Recentes Avanços em Ligas de Ti Tipo β: Transformações de Fase e Aplicações

Rubens Caram



Universidade Estadual de Campinas

19º CBECIMAT, Campos do Jordão, SP 21-25 de Novembro de 2010



Grupo de Titânio na UNICAMP



Estudo Teóricos e Experimentais em Metalurgia Física em Ligas de Ti
Desenvolvimento de Processos de Fabricação usando Ligas de Ti
Desenvolvimento de Ligas de Ti com Aplicações Médicas e Estruturais



Titânio



- Temperatura de Fusão: 1670°C
- Raio Atômico: 0,147 nm
- Densidade: 4,5 g/cm³
- Transformação Alotrópica em 882,5°C
 Reage com O, N, C e H

- Biocompatível
- Não Magnético
- Alta Resistência à Corrosão
- Alta Resistência Mecânica Específica



Titânio



Por que o Ti não é tão utilizado como o Al e o aço?
 Custo!!! (15 – 20X o do Al)

Ti é:

- Difícil de extrair
- Difícil de processar
- Difícil de fabricar
- Se o custo do Ti fosse próximo ao do Al ou do aço, padrões de desempenho de produtos de engenharia seriam superiores:
 - Jatos supersônicos comerciais seriam comuns
 - Eficiência no consumo de combustíveis substancialmente maior
 - Estruturas de Engenharia muito mais seguras
 - Produção mundial de veículos: 80 milhões
 - ½ kg de Ti em 50% dessa produção aumentaria o uso do Ti em 30%: estabilização do custo

Ligas β Metaestáveis



- Ligas de Ti tipo β encontram aplicações em inúmeros setores, em especial no médico e aeroespacial
- Exibem alta resistência mecânica, alta resistência à fadiga e baixo módulo de elasticidade
- Adição de elementos e rotas de processamento resultam em microestruturas polifásicas e complexas
- Evolução microestrutural e relações microestrutura/propriedades não são totalmente conhecidas - formação e papel de ω



F. Prima et al., Scripta Materialia 54 (2006) 645-648





Objetivos



Comportamento mecânico de ligas de Ti depende da natureza da microestrutura e de suas transformações de fase:

- Fração volumétrica,
- Tipo e distribuição de fases
- Microestrutura de ligas de Ti tipo β metaestáveis são extremamente instáveis e sensíveis a tratamentos térmicos

Objetivo:

Apresentar aplicações e avaliar cinética de transformações de fase nas ligas:

Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr : Ti5553

Ti-30Nb, Ti30Nb-2Sn e Ti30Nb-4Sn



Ti: Aplicações em Arquitetura





National Science Centre Glasgow, Escócia



Bilbao Guggenheim Museum Bilbao, Espanha



Napier University Edinburgh, Escócia



Medical Building Pedestrian Bridge Beverly Hills, California



16th Century Church Chamonix, França



Kyushu National Museum Dazaifu, Japão

Ti: Aplicações Navais



Porta Aviões Gerald R. Ford (2015)

- Redução do peso total
- Baixo centro de gravidade
- Maior capacidade de carga
- Redução da assinatura magnética
- Redução da manutenção e do custo operacional

Submarinos

- 1ª Guerra: Casco de aço carbono
 Profundidade máxima: 100 m
 2ª Guerra: Casco de aço de alta resistência
 - Profundidade máxima: 200 m
- Hoje: Casco de aço de alta resistência
 - Prof. máxima: 250-400 m
- Casco em ligas de Ti Submarino soviético Komsomolets
 - Profundidade máxima: 1000 m

USS Gerald R. Ford Imagem gerada por computador



Ti: Aplicações Aeroespaciais



- Ti é muito mais leve que o aço e bem mais resistente que o Al:
 - Ti é ideal em aplicações aeroespaciais
- 1^a. aplicação industrial do Ti foi na fabricação de componentes dos motores do B-52 – Pratt & Whitney J-57
 - Uso de Ti em pás do compressor: defeitos de fabricação e presença de elementos intersticiais resultaram na falha desses motores
- 1^a. aeronave a utilizar Ti em componentes estruturais foi Douglas X-3 Stiletto
 - Uma das metas desse projeto foi o desenvolvimento de processos de fabricação de componentes usando o Ti





Boeing B-52 - 1952

Ti: Aplicações Aeroespaciais



- Avião mais rápido já construído (Mach 3.2 = 3.500 km/h)
- Fricção com o ar resultava no aquecimento da fuselagem, Al não podia ser empregado:
 - SR-71 Blackbird quase que totalmente fabricado com Ti
 - Ti não era suficientemente puro e os EUA adquiriram da URSS (CIA)
 - Russos não sabiam que o Ti vendido era usado para fabricar o SR-71, usado para espiá-los
 - Inúmeros problemas: água, dilatação da fuselagem, emissão de calor

Ligas de Ti utilizadas no SR-71:

- Ti-5Al-2.5Sn (Liga α)
- Ti-13V-11Cr-3Al (Liga β)
 fuselagem (0,5 to 1,0 mm)
 (TT durante o vôo)
- Ti-6Al-4V (Liga α+β)





Ti: Aplicações Aeroespaciais







Ti: Aplicações Automotivas





Ti: Aplicações Biomédicas

2010 1907

- Lei de Wolff: Arquitetura interna e forma externa de ossos são sensíveis a tensões mecânicas
- Material de implantes ortopédicos devem simular o comportamento elástico dos ossos
- Transferência de carga insuficiente pode causar reabsorção óssea e afrouxamento do implante





Osso Saudável



Osso com Osteoporose



Metalurgia do Ti





Adição de elementos de liga pode alterar a estabilidade de fases, alterando a microestrutura e comportamento mecânico



Classificação de Ligas de Ti



 Ligas de Ti: classificadas em 3 categorias:

- Ligas α, α+β e β, subdivisões quase α e ligas β metaestáveis
- Classificação de ligas depende da sua posição no diagrama de fase β isomorfo



R. Caram - 15



Diagrama de Fase - Ligas Tipo β



Fases ω



- Precipitado sub-microscópico formado no resfriamento da fase β (fase de transição entre β e α)
- ω_{atérmica} Formada no resfriamento rápido da fase β, se o teor de soluto é suficientemente alto para reter a fase β
- ω_{isotérmica} Formada durante o envelhecimento na faixa de temperaturas entre 100°C a 500°C
- ω_{isotérmica} Crescimento dessa fase é continuação da transformação atérmica e sua formação envolve segregação de elemento β estabilizador
- $ω_{isotérmica}$ diferencia-se da fase $ω_{atérmica}$ pelo tamanho de suas partículas e pelo gradiente de composição na interface ω/β
- Precipitação de ω causa drástica fragilização de ligas de Ti
- Módulo de elasticidade é pouco superior ao da fase α (165 GPa)



Precipitação da Fase ω na Matriz β





S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, "Phase Transformations: Examples from Ti and Zr Alloys", Pergamon Press, (2004)

Fase ω na Matriz β





Análise MET da liga Ti-25Nb resfriada em ar, imagem de campo claro (BF), mostrando a fase α " acicular e matriz β e respectivo SADP. Maior magnificação mostra a fase ω dispersa na matriz β e respectivo SADP, mostrando reflexões das fases ω e β

C.R.M. Afonso. Materials Science and Engineering: C 27 (2007) 908-913



Separação Fases



- Alto teor de β-estabilizadores ω torna-se instável
- β sofre processo de separação de fases: β and β ' (ambas CCC)
- Ti-35Nb-7Zr-5Ta: solubilizada e envelhecida 400°C/4 h



C.R.M. Afonso, Acta Biomaterialia 6 (2010) 1625-1629

Separação Fases





Separação de Fases

Separação de Fases: $\beta \in \beta'$

Análise MET, imagem de campo claro (BF) mostrando microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr- 5Ta após solubilização, resfriamento em água e envelhecimento 400°C/4 h

Tratamentos Térmicos de Ligas de Ti



- T.T. de envelhecimento aplicados às fases β metaestável e martensita α" → transformações de fases que aumentam a resistência mecânica
- Envelhecimentos em médias temperaturas provocam a transformação reversa da fase α" em fase β, que é seguida pela precipitação da fase ω
- A fase ω atua como substrato na nucleação da fase α
- Em ligas com médio teor de β-estabilizadores, a decomposição das fases metaestáveis ocorrem em temperaturas entre 100 e 450°C, envolvendo:

 $a" \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$

Em ligas com teores mais altos, a decomposição ocorre em temperaturas entre 200 e 450°C, envolvendo:

 $\beta \rightarrow \beta + \beta' \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$



Tratamentos Térmicos de Ligas de Ti



- Resistência mecânica de ligas recozidas aumenta com o aumento do teor de soluto
- Resfriamento rápido a partir do campo β leva à transformação martensítica
- Baixos teores de soluto produzem α', que exibe alta resistência mecânica
- Altos teores de soluto produzem α", que exibe baixa resistência mecânica.
- Envelhecimento resulta em alta resistência





Liga Ti-5AI-5V-5Mo-3Cr (Ti5553)

- Ti-10V-2Fe-3AI
- LR= 1170 MPa
- LE=1100MPa
 - Alta resistência mecânica, é utilizada em partes do trem de pouso do Airbus A-380; Embraer 170, 190; Boeing 777, 787
- Ti-5AI-5Mo-5V-3Cr
- LR=1240 MPa
- LE=1170 MPa
 - Início dos anos 2000 (liga VT-22 Russia)
 - Alternativa à liga Ti-10V-2Fe-3Al:
 - Alta resistência mecânica e alta tenacidade à fratura
 - Condições de processamento são mais amplas que as da Ti-10V-2Fe-3AI







1,0 m



Liga Ti5553



- Partes do trem de pouso do A380 exibem secções espessas (200 mm), que devem exibir microestrutura homogênea
- Após solubilização, taxa de resfriamento para se obter fase β em todo o componente não deve ser elevada
- Tratamento térmico deve resultar em precipitação controlada, dispersa e homogênea da fase α

Dimensões 4250 x 570 x 670 mm



Roque Panza-Giosa, MacMaster University, Canadá

Liga Ti5553



Amostras foram solubilizadas a 850°C (Boeing/UNT)

- Resfriadas em água
 - Envelhecimento avaliado por:
 - DSC
 - Difração de raios-X em altas temperaturas
 - Metalografia/Dureza
- Comportamento mecânico depende de:
 - Fração volumétrica da fase α
 - Tamanho de precipitados de α
 - Distribuição da fase α

Possíveis transformações de fase

- $\beta \rightarrow \beta + \alpha$
- $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$
- $\beta \to \beta + \beta' \to \beta + \beta' \to \beta + \omega \to \beta + \alpha$





Processamento da Liga Ti5553







Análise Térmica – DSC



Temperatura (°C)



Envelhecimento In Situ



Envelhecimento *in situ* usando DRX em alta temperatrura K α Cu: λ =0,154 nm















- Amostras foram solubilizadas a 850°C
- Resfriadas em água
- Dureza Solubilizada = 303 ± 5 HV Dureza Envelhecida = 397 ± 22 HV
- Precipitação da fase ω é limitada e dispersa
- Crescimento da fase α é lento (cinética de transformação é baixa)]
- Distribuição da fase α é muito dispersa (excelente)
- Provavelmente, difusividade atômica de solutos é baixa





Processamento da Liga Ti-Nb-Sn

- Sistema Ti-Nb: ligas β de baixo custo, podem ser usadas biomaterial
 De 15% a 30% de Nb, ocorre a formação da fase ω
- Sn suprime a precipitação de fase ω
- Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn



Aleixo, G.T., Solid State Phenomena, 138 (2008) 393





Processamento da Liga Ti-Nb-Sn

- Amostras foram solubilizadas a 1000°C
 Resfriadas em água
- Envelhecimento avaliado por:
 - DSC
 - Difração de raios-X em altas temperaturas
 - Metalografia/Dureza
- Comportamento mecânico depende de:
 - Fração volumétrica da fase α
 - Tamanho da fase α
 - Distribuição da fase α
- Possíveis transformações de fase
 - $a" \to \beta \to \beta + \alpha$
 - $a" \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$

$$\alpha'' \to \beta \to \beta + \beta' \to \beta + \omega + \alpha \to \beta + \alpha$$





Processamento de Ligas Ti-Nb-Sn





Tempo





Análise Térmica – DSC

- Início: microestrutura com fases α" e β
 Aumento da temperatura resulta na decomposição de α", pico 1: α"→ β
 Presença de fase β leva à formação de fase ω (final do pico 1)
 - Pico 2: nucleação de fase α (partículas de ω servem como substrato)
 - Pico 3: temperatura β transus













Comportamento Mecânico









Comportamento Mecânico





Comportamento Mecânico

Formação de a" no Envelhecimento?

- Formação de martensita pode ser resultado da separação de fases
- À medida que o envelhecimento ocorre, forma-se α que causa aumento do teor de soluto na fase β
- Aumento de soluto em β pode causar separação de fases:
- β (rica em soluto) e β' (pobre em soluto)
- No resfriamento, β' pode se transformar em martensita ortorrômbica

Forjamento a Quente de Hastes de Ti

Tradicionalmente, hastes femorais de Ti são produzidas por forjamento a quente

- Temperaturas acima de 1000°C
- Degradação da matriz
- Oxidação
- Formação de "alpha-case"

Forjamento a Frio

Haste femoral forjada a frio usando a liga Ti-30Nb-4Sn alloy
Solubilizada: LE= 300 MPa / Envelhecida: LE = 900 MPa

Parafusos para Implante

- Ligas de Ti: alto limite de escoamento e baixo módulo de elasticidade
 Fenômeno "spring back" é significativo
- Alta resistência mecânica inviabiliza conformação plástica a frio
- Usinagem é a alternativa na fabricação de parafusos é a usinagem

Parafusos para Implante

- Liga Ti-30Nb-4Sn pode ser conformada a frio
- Parafuso pode ser fabricado por conformação plástica
- Parafuso é fabricado por forjamento e rolagem
- Solubilizada: LE= 300 MPa
- Envelhecida: LE = 900 MPa

Conclusões

Ti-5AI-5V-5Mo-3Cr

- Cinética de transformações de fase é baixa
- Formação da fase ω é homogênea e lenta, o que leva à distribuição dispersa
- Baixa cinética: precipitados da fase α finos e muito dispersos
- Ti-Nb-Sn
 - Adição de Sn provoca a supressão da fase ω e estabilização da fase β
 - É possível conformar a frio amostras de ligas Ti-Nb-Sn
 - T.T. adequados às ligas Ti-Nb-Sn resulta em material de fácil conformação plástica e alta resistência mecânica
 - Fabricação da haste de próteses de quadril ou de parafusos para implantes pode ser realizada por meio de processamentos a frio.

Última Fronteira para o Ti

What will Nasa do on the moon?

The Guardian Alok Jha Saturday September 24, 2005

The ultimate plan is to build a base and keep astronauts there permanently: a step on from the permanent presence in space afforded by the International Space Station and a practice run for any future adventures to Mars.

The diggers will mine ilmenite, a mineral from which astronauts can extract oxygen, hydrogen and helium. This could produce air and water, while the flammable gases could be burned to generate electricity. Dr Martin Jackson

Imperial College, London, UK

Agradecimentos

- Alessandra Cremasco
- Alexandra O.F. Hayama
- Conrado R.M. Afonso
- Eder S.N. Lopes
- Flávia F. Cardoso (in memoriam)
- Giorgia T. Aleixo
- Rodrigo J. Contieri
- Sandra A. S. Souza

