurs below 704°C. Ignition of the metal occurs in air at 1204°C, and a pure oxygen atmosphere reduces this temperature to

610°C. Its burning is accompanied by a very bright incandescence, a state which is also produced in a nitrogen atmosphere at temperatures above 816°C.

The reactivity of titanium with nitrogen is similar to its action with oxygen where a yellow-brown scale is formed on the surface as the nitride [2]. Titanium nitride has attracted interest due to its characteristic high hardness and gold-yellow color, and is widely applied as a surface coating [3]. Nitrogen will diffuse into the lattice with a restricted depth of penetration. This property has been employed in the nitride casing of the metal. Most unique of the gas-titanium reactions is that between hydrogen and the metal. The reaction proceeds at temperatures slightly above room temperature, and as much as 400 cc of the gas can be absorbed by one gram of titanium. In small amounts the gas adds as an interstitial, but at higher concentrations the hydride TiH is formed. The addition of hydrogen to titanium is only stable, however, below 360°C; above this temperature the gas is evolved and burns. Early work employed this action to form a protective atmosphere around the metal during some hot processes. The burning hydrogen being evolved penetration by any other gas. However, since the gas is not recoverable, the cost is prohibitive [2]. It has long been known that oxygen, like nitrogen and carbon, can significantly harden titanium alloys, however, little work on the oxidation of titanium alloys has been undertaken from a surface engineering viewpoint [4]. The objective of this work was estimate the effect of the oxidation on the surface of the Ti-6Al-4V alloy at high temperatures.

## Experimental

The Ti-6Al-4V alloy was in the form of ingot with length of 1m and 1,27cm of diameter, acquired from Multialloy Eng. Mat. Ltda, forged and annealed at 190°C during 6 hours and air cooled. The Ti-6Al-4V alloy was cutted in form of disk with length of 0,5cm and 1,27cm of diameter. The characterization of the chemical composition of main elements (wt%), was adequated of the ASTM regulation (B265-89) [5], using the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) in an ARL equipment 3410 model [6].

The samples were prepared using usual metallography methods and then tested at 600°C in an electric furnace in argon, nitrogen and air atmospheres during 24h C and observed the oxidation behavior in each case. The surfaces were analyzed by High Resolution X-Ray Diffraction, using a difratometer X'Pert – MRD Philips with a PW 3050 goniometer Scanning Electronic Microscopy (SEM), using a microscopy LEO 435 VPI model; Scanning Probe Microscopy (AFM) using a microscope Shimadzu SPM-9500J3 and microhardness test using a Digital Microhardness Tester Future Tech FM model. The layer thickness of oxidation was measured by Surface Profiler Tencor.

## Results

The results obtained by ICP-OES were of 89,16 wt% of Ti, 6,61 wt% of Al and 4,23 wt% of V.

The High Resolution X-Ray Diffraction results show that only for the sample treated in air atmosphere presented the forming TiO<sub>2</sub> film in the surface (Fig. 1). The oxidation was more aggressive in air atmosphere and the sample color was dark gray. In argon and nitrogen atmospheres the oxidation suffered by material can't be detected by High Resolution X-Ray Diffraction, just color change was observed (blue in argon and yellow in nitrogen).

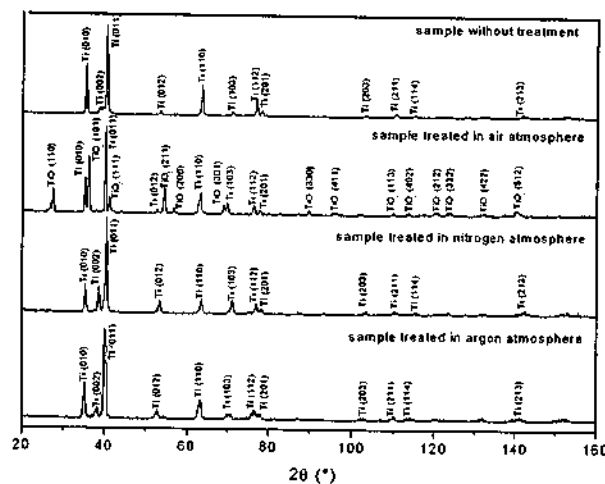


Fig. 1– High Resolution X-Ray Diffraction of the Ti-6Al-V samples treated in different conditions of atmosphere.

The Fig.º2 shows microstructures obtained by SEM of one sample without treatment and one treated at 600°C in air atmosphere. In samples tested in argon and nitrogen atmospheres the microstructure was very similar to the sample no treated.

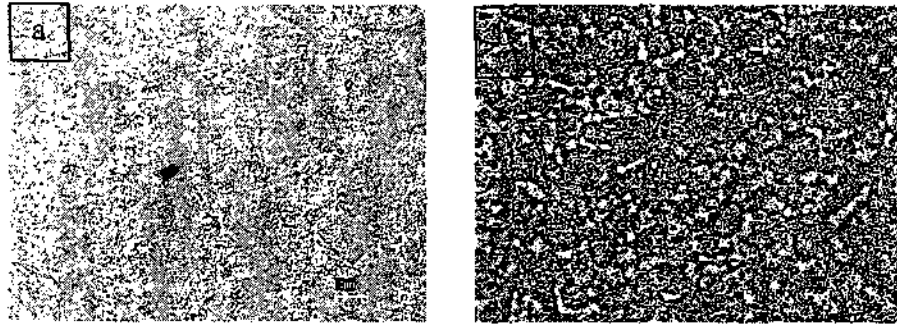


Fig.º2 - Microstructures obtained by SEM of one sample without treatment (a) and one treated at 600°C in air atmosphere (b).

It wasn't measure the layer thickness of oxidation by Surface Profiler in samples treated in argon and nitrogen atmospheres, in these cases the oxidation was very mild. The oxidation layer measured by in sample treated in air was approximately 10-12µm and its surface roughness was approximately 22 nm (Fig.º3).

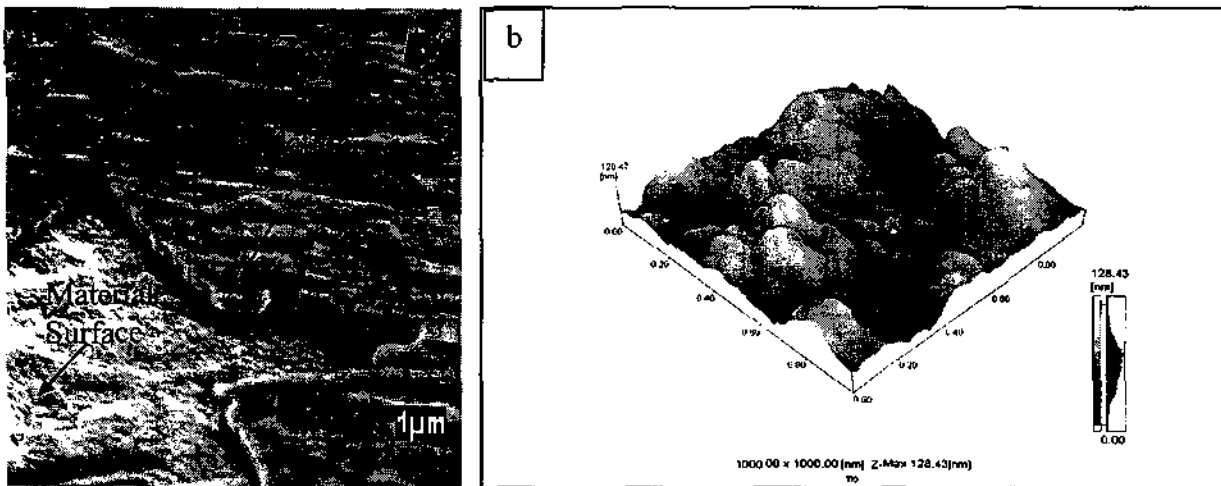


Fig.º3 – Microstructure of oxidation layer by SEM (a) and surface roughness obtained by AFM (b).

The samples microhardness was 781 HV to air atmosphere; 495 HV to nitrogen atmosphere and 393 HV to the alloy treated in argon atmosphere, showing that the oxidation brought to the microhardness increasing (Tab.º1).

Tab.º1 – Microhardness measures of the Ti-6Al-V samples treated in different conditions of atmosphere.

Sample	Microhardness (HV)
Without Treatment	336
Air Atmosphere	781
Nitrogen Atmosphere	495
Argon Atmosphere	393

## Conclusions

It wasn't measure the layer thickness of oxidation in samples treated in argon and nitrogen atmospheres, in these cases the oxidation was very mild. The oxidation layer measured by in sample treated in air atmosphere was approximately 10-12 $\mu$ m and its surface roughness was approximately 22 nm with the formation of TiO<sub>2</sub> film. The alloy microhardness that was treated with air atmosphere was the 781 HV; 495 HV to the alloy treated in nitrogen atmosphere and 393 HV to the alloy treated in argon atmosphere, showing that the oxidation brought this microhardness increasing.

## Acknowledgment

FAPESP (Proc. 02/04736-7) for financial support.

## References

- [1] International Titanium Association: *Titanium Facts* 1999.
- [2] S. Abkowitz, J.J. Burke and R.H. Hiltz Jr.: *Technology of Structural Titanium*. D. Van Nostrand Company (1955), p.31-32.
- [3] C.T. Huang and J.G. Duh: *Vacuum* Vol. 46 (1995), p.1465.
- [4] H. Dong and X.Y. Li: *Materials Science and Engineering A* Vol. 280 (2000), p.304-304.
- [5] American Society for Testing and Materials, Philadelphia. B265-89 (1990), p.6.
- [6] M.J.R Barboza: "Estudo e Modelagem sob Condições de Fluência da Liga Ti6Al4V". Tese de doutorado. ITA, São José dos Campos – SP, (2001), p.1-4.

## **INFLUENCE OF THE OXIDATION IN CREEP OF Ti-6Al-4V ALLOY**

**Reis, D.A.P.<sup>1,\*</sup>; Silva, C.R.M<sup>2</sup>; Nono, M.C.A.<sup>1</sup>; Piorino, F.<sup>2</sup>; Barboza, M.J.R.<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, São José dos Campos, Brasil.

<sup>2</sup>Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, Brasil.  
danieli@las.inpe.br

The Ti-6Al-4V alloy is the most important of the titanium alloys used in engineering, combining excellent formability, weldability and a range of attractive physico-chemical properties such as good corrosion resistance and good metallurgical stability [1]. Ti-6Al-4V is currently used in aeronautic and aerospace industry mainly for applications that require resistance at high temperature such as, blades for aircraft turbines and steam turbine blades [2]. The titanium affinity by oxygen is one of main factors that limit the application of their alloys as structural materials at high temperatures. The oxidation produce a material loss through the growth of the oxide layer and the hardening by oxygen dissolution [3-4]. Notables advances have been observed in the development of titanium alloys with the objective of improving the specific high temperature strength and creep-resistance properties. However, the surface oxidation limits the use of these alloys in temperatures up to 600°C [5].

The objective of this work was estimate the influence of the oxidation in the useful life in creep of the Ti-6Al-4V alloy. The samples were analyzed by High Resolution X-Ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and microhardness test. The samples of Ti-6Al-4V were polished and treated during 24 hours at 600°C and observed the oxidation behavior in each case using argon, nitrogen and air atmospheres. The figure 1 shows microstructures obtained by SEM of one sample without treatment and one treated at 600°C in air atmosphere. In samples tested in argon and nitrogen atmospheres the microstructure were very similar to the sample no treated. The oxidation was more aggressive in air atmosphere, forming TiO<sub>2</sub> film in the surface, observed by High Resolution X-Ray Diffraction and the sample color was dark gray. In argon and nitrogen atmospheres the oxidation suffered by material was not detected by High Resolution X-Ray Diffraction, just color change was observed (blue in argon and yellow in nitrogen). The oxidation layer was approximately 0,81µm and its surface roughness was approximately 22 nm in the case of highest oxidation when formed TiO<sub>2</sub> film (figure 2). The samples microhardness was 781 HV to air atmosphere; 495 HV to nitrogen atmosphere and 393 HV to the alloy treated in argon atmosphere, showing that the oxidation brought to the microhardness increasing.

Using the Ti-6Al-4V alloy produced specimens to creep test. The specimens were tested by creep at 600°C in argon, nitrogen and air atmospheres using 250 MPa. The figure 3 shows the creep curves obtained. When the Ti-6Al-4V was treated in argon and nitrogen atmospheres the effect the oxidation is smaller and the behavior of the creep curves shows that the useful life is better in atmospheres not so oxidant, there is an increasing of ductility of material (final deformation) and useful life. Occurs a decreasing of steady state creep in function of the reduction of oxidation process, showing that for the Ti-6Al-4V alloy their useful life is strongly affected by the atmosphere that is submitted because the oxidation suffered by the material.

### **Acknowledgements:**

FAPESP (Proc. 02/04736-7) for financial support.

### **References:**

- [1] T. Sakai, M. Ohashi and K. Chiba, *Acta Metall.* 36 (1988) 1781.
- [2] W.S. Lee and C.F. Lin, *Journal Materials Processing Technology* 75 (1998) 127-136.
- [3] G. Welsch and I. A.Kahveci, In Grobstein and J.Doychak eds. "Oxidation of High-Temperature Intermetallics TMS" (1988) 207.
- [4] M.J.R. Barboza, Tese de doutorado. "Estudo e modelagem sob condições de fluência da liga Ti-6Al-4V" ITA (2001) 1-4.
- [5] M.W. Kearns and J.E. Restall, *Sixth World Conf. On Titanium SU8* (1998) 396.

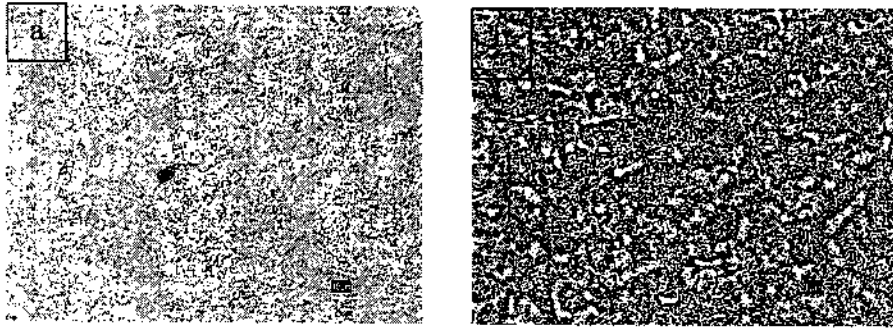


Figure 1 - Microstructures obtained by SEM of one sample without treatment (a) and one treated at 600°C in air atmosphere (b).

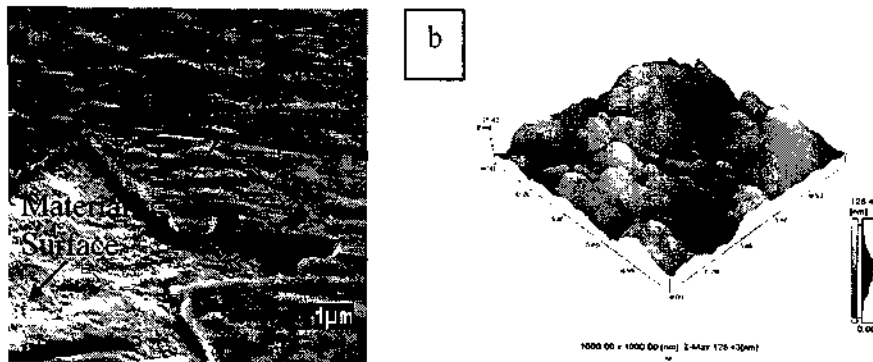


Figure 2 – Microstructure of oxidation layer by SEM (a) and surface roughness obtained by AFM (b).

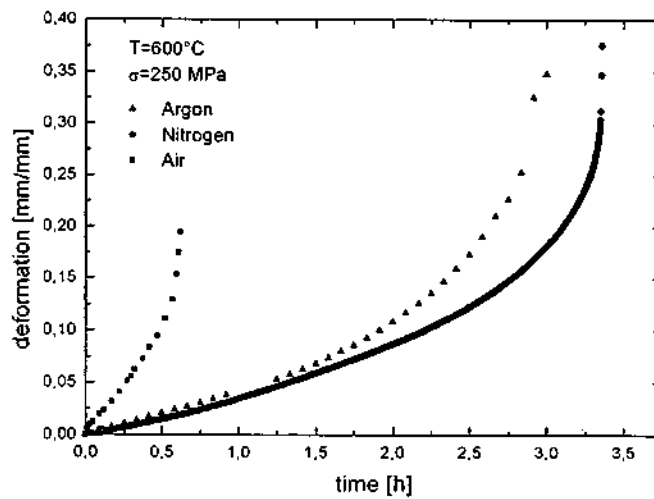


Figure 3 – Creep curves at 600°C and 250MPa obtained in argon, nitrogen and air atmospheres.



## EFFECT OF THE ATMOSPHERE IN CREEP OF Ti-6Al-4V ALLOY

D.A.P. Reis<sup>a,\*</sup>, C.R.M. Silva<sup>b</sup>, M.C.A. Nono<sup>a</sup>, M.J.R. Barboza<sup>c</sup>; F. Piorino<sup>b</sup>, E.A.C. Perez<sup>c</sup>,  
E.B.Taddei<sup>d</sup>.

<sup>a</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LAS, São José dos Campos 12201-970, Brazil.

<sup>b</sup> Centro Técnico Aeroespacial, IAE, São José dos Campos 12228-904, Brazil.

<sup>c</sup> Faculdade de Engenharia Química de Lorena, DEMAR 12600-000, Lorena, Brazil.

<sup>d</sup> Instituto Tecnológico da Aeronáutica, IAE, São José dos Campos 12228-904, Brazil.

### Abstract

Constant load creep tests were conducted with Ti-6Al-4V alloy in air and in nitrogen atmosphere at 600°C. Results indicate that the creep resistance of the alloy in nitrogen atmosphere is greater than in air. The results also show that the steady-state creep rate and the time to the onset of secondary creep follow power-law creep equations, with stress exponents of 4,57 and 6,0 for the primary creep and 4,26 and 5,31 for the steady-state creep. Previously reported results about the activation energies and the stress exponents values indicate that the primary and stationary creep, for both test conditions, was probably controlled by dislocation climb. The creep-rupture data follows the Monkman-Grant relationship. The decrease in ductility after creep in air is larger than creep under nitrogen atmosphere due to oxidation and surfaces cracks.

Keywords: Ti-6Al-4V; Creep; Nitrogen atmosphere

\* Corresponding author: Tel.: +55 (12) 3047-6421; fax: +55 (12) 3047-6405

E-mail address: danieli@las.inpe.br

## 1. Introduction

Titanium and its alloys are excellent for applications in structural components submitted to high temperatures owing to their high strength to weight ratio, good corrosion resistance and metallurgical stability. Ti-6Al-4V is the workhorse of titanium industry and is extensively used in advanced jet engine components. Its high creep resistance is of great importance in enhancing engine performance [1]. However, the affinity by oxygen is one of main factors that limit its application as structural material at high temperatures. The high solid solubility of oxygen in titanium results in material loss and in the formation of hard and brittle layer during elevated temperature air exposure. The reactivity of titanium and its alloys with nitrogen is similar to its action with oxygen, where an oxide layer is formed on the surface as the nitride [2]. Advances have been observed in the development of titanium alloys with the objective of improving the creep properties, although the surface oxidation limits the use of these alloys in temperatures up to 600°C [3]. A substantial part of the creep research has been devoted to Ti-6Al-4V due to its industrial and technological importance. Its creep properties in air have been well documented. However, its creep behavior in nitrogen atmosphere has only rarely been investigated.

In this context, the purpose of this preliminary study is to evaluate the influence of the atmosphere on the creep behavior of a Ti-6Al-4V alloy for short-term tests.

## 2. Experimental procedure

The material chosen for the present study was hot-forged 12,7 mm diameter rod of commercial Ti-6Al-4V alloy with the same specifications as published by ASTM [4]. The microstructure consists of equiaxed  $\alpha$  grains with average size about 10  $\mu\text{m}$ . The  $\beta$  phase is present in the  $\alpha$  grains boundaries. Tensile test was performed at 600°C in air according to ASTM standard E 21 specification [5]. The tensile properties are summarized in Table 1 namely, 0,2% yield stress (YS), ultimate tensile stress (UTS), elongation (EL) and reduction of area (RA).

Constant load creep tests were conducted on a standard creep machine in air and nitrogen atmosphere, at stress of 125, 250 and 319 MPa at a temperature of 600°C. Samples with a gage length of 18,5 mm and a diameter of 3,0 mm were used for all tests. The creep tests were performed according to ASTM E139 standard [6.].

Table 1 - Tensile properties of Ti-6Al-4V alloy.

T (°C)	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)
600	377	407	46	85,7

### 3. Creep results and discussion

Representative creep curves of Ti-6Al-4V are displayed in Figure 1 in air and in nitrogen atmospheres.

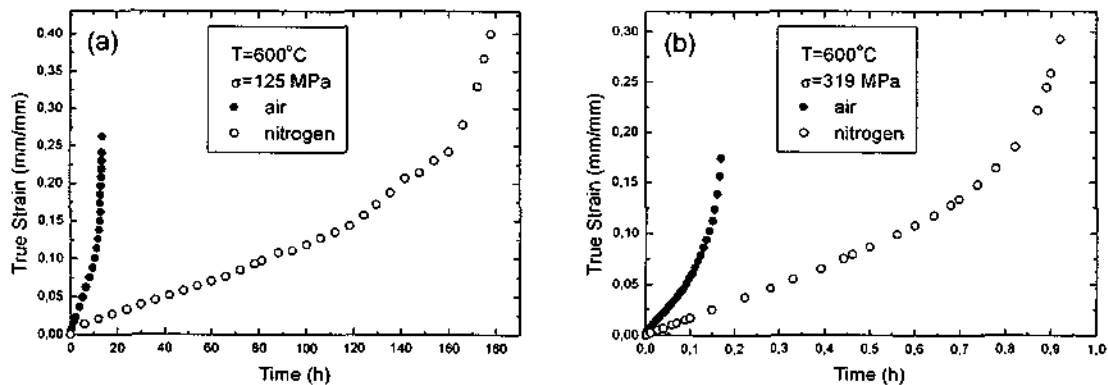


Fig. 1. Typical creep curves of Ti-6Al-4V: a) at 600°C / 125 MPa; b) at 600°C / 319 MPa.

Ti-6Al4V alloy exhibits a normal creep curve consisting of primary, secondary and tertiary stages. There is a relatively short initial period of decreasing primary creep rate that is associated with hardening due to the accumulation of dislocations and final short period of sharply increasing tertiary creep rate those results from the initiation and growth of damage such as cavities and necking. However, most of the creep life is dominated by a constant creep rate that

is thought to be associated with a stable dislocation configuration due to recovery and hardening process [7,8].

Results from the creep tests are summarized in Table 2, which show the values of primary creep time ( $t_p$ ) defined as the ending of primary creep, secondary creep rate ( $\dot{\epsilon}_s$ ), strain at fracture ( $\epsilon_f$ ) and time to rupture ( $t_r$ ).

Table 2 - Creep data at 600°C.

Conditions	$\sigma$ (MPa)	$t_p$ (h)	$\dot{\epsilon}_s$ (1/h)	$\epsilon_f$ (mm/mm)	$t_r$ (h)	RA (%)
Air	125	0,833	0,00901	0,263	14,0	75,83
	250	0,031	0,1597	0,194	0,62	75,83
	319	0,012	0,499	0,174	0,17	62,99
Nitrogen	125	24,0	0,00104	0,399	178	82,64
	250	0,353	0,03169	0,341	3,68	65,97
	319	0,089	0,1665	0,293	0,92	56,44

The highest values of  $t_p$  and  $t_r$  and the reduction of the steady-state creep rate demonstrate that the higher creep resistance of Ti-6Al-4V in nitrogen atmosphere. This fact is related with the hard and thin nitride surface layer formed during creep tests [9]. Figure 2 and 3 show the stress dependence of primary creep time and of the steady-state creep rate for both test conditions. By standard regression techniques, the results can be described in terms of power-law creep equations:

$$t_p = A\sigma^{-m} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B\sigma^n \quad (2)$$

where A and B are constant dependents on temperature and structure. The values of m and n are the stress exponents.

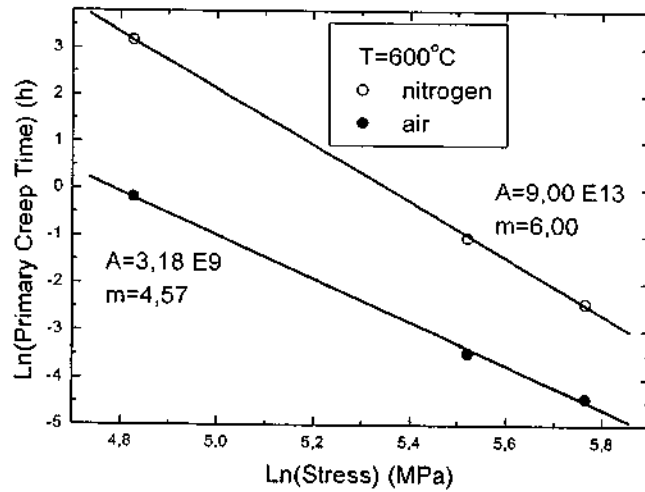


Fig. 2. Stress dependence of primary creep time in air and nitrogen atmosphere.

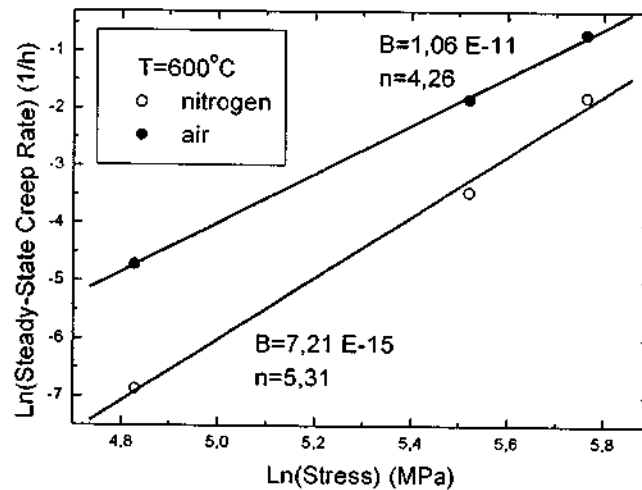


Fig. 3. Stress dependence of steady-state creep rate in air and nitrogen atmosphere.

The stress exponents obtained all lie in the range from 4,26 to 6,0. Previously reported results about the apparent activation energies of creep in air indicate that  $Q_p = 309$  kJ/mol and  $Q_s = 319$  kJ/mol for primary and secondary creep, respectively [10,11]. These values correspond to the activation energy of lattice self-diffusion of titanium in the  $\alpha$  phase [12]. The correlation between  $Q_p$  and  $Q_s$  and the stress exponents may indicate that the creep is controlled by dislocation climb for both test conditions [13,14].

Despite differences in the test conditions, the creep-rupture data follow the Monkman-Grant relationship [15], as show in Figure 4, and can be described as:

$$t_r (\dot{\epsilon}_s)^M = C \quad (3)$$

By standard regression techniques, the proportionality between  $\dot{\epsilon}_s$  and  $t_r$  is obtained for  $M = 1,094$  and  $C = 0,091$  in nitrogen atmosphere and in air.

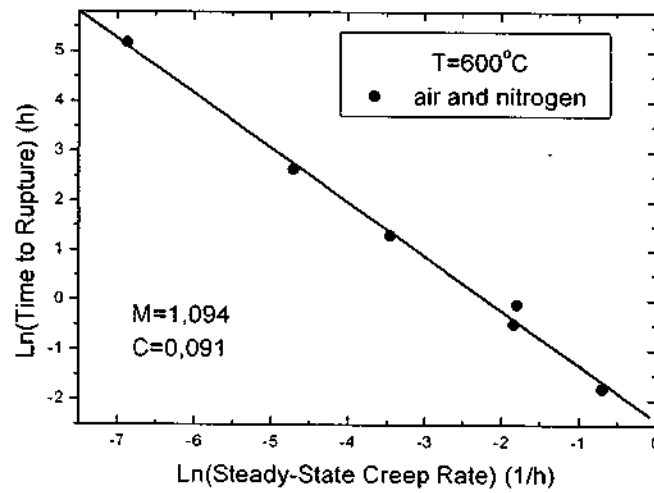


Fig. 4. Dependence of steady-state creep rate on the time to rupture.

The values of  $\epsilon_f$  are plotted as a function of applied stress in Figure 5. In the case of Ti-6Al-4V the decrease in ductility after creep in air is larger than creep under nitrogen atmosphere.

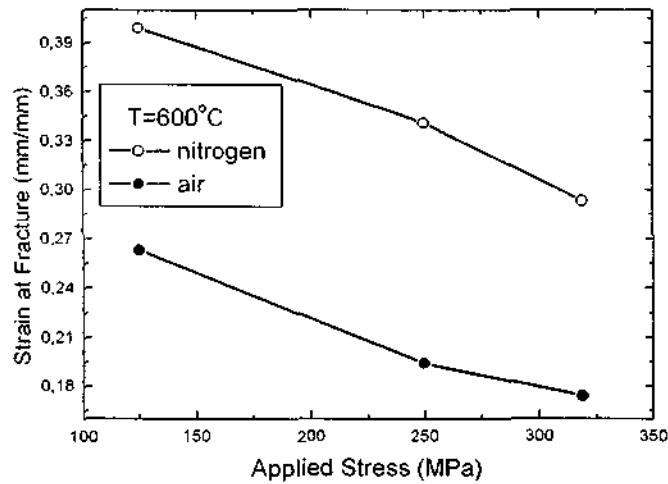


Fig. 5. Strain at fracture as a function of applied stress.

The ductility loss could be correlated with the depth of air contamination. It must be recognized that the effect of the contaminated layer on creep properties is dependent on the test specimen geometry, as well as, the chemical reactivity of titanium is dependent upon temperature. The metal combines with oxygen to form a long series of oxides from TiO to Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub> [2,16,17]. Therefore, the variation in ductility with the applied stress can be correlated with oxidation effects and surface cracks due to elevated temperature exposure in air.

#### 4. Conclusions

The creep properties of Ti-6Al-4V in air and in nitrogen atmosphere were investigated at 600°C. The main results can be summarized as follows.

1. Exposure at high temperature in nitrogen atmosphere increases the creep resistance of the alloy at 600°C in the range from 125 to 319 MPa.
2. For both test conditions the steady-state creep rate and the time to the onset of secondary creep can be described by power-law creep equations with stress exponents in the range from 4,26 to 6,0.

3. The results for creep tests in air and under nitrogen atmosphere indicated that the primary creep, as well as the steady-state creep, is controlled by dislocation climb.
4. The relation between time to rupture and steady-state creep rate obeyed the equation  $t_r (\dot{\epsilon}_s)^M = C$ , with  $M = 1,094$  and  $C = 0,091$  in air and in nitrogen atmosphere.
5. The decrease in ductility in air is larger than in nitrogen atmosphere and is correlated with oxidation effects and surface cracks.

#### References

- [1] R.R. Boyer, Mater. Sci. Eng. A 213 (1996) 103.
- [2] S. Abkowitz, J. J. Burke, R. H. Hiltz Jr., Technology of Structural Titanium. D. Van Nostrand Company (1955), p.31-32.
- [3] F. J. Seco, A. M. Irissari, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struc., 24 (2001) 741.
- [4] Metals Handbook, Desk edition, Howard E. Boyer and Timothy L. Gall, eds., ASM International, 1985.
- [5] ASTM E 21-92 Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials. In Annual Book of ASTM Standards. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA., 1989.
- [6] ASTM E139 Standard test methods for conducting creep, creep rupture and stress-rupture of metallic materials. In Annual Book of ASTM Standards, Vol. 30.01. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA., 1989.
- [7] B. F. Dyson, M. Mc Lean, ISIJ Int. 30 (1990) 802.
- [8] M. J. R. Barboza, ITA, São José dos Campos, Brazil, Doctoral Thesis, (2001), 194p.
- [9] A. Rosen, A. Rottem, Mater. Sci. Eng. 22 (1976) 23.
- [10] M. J. R. Barboza, C. Moura Neto, C. R. M. Silva, Mater. Sci. Eng. A (2003), in revision.
- [11] M. Es-Souni, Metall. Mater. Trans. A, 32 (2001) 285.
- [12] M. Köppers, Chr. Herzig, M. Friesel, Y. Mishin, Acta Mater. 45 (1997) 4181.



- [13] J. H. Zhu, P. K. Liaw, J. M. Corum, H.E. McCoy Jr, *Mettal. Mater. Trans. A*, 30 (1999) 1569.
- [14] F.Tang, S. Nakazawa, M. Hagiwara, *Mater. Sci. Eng. A* 325 (2002) 194.
- [15] F. C. Monkman, N. J. Grant, *Proc. ASTM*, 1965, Vol.56, p.593-620.
- [16] C. Quesne, C. Duong, F. Charpentier, J. F. Friès, P. Lacombe, *J. of the Less-Common Metals*, 68 (1979) 133.
- [17] International Titanium Association: *Titanium Facts 1999*.

#### Acknowledgement

FAPESP (Proc. 02/04736-7) for financial support.

**Apresentado no Fourth International Latin American Conference on Powder Technology. Guarujá, 19 – 21 de novembro de 2003. Submetido para publicação no periódico Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.**

## **MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF PSZ SINTERED IN LOW OXIGEN PARTIAL PRESSURE.**

**Reis, D.A.P.<sup>1</sup>; Silva, C.R.M.<sup>2</sup>; Nono, M.C.A.<sup>1</sup>; Almeida, D.S.<sup>2</sup>; and Cairo, C.A.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, S. J. Campos, Brasil.

<sup>2</sup>Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, S. J. Campos, Brasil.

danieli@las.inpe.br

Thermomechanical and electrical properties of zirconia-based ceramics have led to a wide range of advanced and engineering ceramic applications like solid electrolyte in oxygen sensors, fuel cells and furnace elements and its low thermal conductivity has allowed its use for thermal barrier coatings for aerospace engine components.

In this work, PSZ (partially stabilized zirconia) was studied to analyze the behavior during sintering in low oxygen partial pressure. The zirconia used was partially stabilized with yttria 8 wt%. The sintering temperatures used were 1600°C, 1700°C, 1800°C and 1900°C. The microstructural investigation was done using Scanning Electron Microscope, X Ray Diffraction and density analysis.

The values of samples density showed that the increasing in sintering temperature was favorable to the material densification. The monoclinic phase converted in tetragonal and cubic phases. The tetragonal phase maintains constant in all sintering temperatures, but the cubic phase

increased at 1700°C and 1800°C. The lattice parameters were calculated and showed similar in all sintering temperature.

Keywords: PSZ zirconia; sintering; densification.

## **Introduction**

Pure zirconium oxide is an allotropic material and has a cubic structure from its melting point at 2680°C down to 2370°C, where it transforms to a tetragonal structure of similar cell size. Because of this small difference in crystalline cell volume, thermal cycling across the cubic-tetragonal transition temperature does not impose severe internal stresses. Following further cooling to below 1170°C, zirconia transforms to the monoclinic structure, which has about a 4% larger crystalline cell volume than the tetragonal structure [1]. Large internal stresses are generated as the transformation front sweeps through the material, which can lead to crack initiation. Commercially useful zirconia is alloyed with yttria, which has a cubic-plus-tetragonal two-phase field in its phase diagram (Fig.1) and inhibits the low-temperature tetragonal-to-monoclinic transformation [1, 2, 3].

Partially stabilized zirconia (PSZ) generally consisting of a cubic-ZrO<sub>2</sub> matrix with a dispersion tetragonal precipitates [5]. Specimens containing oxygen-deficient ZrO<sub>2</sub> have a very high affinity for oxygen and must be fired under conditions where the oxygen pressure is very low [6]. Partially stabilized zirconia, with about 6.5 to 9 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostly avoids the monoclinic phase and the fully stabilized cubic-only phase, which is known to have less thermal shock resistance than the dual-phase cubic-plus-tetragonal structure [7].

A large cubic + tetragonal field exists which permits the formation of a partially stabilized zirconia (PSZ). Sintering is done at higher temperatures (up to 1700°C) to ensure tetragonal is taken into solution for the generation of fine, metastable tetragonal particles. The

structures formed are complex. Under conditions of slow cooling from sintering and subsequent ageing, a diffusional reaction occurs giving tetragonal precipitates in a cubic matrix. The morphology of the tetragonal precipitates depends on the ageing temperature and time. However, with rapid cooling a displacive transformation occurs forming another tetragonal phase,  $t'$ , which has a lower  $c/a$  ratio than the normal tetragonal and contains the same quantity of yttria as the cubic [8].

Transformation toughening in  $ZrO_2$ -containing ceramics requires the presence of metastable tetragonal ( $t'$ ) zirconia, so that toughening obtainable from the stress-induced martensitic transformation to monoclinic ( $m$ ) symmetry can be realized. When this type of ceramics is sintered in oxygen-deficient conditions, transformable cubic ( $c$ ) phase appears, as a result of nonstoichiometry of  $ZrO_2$  [9].

## **Experimental**

The  $ZrO_2$  powder used was produced and calcined (900°C for 2 h) by Instituto de Pesquisas Energéticas (IPEN) with 97,5% of purity. The  $Y_2O_3$  powder used had 99,6% of purity. The mixture of 8%wt of  $Y_2O_3$  was made in a planetary ball mill. After, the powder was compacted in samples of 8 g in a steel die with internal diameter of 20 mm using a uniaxial hydraulic press Carver. To improve the densification, the samples was compacted in na isostatic press Paul Weber, with compaction speed of 15 MPa/s till a pressure of 250 MPa. The ceramic samples were sintered in vacuum of  $10^{-7}$  Pa in a Thermal Technology Inc. furnace. The sintering temperatures used were 1600°C, 1700°C, 1800°C and 1900°C during 30 min. The microstructural investigation was done using Scanning Electron Microscope (SEM), X Ray Diffraction (XRD) and density analysis.

The  $ZrO_2 + 8wt\% Y_2O_3$  samples were prepared using usual metallography methods. To the grain boundary and porosity development used acid attack with phosphoric acid 85% at 250°C [10].

## Results and Discussion

The relative density used a methodology based in Archimedes principle that considers the air relative density [11]; it used the value of  $6,05 \text{ g.cm}^{-3}$  to the Y-PSZ [8].

The value of relative density for a green  $ZrO_2 + Y_2O_3$  tip was 50,13%. Fig. 2 shows the values of relative density to the different sintering temperatures. The increasing of sintering temperature is favorable to the material densification.

Fig. 3 shows the values of linear shrinkage to the different sintering temperatures. The linear contraction depends of the sintering temperature.

Fig. 4 to 5 shows the X ray diffraction of the  $ZrO_2$  powder and of the  $ZrO_2 + Y_2O_3$  sintering samples, respectively. The identification of phases present in  $ZrO_2$  was done using JCPDS files [12] n° 13-307 to monoclinic phase, 17-923 to tetragonal phase and 27-997 to cubic phase. The quantity analysis of present phases in  $ZrO_2$  based ceramics is so important to the study of phase's transformation tetragonal (t) – monoclinic (m) and its relation with material hardening [13]. In this method is used the ratio between the reflection intensities of three crystalline phases present (tetragonal, cubic and monoclinic). Then, is possible to obtain the molar fraction of the material phases through the X Ray Diffraction using equations suggested by Robert Miller [7]:

$$\frac{M}{T+C} = 0,82 \frac{I(11\bar{1})m + I(111)m}{I(111)t + c} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\frac{C}{T} = 0,88 \frac{I(400)c}{I(400)t + I(004)t} \quad (\text{Eq.2})$$

$$M + T + C' = 1.00 \quad (\text{Eq.3})$$

where M, T, and C denote the mole percentages of the monoclinic, tetragonal and cubic phases, respectively, and  $I(hkl)$  is the integrated intensity for the (hkl) diffraction peak. From the peaks identification correspond to present phases of ceramic samples it's possible to calculate the molar fraction of monoclinic (M), tetragonal (T) and cubic (C) phase. Table I shows the phase contents and lattice parameters of ceramic samples sintering at 1600, 1700, 1800 e 1900°C in vacuum. The phase content of monoclinic phase (M) was decreased with the sintering temperature, it was waited because the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  phase diagram, Fig. 1, shows that in sintering temperatures used the monoclinic phase converts in tetragonal and cubic phases. Maybe if the samples had stayed for more time in sintering temperature, the monoclinic phase had converted completely in tetragonal and cubic phases. Another hypothesis is that the grain size of microstructure was large and hindering the conversion step of monoclinic phase to tetragonal and cubic phases. The tetragonal phase maintains constant in all sintering temperatures, but the cubic phase increased at 1700°C and 1800°C. The lattice parameters were calculated and showed similar in all sintering temperature.

Fig. 6 shows micrographies of ceramic samples obtained by SEM. The acid attack revealed the grain boundary and the porosity. The increasing of temperature was favorable to the densification through of the decreasing of the porosity.

## Conclusions

The values of samples density showed that the increasing in sintering temperature was favorable to the material densification. The values of molar fraction of monoclinic phase decreased when the sintering temperature increased. The monoclinic phase converted in tetragonal and cubic phases. The tetragonal phase maintains constant in all sintering temperatures, but the cubic phase increased at 1700°C and 1800°C. The lattice parameters were calculated and showed similar in all sintering temperature.

## Acknowledgements

To FAPESP (Proc. 02/04736-7) for financial support.

To the Energetic Researches Institute (IPEN) for the ZrO<sub>2</sub> donation.

## References

- [1] Van Valzah, J.R. and Eaton, H.E. *Surf. Coat. Technol.* vol.46, p.289-300, 1991.
- [2] Bratton R. J. and Lau, S.K. *Adv. Ceram.* vol.3: Science and Tecnology of Zirconia, American Ceramic Society, p.226-240, 1981.
- [3] Subbarao, E.C. *Adv. Ceram.*, vol.3: Science and Tecnology of Zirconia, American Ceramic Society, p.1-13, 1981.
- [4] Scott, H.G. *J. Mat. Sci.*, v.10, (9), p.1527-1535, 1975.
- [5] Hannink, R.H.J. et. al. *J.Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461, 2000.
- [6] Ruh R., Garret, H.J. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 50, n.5, 1967.
- [7] Miller, R.A. et al. *Adv. in Ceram.*, vol.3 Science and Tecnology of Zirconia, American Ceramic Society, p.241-253, 1981.
- [8] Lee, W.E.; Ramforth, *W.M. Chapman and Hall*, London, p.318, 1994.

- [9] Tomaszewski, H., Godwod, K. *J. European Ceramic Society*, v.15, p.17-23, 1995.
- [10] Petzow, G. *ASTM International*, 2<sup>nd</sup> ed., 1999.
- [11] Oliveira, M.C.; Cairo, C.A.A.; et. al. *Anais do 21º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, GO*, p.533-539, 1987.
- [12] JCPDS – *International Center for Diffraction Data*. Swarthmore, Pennsylvania, 1979.
- [13] Nono, M.C.A. *Tese de Doutorado*, ITA, S. J. Campos, p.50, 1990.



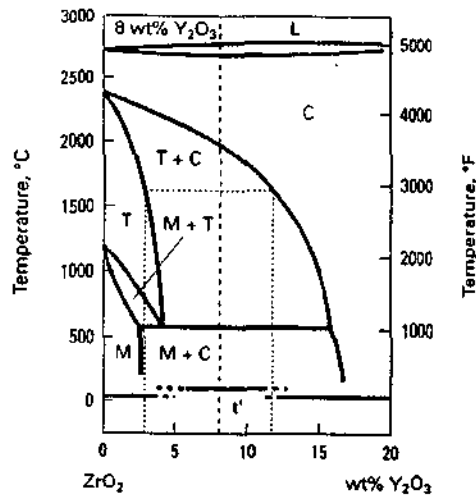


Fig.1 – Phase diagram of the  $ZrO_2$ -rich region of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system [4].

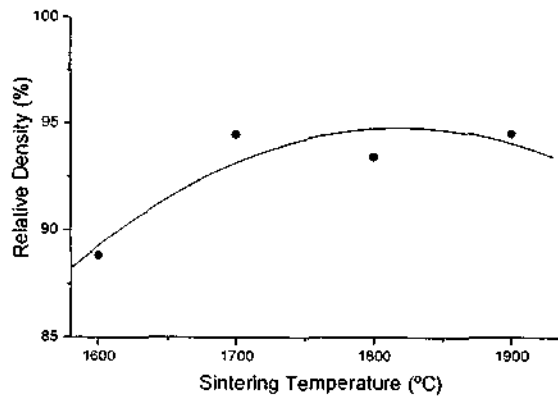


Fig.2 – Values of relative density obtained for different sintering temperatures.

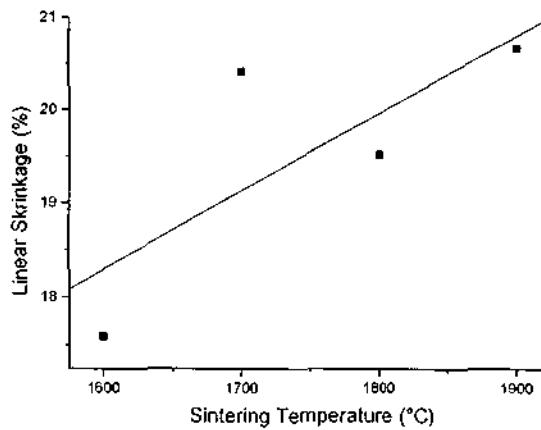


Fig.3 – Values of linear shrinkage for different sintering temperatures.

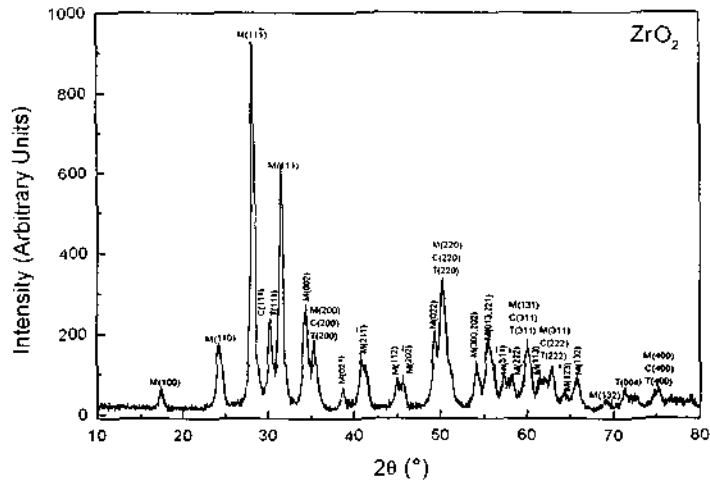


Fig. 4 – X Ray Diffraction obtained for  $ZrO_2$  powder.

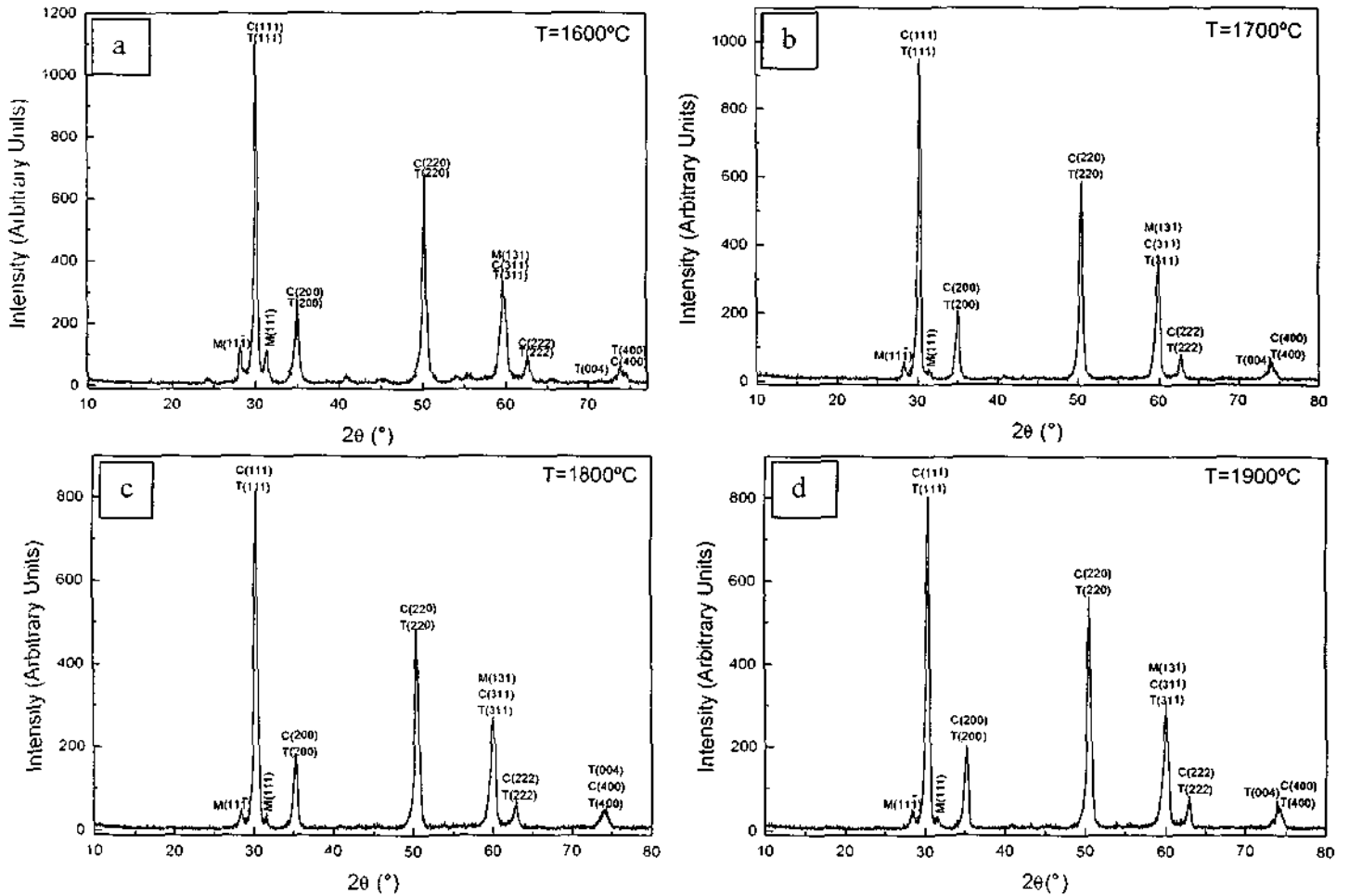


Fig.5 – X Ray Diffraction obtained for  $ZrO_2 + Y_2O_3$  samples sintered at

a)  $1600^\circ C$ , b)  $1700^\circ C$ , c)  $1800^\circ C$  and d)  $1900^\circ C$ .

Table I – Phase contents and lattice parameters of sintering samples.

Sample	Phase (mol %)			Family Planes		Lattice Parameters		
						Tetragonal		Cubic
	M	T	C	{111}	{004}	a (Å)	c (Å)	a (Å)
1600°C	15,53	55,85	28,62	30,21°	71,61°	5,05	5,27	5,12
1700°C	8,05	50,80	41,15	30,41°	71,69°	5,01	5,26	5,09
1800°C	8,60	50,81	40,59	30,37°	71,63°	5,01	5,26	5,10
1900°C	8,21	58,57	33,22	30,37°	71,85°	5,02	5,25	5,10

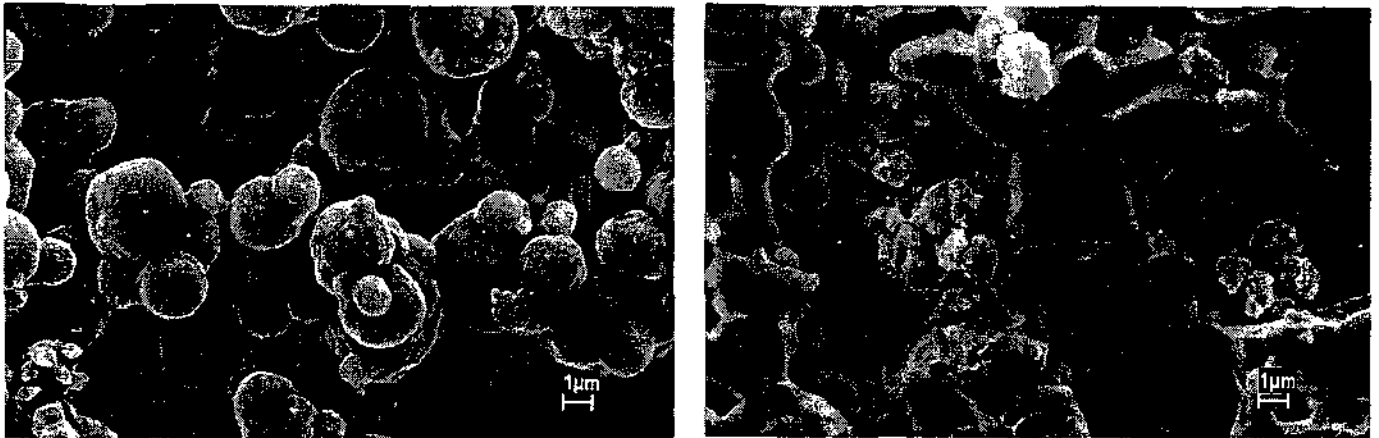


Fig.6 – Micrographies of  $ZrO_2-Y_2O_3$  samples sintered obtained by MEV:

a) 1600°C and b) 1800°C

*A ser apresentado no 59º Congresso Anual - Internacional da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 19 a 22 de julho de 2004.*

## **EVALUATION OF THE PRIMARY AND SECONDARY CREEP STAGES OF THE Ti-6Al-4V ALLOY WITH ATMOSPHERE CONTROLLING**

D.A.P. Reis<sup>a,\*</sup>, C.R.M. Silva<sup>b</sup>, M.C.A. Nono<sup>a</sup>, M.J.R. Barboza<sup>c</sup>; F. Piorino<sup>b</sup>, E.A.C. Perez<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LAS, São José dos Campos 12201-970, Brazil.

<sup>b</sup> Centro Técnico Aeroespacial, IAE, São José dos Campos 12228-904, Brazil.

<sup>c</sup> Faculdade de Engenharia Química de Lorena, DEMAR 12600-000, Lorena, Brazil.

### **Abstract**

The objective of this work was to evaluate the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy focusing on the determination of the experimental parameters related to the primary and secondary creep states. Constant load creep tests were conducted with Ti-6Al-4V alloy in air and in nitrogen atmosphere at 600°C and 700°C. Results indicated that the creep resistance of the alloy in nitrogen atmosphere is greater than in air. Previously reported results about the activation energies and the stress exponents values indicate that the primary and stationary creep, for both test conditions, was probably controlled by dislocation climb. The decrease in ductility after creep in air is larger than creep under nitrogen atmosphere due to oxidation and surface cracks.

**Keywords:** Ti-6Al-4V; Creep; Nitrogen atmosphere

## **THE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE EXPOSURE IN CREEP OF THE Ti-6Al-4V ALLOY**

**Reis, D.A.P.<sup>1</sup>; Silva, C.R.M.<sup>2</sup>; Nono, M.C.A.<sup>1</sup>; Piorino, F.<sup>2</sup>; Barboza, M.J.R.<sup>3</sup>; Perez, E.A.C.<sup>3</sup>; Santos, D.R.<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, São José dos Campos, Brasil.

<sup>2</sup>Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, Brasil.  
danieli@las.inpe.br

The titanium affinity by oxygen is one of main factors that limit the application of their alloys as structural materials at high temperatures. Notables advances have been observed in the development of titanium alloys with the objective of improving the specific high temperature strength and creep-resistance properties. However, the surface oxidation limits the use of these alloys in temperatures up to 600°C. The objective of this work was estimate the influence of the oxidation in the life time in creep of the Ti-6Al-4V alloy.

The samples were analyzed by High Resolution X-Ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and microhardness test. The samples of Ti-6Al-4V were polished and treated during 24 hours at 600°C and observed the oxidation behavior in each case using argon, nitrogen and air atmospheres. The oxidation was more aggressive in air atmosphere, forming TiO<sub>2</sub> film in the surface. The oxidation produced a material loss through the growth of the oxide layer and the hardening by oxygen dissolution. Using the Ti-6Al-4V alloy produced specimens to creep test. The specimens were tested by creep at 600°C in argon, nitrogen and air atmospheres using 250 MPa.

When the Ti-6Al-4V was treated in argon and nitrogen atmospheres the effect the oxidation is smaller and the behavior of the creep curves shows that the useful life is better in atmospheres not so oxidant, there is an increasing of ductility of material (final deformation) and useful life. Occurs a decreasing of steady state creep in function of the reduction of oxidation process, showing that for the Ti-6Al-4V alloy their useful life is strongly affected by the atmosphere that is submitted because the oxidation suffered by the material.

**Keywords:** Ti-6Al-4V, oxidation, high temperature.

*A ser apresentado no Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Vienna, 17-21 de outubro de 2004.*

## **INFLUENCE OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON ZIRCONIA PSZ SINTERED.**

**Reis, D.A.P.<sup>1</sup>; Silva, C.R.M.<sup>2</sup>; Nono, M.C.A.<sup>1</sup>; Almeida, D.S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, S. J. Campos, Brasil.

<sup>2</sup>Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, S. J. Campos, Brasil.

danieli@las.inpe.br

Thermomechanical and electrical properties of zirconia-based ceramics have led to a wide range of advanced and engineering ceramic applications like solid electrolyte in oxygen sensors, fuel cells and furnace elements and its low thermal conductivity has allowed its use for thermal barrier coatings for aerospace engine components.

The influence of oxygen content in the sintering atmosphere on zirconia phases was studied. PSZ (partially stabilized zirconia) was studied to analyze the behavior during sintering. The zirconia used was partially stabilized with yttria 8 wt%. The sintering temperature used was 1600°C, in low oxygen partial pressure and in air atmosphere. The microstructural investigation was done using Scanning Electron Microscope, X Ray Diffraction and Density Analysis.

The values of samples density showed that the increasing of oxygen partial pressure was favorable to the material densification. The monoclinic phase converted in tetragonal and cubic phases. The lattice parameters were calculated and showed similar in all sintering temperature.

Keywords: PSZ zirconia; sintering; densification.