

MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E CORROSIVAS DA LIGA Ti-6Al-4V + 35Nb

Carlos Triveño Rios^{1,2}, Erika Shiroma², Renato Altobelli Antunes²

 1 – Engenharia de Materiais, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas -Universidade Federal do ABC.
2 – Programa de Pós Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do ABC. Av. Dos Estados 5001, 09210-580, Santo André, S.P., Brasil. carlos.triveno@ufabc.edu.br

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da adição de 35% de nióbio na liga Ti-6Al-4V (Ti64) em relação à microestrutura e propriedades mecânicas. As ligas Ti64 e Ti64+35Nb foram obtidas por fusão em forno a arco equipado com atmosfera controlada. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A caracterização mecânica foi realizada por medidas de microdureza Vickers e ensaios de de compressão a frio. Na liga Ti64 quando solidificada em molde de cobre, verificou-se a formação de martensita hexagonal-a' na forma acicular e na liga Ti64+35Nb houve a formação de dendritas de fase β . Em relação à liga Ti64 a liga com nióbio (Ti64+35Nb) apresentou uma redução de ~40%, ~27%, e ~47% na microdureza Vickers, modulo de elasticidade, e limite de escoamento compressivo, respetivamente. Também se observou melhorias na resistência corrosiva devido á adição de nióbio.

Palavras-chave: *Liga Ti-6Al-4V, Liga Ti-6Al-4V+35Nb, solidificação, martensita, fase beta.*

INTRODUÇÃO

A produção de componentes de titânio altamente complexos é de grande interesse para aplicações estruturais (automotivas e aeroespaciais) e biocompatíveis. As propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V, também, são afetadas pela quantidade relativa e o arranjo das fases α , $\beta \in \alpha'$. Essa liga pode apresentar diferentes morfologias, como a microestrutura equiaxial, lamelar ou em agulhas ⁽¹⁾. No entanto, a liga de titânio comercial Ti-6Al-4V do tipo $\alpha + \beta$, em aplicações aeroespaciais (em motores de turbina a gás) é limitado acima da temperatura de 300 °C⁽²⁾. A liga também exibe módulos de elasticidade relativamente elevados, o que nem sempre são desejáveis para o biomaterial estrutural⁽³⁾. Entretanto, uma modificação microestrutural da liga do tipo $\alpha + \beta$ para ligas do tipo β , por adição de elementos de liga, ou por tratamentos térmicos de solubilização combinado a resfriamentos relativamente rápidos, podem levar a mudanças nas propriedades mecânicas, com baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. No entanto, tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas relativamente altas podem levar a precipitação da fase- α , finamente dispersa em matriz β , com possíveis melhorias na resistência mecânica^(4,5).

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de uma nova liga de titânio por adição do elemento nióbio na liga comercial Ti-6Al-4V, a fim de estudar os efeitos do Nb na microestrutura e propriedades mecânicas na liga Ti-6Al-4V quando solidificados em molde cilíndrico de cobre e por tratamento térmico de recozimento. Na literatura não existem trabalhos disponíveis sobre a liga Ti-6Al-4V+35Nb o que visa contribuir mais na avaliação microestrutural e mecânica de ligas a base de Titânio.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material de partida foi um bloco metálico da liga Ti-6Al-4V na condição recozida de grade 5 e nióbio elementar refinado por feixe eletrônico com 99,9 % de pureza. Blocos de Ti-6Al-4V + Nb, foram fundidos em forno a arco voltaico em atmosfera de argônio. O metal líquido fundido foi vazado no interior do molde de cobre com forma cilíndrica de 5,0 mm de diâmetro. Parte das amostras fundidas sofreram tratamento térmico de recozimento com controle de temperatura por termopar tipo K em atmosfera do meio ambiente. O recozimento foi realizado em 500 °C/40 min (campo de mistura de fases $\alpha + \beta$, considerando o diagrama de fases do sistema Ti-Nb) e depois retirado e resfriado em água até temperatura ambiente.

Após lixamento e polimento padronizado foi realizado um ataque químico com reagente Kroll (6ml de HNO₃, 3 ml de HF e 91 ml de água destilada) por um tempo de 5 minutos. Posteriormente, foi realizada a caracterização microestrutural em microscópio eletrônico de varredura compacto (JEOL - JSM-6010) equipado com espectrometria de energia dispersiva (EDS), e por difratômetro de raios-X da Bruker (D8-Focus) com radiação de Cu-K α , tensão de 40 kV e corrente de 40 mA na faixa angular de 30 a 85° (2 θ). A caracterização mecânica foi realizada por medidas de microdureza Vickers (ASTM E92:2003) em equipamento Vickers Equilam (HSV-100) usando uma carga de impressão de 1 kgf por 15 segundos. As medidas de dureza foram realizadas em seções transversais da amostra cilíndrica. Cada valor médio de dureza corresponde a um total de 6 medidas. Os ensaios de compressão a temperatura ambiente foram realizados em máquina universal (Instron 3369) com velocidade da travessa de 0,5 mm/min, em amostras cilíndricas de 7 mm de altura. O modulo de elasticidade foi obtido em nanodurômetro (*Nanoindentation Tester* NHT²-Anton Paar) com indentador tipo Berkovich com carga máxima de 100 mN, utilizando a equação 1.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v_s^2}{E_s} + \frac{1 - v_i^2}{E_i}$$
(1)

onde, E_S, E_r e E_i são os módulos de elasticidade; da amostra, reduzido, e do indentador, $v_s e v_i$ são o coeficiente de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente. Neste trabalho foi utilizado: E_i = 114GPa e $v_i = 0.07^{(6)}$.

A resistência corrosiva foi avaliada por ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em potenciostato (Aultolab, modelo M101) com célula convencional de 3 eletrodos (de referência Ag/AgCl, contraeletrodo de fio de platina e de trabalho) em solução tampão de de fosfato (PBS). A taxa de varredura foi de 1 mV/s, potencial de -250 mV até 2V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os lingotes cilíndricos obtidos a partir do processo de fusão em forno a arco voltaico e solidificado em molde de cobre foi avaliada em relação à composição química por análise de espectrometria de energia dispersiva (EDS-MEV), os quais são apresentados na tabela 1. Os resultados sugerem que o processo de preparação de amostras foi bastante eficiente, à medida que os valores medidos por EDS/MEV são bastante próximos às composições nominais.

Tabela 1: Composição química das ligas experimentais de Ti-Al-V-Nb obtidos por EDS-MEV.

Lias		Composição Nominal (%p)				Composição EDS-MEV (%p)			
Identificação	Liga	Ti	Al	V	Nb	Ti	Al	V	Nb
Ti64-SR	Ti-6Al-4V	90,0	6,0	4,0		90,0	5,6	4,4	
Ti64-35Nb-SR	Ti-6Al-4V-35Nb	58,5	3,9	2,6	35,0	55,4	4,0	3,0	37,6

Na Fig.1(a) observa-se uma micrografia típica da região central da amostra cilíndrica, mostrando uma estrutura martensítica- α' com morfologia acicular (ou ripas) com contraste claro a cinza na liga Ti-6Al-4V (Ti64-SR), quando resfriada em molde de cobre. A formação da martensita ocorre por transformação não difusional, onde há movimento cooperativo dos átomos e a fase formada é quimicamente idêntica à fase parental. A martensita acicular se forma preferencialmente em contornos de grão da fase β , e cresce para dentro do grão⁽⁷⁾. Com a redução da temperatura, a martensita acicular, também, precipita e cresce desde interfaces de martensita ou desde precipitados até uma temperatura de fim de transformação da martensítica, acima da temperatura ambiente para a liga Ti-6Al-4V, quando resfriados rapidamente. Nessa transformação a fase β é transformada em martensita, α' , e pequenas quantidades da fase β permanece como fase $\beta_{residual}$, Essa fase remanescente exibe contraste escuro e encontra-se em contornos de grão e entre as fases aciculares de martensita- α' , tal como observado na Fig.1(a).





Figura 1. Micrografias MEV, (a) liga Ti64-SR região central, (b, c) liga Ti64-35Nb-SR região da borda e central, respectivamente, e (d) liga Ti64-35Nb-500 °C região central.

A liga Ti64-35Nb-SR, solidificada rapidamente em molde cobre exibe estruturas dendríticas refinadas na borda da amostra (Fig. 1.b) e dendritas grosseiras na região do centro da amostra cilíndrica (Fig. 1.c). Sugerindo uma maior taxa de resfriamento na borda da amostra. Além das dendritas de contraste cinza-claro se observa uma região interdendrítica de contraste-cinza escuro, sugerindo a formação de duas fases. Uma análise de EDS-MEV indica que a região interdendritica exibe uma composição variada; 58,3-53,2Ti-30,2-32,4Nb-7,8-10,4V-3,7-4,0 Al (%p), entretanto, também as dendritas exibem uma composição variada: 50-49Ti-40,7-42,1Nb-5,4-5,1V-3,9-3,8Al. Ou seja, a região interdendrítica é rica em Ti e V e as dendritas são ricas em Nb. Na amostra Ti64-35Nb-500°C, recozida (Fig. 1.d), observa-se uma estrutura

quase similar à amostra Ti64-35Nb-SR. Observa-se que em ambas as amostras a região dendrítica e interdendrítica possuem suficiente teor de elementos estabilizadores da fase β .

O padrão de DRX da amostra Ti64-SR (Fig. 4) confirma a presença predominante de martensita- α com estrutura hexagonal. Os picos da martensita- α coincidem com os picos da fase Ti- α , devido ao fato de que a estrutura cristalina da fase Ti- α , e, martensita- α' , exibem constantes reticulares semelhantes⁽⁸⁾. A martensita- α' é acompanhada de picos muito pequenos da fase retida β nos ângulos 20; 39,45; 55,7 e 71,0°, evidenciando que a fase β não se transforma completamente em fase α ou α '. O padrão DRX das amostras Ti64-35Nb-SR e Ti64-35Nb-500°C mostram picos apenas à fase β, o que é associado ao elevado teor de elementos estabilizadores (Nb e V). Sugerindo, também que a fase primária dendrítica e a região interdendrítica com altos teores de Ti, Nb e V estabilizadores da fase β correspondem à fase β , por ser concordantes com os resultados de EDS-MEV. No trabalho de Martins⁽⁹⁾, foi observado que as ligas Ti-30Nb, Ti30Nb-2,5Zr e Ti-30Nb-5,0Zr obtidas por fundição centrifuga exibem presença de fases; α ", $\omega \in \beta$. Porém, com maiores teores de estabilizadores da fase, β , como na ligas Ti-30Nb-XZr (X = 7,5; 10; 12,5 e 15%) são constituídas apenas por fase β . De acordo a Aleixo⁽¹⁰⁾, a fase ω é encontrada em pequenas quantidades em ligas de titânio contendo de 13 a 18% de Nb, e em ligas com 36% ou mais teor de Nb, porém, com precipitação lenta da fase ω . Resultados que, também, concordam com os obtidos no presente trabalho.



Figura 2. Padrões de difração da liga Ti64-SR e da liga Ti64-35Nb na condição solidificada em molde de cobre (SR) e tratada termicamente em 500 °C.

Na figura 3.a são observados ensaios de compressão a temperatura ambiente. Observa-se que a liga Ti64-SR, sem nióbio, exibe uma máxima resistência compressiva de 1790 MPa com uma deformação plástica de 17,5%, que é inferior à liga Ti64-35Nb-SR e Ti64-35Nb-500°C, as quais apresentam deformações plásticas superiores a 40%, porém, sem máxima resistência compressiva. A deformação plástica nas amostras das ligas Ti64-35Nb-SR/500°C, foi imposto devido às limitações de carga máxima da máquina de ensaio universal. Já o limite de escoamento em 0,2% de deformação, a liga Ti64-SR exibe 1100 MPa, que é superior em ~46% que da liga Ti64-35Nb-SR. Essa liga exibe um limite de escoamento ligeiramente superior (~>5%) que da liga recozida Ti64-35Nb-500°C. Esse comportamento é refletido nas medidas de microdureza, observada na Fig. 3.b. Onde a dureza média é de 350HV para a liga Ti64-SR, que é superior em ~40% quando comparado às amostras Ti64-35Nb-SR e Ti64-35Nb-500°C. Os baixos valores de limite de escoamento compressivo e de dureza nas amostras com nióbio, principalmente são relacionados á presença, apenas, da fase β e a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado que exibem maior número de sistemas de escorregamento que a estrutura hexagonal da martensita-a'. A tabela 2 mostra alguns parâmetros usados para calcular o modulo de elasticidade, E_s, para as amostras Ti64-SR, Ti64-35Nb-SR e Ti64-35Nb500°C, usando a equação 1. Neste caso, o modulo de elasticidade reduzido, E_r , foi obtido em medidas de ensaios de nanodureza. Observa-se que a adição de nióbio na liga Ti-6Al-4V de fato reduz significativamente o modulo de elasticidade em ~27% para a condição solidificada em molde de cobre e de ~22% para a condição recozida.



Figura 3. (a) Curvas tensão-deformação de ensaios de compressão a temperatura ambiente, e, (b) Perfil de microdureza Vickers ao longo da seção transversal em amostras cilíndricas.

Identificação	Er (GPa)	νs	E _s (GPa)
Ti64-SR	$123,6 \pm 7$	0,324	$98,5\pm5$
Ti64-35Nb-SR	$89,4 \pm 2$	0,350	$71,9 \pm 2$
Ti64-35Nb-SR	$96,6 \pm 6$	0,350	$77,0 \pm 4$

Tabela 2. Parâmetro E_r obtido durante o ensaio de Nanodureza e E_s calculado.

Na figura 4, observa-se curvas de polarização potenciodinâmica. Observa-se que a liga Ti64-35Nb-SR, possui uma menor densidade de corrente de corrosão (-7,2 \pm 0,09 μ A/cm²) e um maior potencial de corrosão (-0,298 \pm 0,02 V) que da liga Ti64-SR (-0,41 \pm 0,1 V, -7,8 \pm 0,01 μ A/cm²). Sugerindo que a liga Ti64-35Nb-SR exibe melhor resistencia corrosiva por posuir menor densidade de corrente associada à baixa dissolução dos filmes de óxido. Indicando que a adição de nióbio ajuda na formação de uma camada mais resistente a corrosão.



Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras: Ti64-SR e Ti64-35Nb-SR.

CONCLUSÕES

A liga Ti-6Al-4V (Ti64) quando solidificada rapidamente apresentou formação de martensitica α' hexagonal com morfologia acicular. Por adição de 35%Nb a estrutura

formada foi dendrítica de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) na amostra Ti64-35Nb-SR e se mantve na condição recozida (Ti64-35Nb-500°C). Essa mudança estrutural influenciou na redução significativa das propridades mecânicas (dureza, maxima resistencia, limite de escoamento compressivo e modulo de elasticidade), aumentando a deformação plástica. Além disso, a adição de niobio proporcionou melhoria na resistência à corrosão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e à Central Experimental Multiusuário UFABC.

REFERÊNCIAS

- 1. Leyens C., Peters M., 2003. "Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications", Wiley VCH, New York (USA).
- 2. Lutjering G., Williams J. C., 2003. "Titanium". Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 3. Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandrowski K.U., Hasirci V., Altobelli D.E., Wise D.W., 2004. editors: "Biomaterials in Orthopedics". Marcel Dekker, New York, NY, USA.
- 4. Nag S., 2008. "Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys", Thesis of Doctor, Ohio State University, Ohio, 282 p., 2008.
- 5. Ferrandini P. L., Cardoso F. F., Afonso C. R., Caram R., 2007. "Aging esponse of the Ti-35Nb-7Ta", Journal of Alloys and Compounds, c.433, p. 207-210.
- 6. Oliver W. C. Pharr G. M, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583.
- Zong Y.Y., Huang S. H., Guo B., Shan D. B., 2015. "In situ study of phase transformations in Ti-6Al-4V-xH alloys". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25(9): 2901–2911.
- 8. Pederson R., 2002. "Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V". Ph.D. Thesis, Lulea Tekniska Universitet, Lulea, Sweden.
- 9. MARTINS, D. Q., Efeito da adição de Zr no comportamento elástico de ligas Ti-Nb aplicadas em implantes ortopédicos / Danielle Quemel Martins. Campinas, SP: 2007.
- 10. ALEIXO, G. T. Estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb. 103p. Dissertação Mestrado Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 2006.

MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND CORROSIVE PROPERTIES OF THE ALLOY Ti-6Al-4V + 35Nb

ABSTRACT

The objective of the present work was to study the effect of the addition of 35% Nb in the alloy Ti-6Al-4V (Ti64) in relation to the microstructure and mechanical properties. The Ti64 and Ti64+35Nb alloys were obtained by melting in arc furnace with controlled atmosphere and poured into a cylindrical copper mould. In the Ti64 alloy, there was formation of hexagonal- α' martensite in the acicular form and in the Ti64+35Nb alloy there was formation of β -phase dendrites when solidified in copper mould and annealed in 500 °C. In relation to the Ti64 alloy, the alloy with niobium (Ti64+35Nb) showed a reduction of ~40%, ~27%, and ~47% in Vickers microhardness, modulus of elasticity, and compressive yield strength, respectively. Improvements in corrosive resistance were also observed by the addition of niobium.

Keywords: *Ti-6Al-4V Alloy, Ti-6Al-4V*+35Nb *Alloy, solidification, martensite,* β *phase.*