

## Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V Obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V

G.A. Jesuino, L.M.F. Ribeiro, R.Z. Nakazato, E.N. Codaro, L.R. de O. Hein\*

Universidade Estadual Paulista, Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat), UNESP, 12.516-410 Guaratinguetá - SP, Brasil

Received: November 13, 2000; Revised: May 7, 2001

The present work aimed to study the transformation from as-cast structure of the Ti4Al-4V alloy, as a result of the Ti-6Al-4V recycling, after some rapid heat treatments based on martensitic reactions. The effects on mechanical properties were evaluated by Vickers hardness measurements, Charpy and monotonic tensile tests. The corrosion strength was tested by immersion during 4 months in artificial physiological solutions, to evaluate its possible use as a biomaterial. The data pointed to: a) a reduction on corrosion strength for quenching above  $\beta$  transus; b) significant increasing on hardness and mechanical strength; c) a maintenance of impact toughness; d) the corrosion strength for immersion in a NaCl 1%+ NaF 0,1% (m/m) was lower in all conditions, specially for those including heating to 900 °C.

**Keywords:** *recycling of titanium alloys, heat treatments, corrosion resistance, quantitative microscopy, digital image processing*

### 1. Introdução

As ligas de titânio da classe  $\alpha + \beta$  são as mais comuns dentro dos vários tipos de ligas de titânio. A Ti-6Al-4V é a mais conhecida por possuir estruturas cristalinas hexagonal compacta (fase alfa) e cúbica de corpo centrado (beta) presentes a temperatura ambiente, combinando resistência mecânica e resistência a corrosão com conformabilidade e usinabilidade. Com excelentes combinações de resistência / peso e ótima resistência à corrosão, as ligas de titânio têm sido um excelente atrativo para aplicações nas indústrias aeronáutica e automobilística, e na fabricação de próteses ortopédicas.

Na reciclagem da liga Ti-6Al-4V por dupla fusão em forno de feixe de elétrons ocorre a perda de Alumínio, resultando numa composição final com, aproximadamente, 4% de Al em peso, denominada Ti-4Al-4V<sup>1</sup>. Tanto quanto a liga original, a Ti-4-4, como é conhecida, apresenta sua microestrutura distribuída com variantes da fase alfa ( $\alpha$ ) e alfa martensítica ( $\alpha'$ ) decorrentes de tratamentos térmicos, e principal mecanismo para o aumento de resistência.

Segundo Markovskiy<sup>2</sup>, as ligas de titânio em seu estado as-cast exibem grãos beta -  $\beta$  relativamente grandes, regiões com finas estruturas lamelares dentro dos grãos, e conseqüentemente, modestas propriedades mecânicas. Este mesmo autor afirma que, a aplicação de tratamentos térmicos rápidos reverte a estrutura das ligas de titânio, causando uma mudança no arranjo das fases dentro dos grãos beta, portanto, um aumento na resistência mecânica. A quebra da estrutura bruta de fusão através de tratamentos térmicos rápidos e subsequente aumento de resistência mecânica, resulta da formação de martensita, proveniente de resfriamentos rápidos a partir do campo  $\beta$  e  $\alpha + \beta$ . GIL MUR *et al.*<sup>3</sup>, afirmam que a transformação da martensita está diretamente ligada a diversas reações que dependem da estrutura martensítica e da composição química da liga. É de grande importância avaliar a ocorrência e a influência da martensita e de outras morfologias da fase  $\alpha$ , formadas dentro do campo  $\alpha + \beta$  e  $\beta$  sob diferentes ciclos de aquecimento, permanência e resfriamentos rápidos, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. Os ensaios de tração monotônica, dureza e impacto Charpy,

\*e-mail: rhein@feg.unesp.br

Trabalho apresentado no 14º CBECIMAT, Águas de São Pedro, Dezembro 2000.

bem como, a imersão do material com diferentes condições de tratamentos, em meios corrosivos artificiais, fornecendo dados que direcionam à condição ótima dos tratamentos térmicos.

As avaliações das transformações ocorridas na microestrutura da liga, provenientes dos tratamentos térmicos, o comportamento da fratura e a resistência à corrosão, têm sido realizadas com o auxílio de técnicas de microscopia óptica sob luz polarizada e do processamento digital de imagens. Com os objetivos principais de identificar as fases presentes, suas morfologias e distribuições, o processamento digital de imagens serve como ferramenta de controle aos tratamentos térmicos.

## 2. Materiais e Métodos

O material utilizado foi obtido por dupla fusão em forno de feixe de elétrons, forno do tipo ES-2/18/300 Leybold-Heraeus (DEMAR - FAENQUIL), que atua sobre alto vácuo e utiliza um cadinho refrigerado à água. A temperatura de fusão utilizada foi de aproximadamente 1650 °C e uma velocidade específica de 15,7 kg/h. Da liga Ti-4Al-4V, recebida na condição as-cast, em forma de um lingote com dimensões de 150 mm de diâmetro por 800 mm de comprimento, foram extraídos corpos-de-prova para tratamentos térmicos, difração de raios-X, ensaios mecânicos e de corrosão. Posteriormente, as amostras foram analisadas através de microscopia óptica e processamento digital de imagens.

### 2.1. Tratamentos térmicos e ensaios mecânicos

Do ponto de vista que, no futuro, ocorra a utilização desta liga como biomaterial, tal que, combinações de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sejam fatores de extrema importância, o material, portanto, foi submetido a várias condições de tratamentos térmicos visando melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Os tratamentos foram conduzidos em fornos do tipo mufla, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 30 °C/min a temperaturas de 900 °C e 950 °C, respectivamente, dentro do campo  $\beta$ ; tempos de permanência de 30 a 60 min, e resfriamentos rápidos, conforme a Tabela 1.

Com altas taxas de aquecimento, a transformação de  $\alpha + \beta$  para  $\beta$  resulta em uma microestrutura relativamente fina, totalmente  $\beta$ . Ao contrário de taxas de aquecimento lentas, que favorecem o crescimento do grão logo após a decomposição da fase  $\alpha$  primária.

Os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios de dureza Vickers, impacto Charpy e tração monotônica, conforme as normas ASTM E 92-92, ASTM E 23-96 e ASTM E 8M-98, respectivamente. Para o ensaio de corrosão, foram utilizados corpos-de-prova em forma de chapas, com a diagonal maior de  $\approx 2$  cm e a área exposta de  $\approx 7,5$  cm<sup>2</sup>. Estes foram polidos mecanicamente com lixas d'água de

**Tabela 1.** Condições de tratamentos térmicos.

Amostras	Tratamentos térmicos*
0	900/10/2 permanência de 60 min
1	Estrutura bruta de fusão
2	900/10/1
3	950/30/3
4	900/10/4 permanência de 60 min
5	950/30/1 permanência de 30 min

\*Condição de tratamento: temperatura (°C) / taxa de aquecimento (°C/min) / números de ciclos de tratamento.

granulação 600 até 1200 mesh e posteriormente, com solução comercial de alumina 0,03  $\mu$ m até que as superfícies ficassem livres de riscos. Antes de cada ensaio os corpos-de-prova foram lavados com jato de água destilada e desengraxados por imersão em acetona, num dispositivo de ultra-som durante 5 min. O ensaio de corrosão foi realizado com o auxílio da norma técnica ASTM G 31-72, em condições estáticas de imersão, a temperatura de  $21 \pm 2$  °C e aeração natural. Como eletrólitos utilizaram-se soluções fisiológicas de NaCl 1% e NaCl 1% + NaF 0,1%(m/m) de pH = 6,0 e 6,6 respectivamente. A deterioração superficial também foi avaliada através de medidas de dureza Vickers (ASTM E 92 - 92). Estas medidas foram feitas em diversas regiões das superfícies com um durômetro Wolpert Dia Testor 2Rc.

Ao contrário do ensaio de corrosão, as amostras submetidas a análise microestrutural, passaram por um processo metalográfico partindo do lixamento (100-2000), polimento grosseiro com pastas de diamante (6  $\mu$ m, 3  $\mu$ m, 1  $\mu$ m) em panos tipo Struers DP-NAP, polimento fino com OPS (DP-NAP), e solução de ácido oxálico 5% (OP-CHEM). O ataque químico foi realizado com imersão das amostras em uma das variantes do reagente Kroll, contendo 2%HF, 10%HNO<sub>3</sub> e 88%H<sub>2</sub>O, por intervalo de tempo de tempo variando de 5 a 8 ss. A análise microestrutural se baseou na utilização de um microscópio óptico Nikon Epiphot 200, envolvendo técnicas de microscopia como luz polarizada, campo claro, campo escuro (este último, somente para a análise de corrosão), e ampliações de 200 e 500 X. As imagens capturadas e digitalizadas pela câmera Pixera Professional foram processadas com uma resolução de 640 x 480 pixels através do software Media Cybernetics Image-Pro Plus 4.0, do Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat) do Departamento de Materiais e Tecnologia, do Campus da Unesp de Guaratinguetá. Para a análise do grau de ataque à superfície das amostras por corrosão, a seqüência de processamento digital de imagens consistiu no emprego de segmentação dos pites por limiarização em nível de cinza, seguida de uma análise estatística descritiva da área dos objetos. As imagens da microestru-

tura da liga Ti-4Al-4V, sob diferentes condições de tratamentos térmicos, estão dispostas na Fig. 1 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

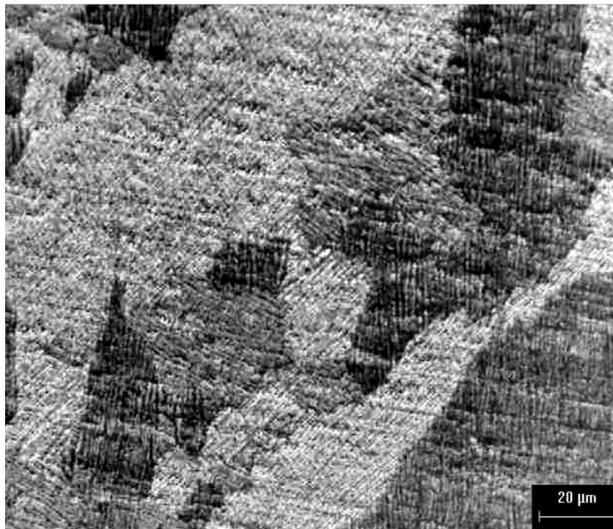
## 2.2. Análise por difração de raios-X

As amostras para análise por difração de raios-X foram preparadas por lixamento, para o teste por radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  em difratômetro Reichert do DEMAR-FAEN-QUIL. As amostras foram investigadas para a faixa de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , goniômetro Bragg-Brentano, para um passo de varredura de  $0,05^\circ$ . Os resultados foram comparados às fichas JCPDS e aos resultados obtidos por Silva *et al.*<sup>4</sup> para as estruturas  $\alpha$ -Ti hexagonal e  $\beta$ -Ti cúbica.

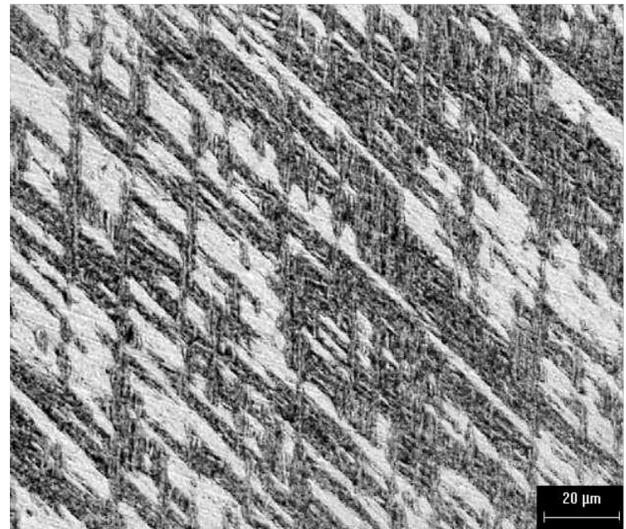
## 3. Resultados e Discussão

O material na condição *as-cast*, apresenta microestrutura com grãos  $\beta$  enormes, colônias de lamelas finas dispostas paralelamente no interior dos grãos, com orientações diversas, conforme apresentado na Fig. 1 (a). Para as condições tratadas a  $900^\circ\text{C}$  (limite superior do campo  $\alpha+\beta$ ), com taxas de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e subsequente resfriamentos rápidos, a cinética de transformação de  $\alpha + \beta$  para  $\beta$ , pela decomposição da fase  $\alpha$  primária dentro da região  $\alpha + \beta$  durante o aquecimento, produz a quebra da estrutura original, após a fusão<sup>1</sup>, que pode ser observada nos difratogramas das Figs. 2, 3 e 4.

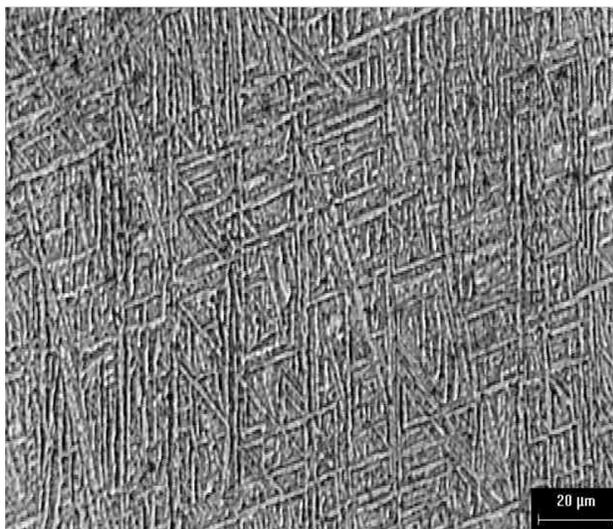
Dos difratogramas das Figs. 2, 3 e 4, pode-se observar o efeito do número de ciclos e da temperatura de encharque



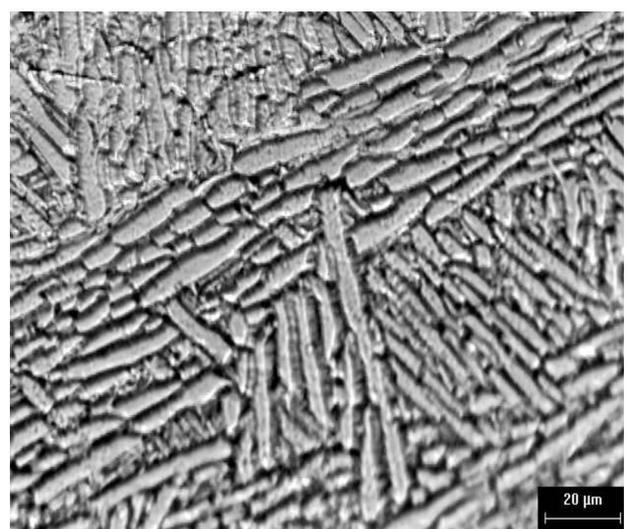
(a) Estrutura bruta de fusão.



(b) 900/10/1.

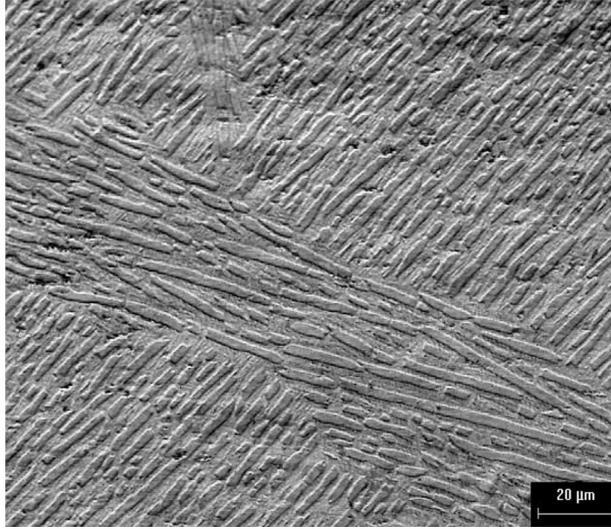


(c) 900/10/2.

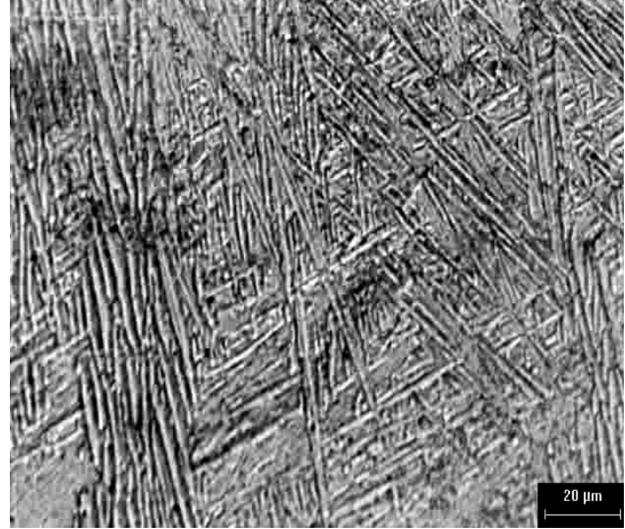


(d) 900/10/4.

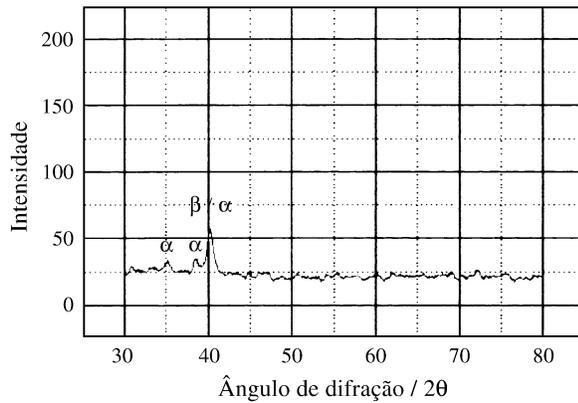
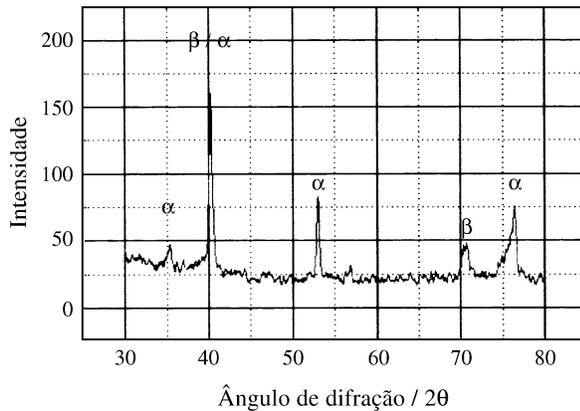
**Figura 1.** Microestruturas obtidas para as diferentes condições de tratamento.



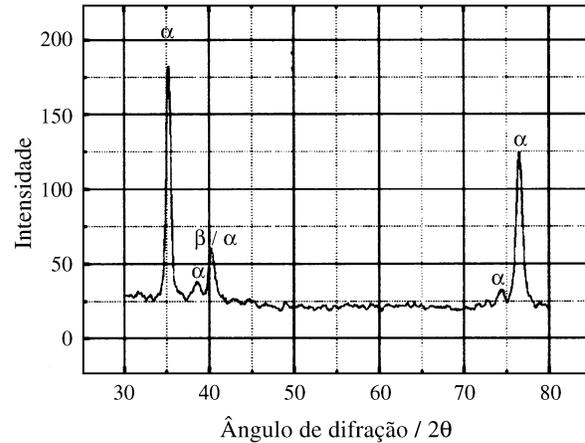
(e) 950/30/1.



(f) 950/30/3.

**Figura 1 (cont.).** Microestruturas obtidas para as diferentes condições de tratamento.**Figura 2.** Difratoograma da amostra na condição 900/10/2 de tratamento**Figura 3.** Difratoograma da amostra na condição 900/10/4 de tratamento térmico.

no campo  $\beta$ . Das Figs. 2 e 3, têm-se que o aumento do número de ciclos proporciona uma gradual reorientação da

**Figure 4.** Difratoograma da amostra na condição 950/30/1 de tratamento térmico.

fase  $\alpha$ , para as reflexões (102) e (112), que correspondem aos picos anotados para  $53,3^\circ$  e  $76,80^\circ$  em  $2\theta$ , respectivamente, observados na Fig. 3, que também mostra a presença de uma pequena quantidade de  $\beta$  (211), em contraponto à predominância de  $\beta$  (110) para a condição apresentada na Fig. 2, onde apenas dois ciclos de aquecimento, encharque e resfriamento foram aplicados. Já o difratograma da Fig. 4, obtido a partir de amostra tratada por aquecimento a uma taxa de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de encharque de  $950^\circ\text{C}$ , já dentro do campo  $\beta$ , mostra uma sensível redução na quantidade da fase  $\beta$  (110) retida, além da completa dissolução de  $\beta$  (211), após o resfriamento rápido, com a presença de  $\alpha$  em (100) e (112).

De qualquer forma, as amostras tratadas apresentaram uma significativa alteração das propriedades mecânicas em relação à condição resultante da dupla fusão, como indica

a Tabela 2. Isto pode ser explicado pela redução na presença de  $\beta$  primária, o que justifica a queda nos valores de resistência ao impacto e alongamento para as amostras tratadas. A elevação na dureza se dá pela formação de martensita e pela reorientação da estrutura, resultando em plaquetas mais finas e entrelaçadas, como mostram as metalografias da Fig. 1.

Já, para a análise de corrosão os corpos-de-prova, como recebidos, foram imersos nas soluções fisiológicas durante quatro meses. Após este período, a inspeção visual não revelou a ataque ou formação de produtos de corrosão sobre os corpos-de-prova e nas soluções fisiológicas. No entanto, através da análise por microscopia óptica pode observar-se a intensidade do ataque nos diferentes meios (Fig. 5a-d). Este tipo de ataque por pite é típico de metais passiváveis. Os pH das soluções de NaCl 1% e NaCl 1% + NaF 0,1% (m/m) aumentaram, em particular na última solução, indicando algum tipo de reação de dissolução (Tabela 3). Estas observações são o resultado dos processos seguintes: 1) a dissolução de um dos componentes da liga favorecida inicialmente pelo meio ácido, 2) a formação de pites devido à presença de haletos, 3) a dissolução do filme protetor por

complexação. O efeito complexante do fluoreto é bem conhecido<sup>5,6</sup>, e neste caso a hidrólise dos ânions formados pode contribuir a o aumento do pH:

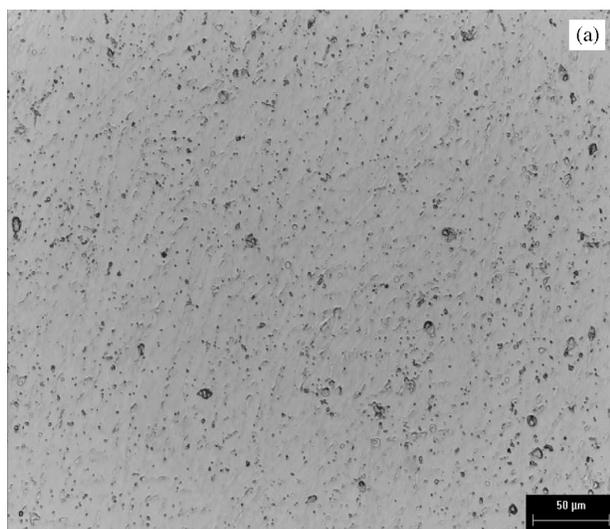


Nas Tabelas 3 e 4 podem observar-se as variações de dureza provocada pelos tratamentos e pela corrosão, sendo a primeira mais acentuada que a segunda. As medidas de dureza superficial Vickers podem constituir um bom critério para avaliar a deterioração da superfície das ligas, quando numa determinada condição é susceptível à corrosão. Especificamente, após a imersão da liga nas diferentes condições em solução de NaCl, não se observou variação significativa de dureza e a análise de superfície parece indicar similar comportamento nesse meio, a exceção da amostra 3 que, de acordo com a Tabela 3, é a menos atacada. Num meio mais agressivo como a solução de NaCl + NaF, as amostras 0 e 2 sofreram a maior perda de dureza,  $4,4\% \pm 0,2\%$  e  $9,7\% \pm 0,4\%$  respectivamente. A análise de superfície revelou maior ataque localizado nes-

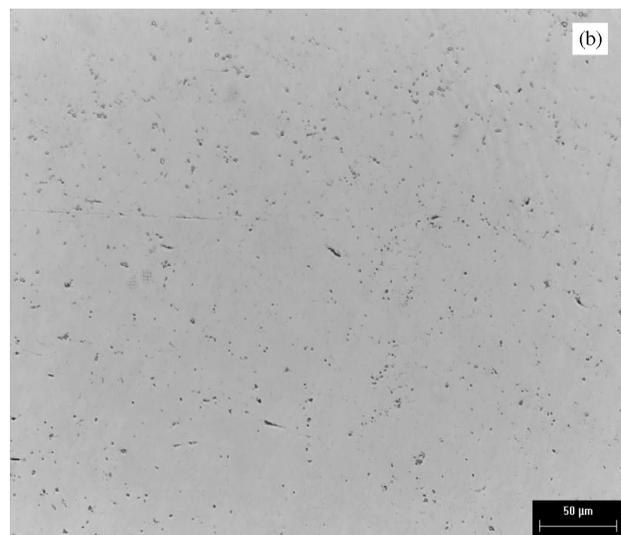
**Tabela 2.** Resultados dos ensaios de tração (ASTM E8M-98), impacto Charpy (ASTM E23-96) e dureza Vickers (ASTM E92-92).

Condições	$\sigma_m$	$\sigma_r$	$\sigma_e$	E	Alongamento	Impacto	Dureza
900/10/2	814	701	721	88	2,8	21,6	378
900/10/4	690	654	682	81	4,7	27,4	399
950/30/1	810	737	745	91	3,0	29,2	411
EBF	754	724	748	93	4,6	50,0	296
Unidade	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[GPa]	%	[J]	[HV]

Onde  $\sigma_m$  = Limite de resistência à tração (MPa);  $\sigma_r$  = Tensão de ruptura (MPa);  $\sigma_e$  = Limite de escoamento (MPa); **E** = Módulo de elasticidade (GPa) e carga de 20 kgf para o ensaio de dureza superficial Vickers.

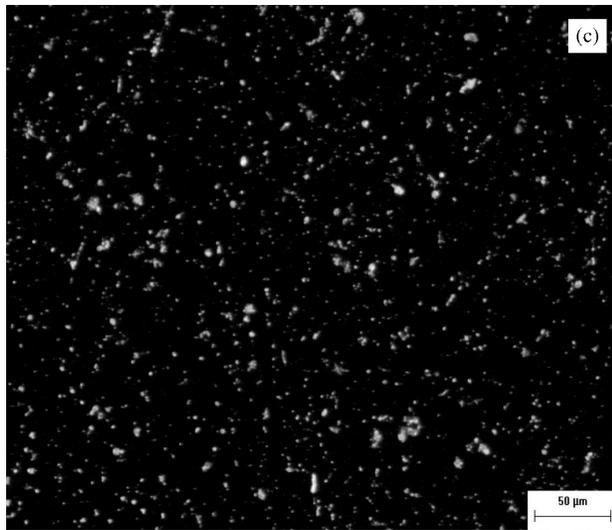


**Amostra 0:** NaCl 1% + NaF, 0,1% campo claro, ampliação de 200x, resolução de 800x600.

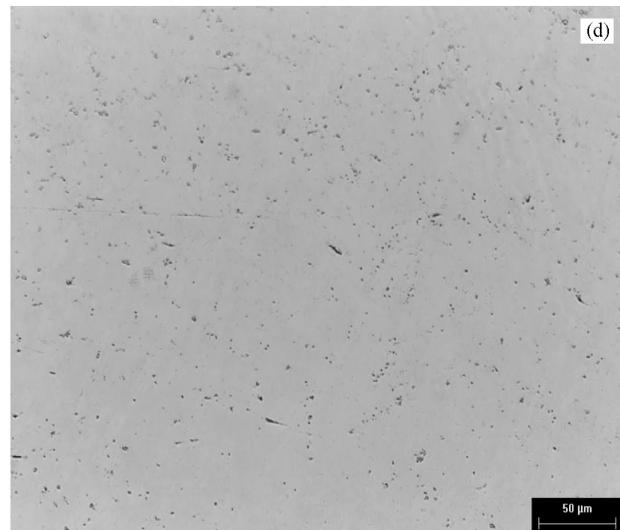


**Amostra 0:** NaCl 1%, campo claro, ampliação de 200x, resolução de 800x600.

**Figure 5.** Micrografias das amostras submetidas ao teste de imersão prolongada.



**Amostra 2:** NaCl 1%+NaF 0,1%, campo escuro, ampliação de 200x, resolução de 800x600



**Amostra 2:** NaCl 1%, campo claro, ampliação de 200x, resolução de 800x600

**Figure 5 (cont.).** Micrografias das amostras submetidas ao teste de imersão prolongada.

**Tabela 3.** Características superficiais, após quatro meses de imersão em NaCl 1% + NaF 0,1%.

Amostra	Condição de tratamento térmico*	HV <sub>i</sub>	HV <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Densidade de pites por mm <sup>2</sup>	Área média pite (µm <sup>2</sup> )
0	900/10/2 permanência 60 min	378	361	6,6	7,5	158	5,52
1	EBF	296	289	6,6	7,5	52	5,26
2	900/10/1	346	313	6,6	7,5	172	5,92
3	950/30/3	297	292	6,6	7,3	45	5,89
4	900/10/4 permanência 60 min	399	378	6,6	7,3	42	6,26
5	950/30/1 permanência 30 min	411	408	6,6	7,3	56	7,23

**Tabela 4.** Características superficiais, após quatro meses de imersão em NaCl 1%.

Amostra	Condição de tratamento térmico*	HV <sub>i</sub>	HV <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Densidade de pites por mm <sup>2</sup>	Área média pite (µm <sup>2</sup> )
0	900/10/2 permanência 60 min	378	377	6,0	6,2	28	5,77
1	EBF	296	291	6,0	6,2	39	5,22
2	900/10/1	346	344	6,0	6,2	30	4,44
3	950/30/3	297	295	6,0	6,5	7	3,95
4	900/10/4 permanência 60 min	399	392	6,0	6,5	32	6,64
5	950/30/1 permanência 30 min	411	409	6,0	6,5	41	5,68

sas amostras, com uma densidade de pites de 3 a 4 vezes maior que as observadas nas outras condições. A área total corroída, estimada através da densidade e área média do pite, para a amostra mais atacada foi 0,1% da superfície examinada.

#### 4. Conclusão

O comportamento do material nas diferentes condições de tratamentos térmicos, visto que nas condições a 900 °C,

o ganho de ductilidade em relação às outras amostras tratadas aumenta com o número de ciclos, que, por sua vez, favorece a resistência a corrosão, corresponde às diversas reações ocorridas durante o tratamento. A decomposição de alfa primária durante o aquecimento aumenta com a diminuição da taxa de aquecimento, produzindo uma quantidade maior de beta retida, favorecendo portanto, um ganho na ductilidade. Na condição de encharque a 950 °C com um ciclo de tratamento, a combinação de propriedades

mecânicas e resistência a corrosão é mais efetiva, em contrapartida, com as condições tratadas a 900 °C com taxa de aquecimento inferior. Isto se deve ao fato de que há uma reorientação da fase alfa durante o resfriamento rápido, produzindo uma microestrutura mais refinada e homogênea.

### Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), pelo fornecimento de um lingote da liga Ti-4Al-4V e pela concessão de uso do difratômetro de raios-X.

À FAPESP pelo apoio financeiro através dos processos 98/14969-1 e 97/06287-5.

### Referências

1. Ramos, E.C.T. *Influência das condições de solubilização e precipitação nas propriedades mecânicas de tração do produto da reciclagem da liga Ti-6Al-4V*, dissertação de mestrado, UNESP, Guaratinguetá, p. 81, 1998.
2. Markovsky, P.E. Improvement of structure and mechanical properties of cast titanium alloys using rapid heat treatment, *Materials Science and Engineering A* v. 190, L9-L12, 1995.
3. Rodríguez, F.X.G.; Mur, D.; Planell, J.A. Influence of tempering and time on the  $\alpha'$ -Ti-6Al-4V martensite, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 234, p. 287-289, 1996.
4. Silva, S.L.R.; Kerber, L.O.; Amaral, L.; Santos, C.A. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, v. 116-119, p. 342-346, 1999.
5. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, p. 70 e 213, 1974.
6. Reclaru, L.; Meyer, J.M. Effects of Fluorides on Titanium and Other Dental Alloys in Dentistry, *Biomaterials*, v. 19, p. 85-92, 1998.

FAPESP helped in meeting the publication costs of this article