



# ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO NA LIGA Ti-6Al-4V SUBMETIDA A TESTES DE FLUÊNCIA<sup>1</sup>

Verônica Mara Cortez Alves de Oliveira<sup>2</sup>  
Miguel Justino Ribeiro Barboza<sup>3</sup>  
Cátia Gisele Pinto<sup>4</sup>  
Mariane Capellari Leite da Silva<sup>4</sup>  
Paulo Atsushi Suzuki<sup>5</sup>  
Danieli Aparecida Pereira Reis<sup>6</sup>  
João Paulo B. Machado<sup>7</sup>  
Francisco Piorino Neto<sup>8</sup>

## Resumo

Neste trabalho pretende-se avaliar o efeito da nitretação por plasma na liga Ti-6Al-4V com uma estrutura típica de Widmanstätten submetida a testes de fluência a 600 °C. Os resultados permitiram concluir que a microestrutura da liga Ti-6Al-4V apresentou uma dureza média de  $300 \pm 17$  HV. Após o tratamento termoquímico por plasma observou-se a formação de uma camada nitretada com espessura média de 4  $\mu\text{m}$  e dureza de  $1539 \pm 157$  HV em função da presença das fases  $\text{Ti}_2\text{N}$  e  $\text{TiN}$  identificadas por difratometria de raios X. A nitretação reduziu os valores de rugosidade média de 1,29  $\mu\text{m}$  para 1,18  $\mu\text{m}$ . A resistência a fluência foi significativamente melhorada quando comparada à liga sem tratamento superficial.

**Palavras-chave:** Fluência; Liga Ti-6Al-4V; Nitretação a plasma.

## STUDY OF THE EFFECT OF NITRIDING IN THE Ti-6Al-4V ALLOY SUBMITTED TO CREEP TESTS

## Abstract

This work aims to evaluate the effect of plasma nitriding on the Ti-6Al-4V alloy with a typical structure of Widmanstätten subjected to creep tests at 600 °C. The results showed that the Ti-6Al-4V alloy had a hardness of  $300 \pm 17$  HV. After treatment thermochemical by plasma, was observed the formation of a nitrided layer of thickness of 4  $\mu\text{m}$  and hardness of  $1539 \pm 157$  HV due to presence of the  $\text{Ti}_2\text{N}$  and  $\text{TiN}$  phases identified by X-ray diffraction. The plasma nitriding reduced the values of average roughness of 1,29  $\mu\text{m}$  to 1,18  $\mu\text{m}$ . The creep properties of nitrided specimens were significantly improved in comparison with those of the unnitrided Ti-6Al-4V alloy.

**Keywords:** Creep; Ti-6Al-4V alloy; Plasma nitriding.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluna do programa de pós-graduação da Escola de Engenharia de Lorena, EEL – USP.

<sup>3</sup> Professor/Pesquisador da Escola de Engenharia de Lorena, EEL – USP.

<sup>4</sup> Aluna do curso de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena, EEL – USP.

<sup>5</sup> Professor/Pesquisador da Escola de Engenharia de Lorena, EEL – USP.

<sup>6</sup> Professor/Pesquisador do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA/DCTA

<sup>7</sup> Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE

<sup>8</sup> Pesquisador do Instituto de Aeronáutica e Espaço, IAE/DCTA



## 1 INTRODUÇÃO

A liga Ti-6Al-4V foi introduzida no mercado em meados dos anos 1950. A combinação de uma estrutura bifásica ( $\alpha+\beta$ ) proporciona excelente resistência à corrosão e boa estabilidade metalúrgica em altas temperaturas, conduzindo a diferentes aplicações no setor aeronáutico.<sup>(1,2)</sup> No entanto, além da elevada reatividade com o oxigênio, as ligas de titânio encontram dificuldades de aplicações em diversos campos da engenharia, as quais exigem boas propriedades tribológicas como resistência à abrasão, resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção. Estas deficiências podem ser melhoradas por aplicação de revestimentos e tratamentos termoquímicos superficiais.<sup>(1,2)</sup>

Das várias técnicas utilizadas na realização de tratamentos termoquímicos, a difusão a plasma tem sido uma rota promissora. A técnica abrange a nitretação, a carbonetação e a carbonitretação. O principal mecanismo de reforço superficial destas técnicas é a formação de carbetos e nitretos devido à implantação de carbono e/ou nitrogênio. As fases formadas sobre a superfície são duras e estáveis a altas temperaturas quando comparadas com o substrato e contribuem para melhorar a resistência ao desgaste e a dureza superficial.<sup>(1,3)</sup>

A nitretação do titânio comercialmente puro e de ligas de titânio tem sido investigada há muitos anos em função da alta solubilidade do nitrogênio em  $\alpha$ -Ti. O processo de nitretação pode induzir a formação de camadas compostas por TiN e Ti<sub>2</sub>N e proporcionar valores de dureza próximos a 3.000 HV, além de melhorar a resistência superficial e reduzir a taxa de oxidação.<sup>(1,4)</sup>

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de mísseis, foguetes, aeronaves de alta velocidade, turbinas a gás, entre outros equipamentos, as temperaturas de trabalho passaram a atingir e, em alguns casos exceder, a 1.000°C. Neste contexto, os testes de fluência e a otimização das propriedades tribológicas tornam-se necessários em função do desenvolvimento de ambientes mais severos de trabalho<sup>(9)</sup>. Pesquisas relacionadas com o comportamento de materiais sob condições de fluência em temperaturas elevadas levaram, nos últimos anos, a um conjunto de atividades com o objetivo de desenvolver novas ligas e/ou melhorar as que já existem no mercado. Uma boa parte destas atividades está direcionada para as ligas de titânio devido a sua elevada resistência específica.<sup>(5)</sup>

Não há registros na literatura especializada de estudos envolvendo o fenômeno da fluência e, especificamente, a liga Ti-6Al-4V nitretada por plasma. Entretanto, os trabalhos científicos conduzidos com o objetivo de minimizar os processos de degradação, são indicativos de que as técnicas de endurecimento superficial podem contribuir efetivamente para melhorar o desempenho deste material sob condições de fluência.<sup>(3,4,6,7)</sup>

O objetivo deste trabalho é analisar os efeitos da nitretação por plasma na liga Ti-6Al-4V submetida a testes de fluência.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foi utilizada a liga Ti-6Al-4V adquirida com recursos FAPESP junto à Empresa Multialloy - Metais e Ligas Especiais Ltda na forma de barras com 14 mm de diâmetro e 1 m de comprimento na condição recozida.

## 2.1 Caracterização Metalográfica

A preparação de todas as amostras seguiram os padrões usuais de metalografia, envolvendo embutimento a quente, seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC. O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S) e o ataque à base de HF e HNO<sub>3</sub> (Kroll).

Para a aquisição e captura das imagens em microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico (MO) Nikon Epihot 200. A liga nitretada foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca JEOL, modelo JSM-5310. Este equipamento utiliza de um filamento de tungstênio convencional e para as análises foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 keV.

## 2.2 Tratamento Termoquímico

O tratamento de nitretação por plasma foi realizado em um equipamento MP 400 com fonte DC-pulsada de 30 kW a 725°C por um período de 6 h em uma mistura composta por H<sub>2</sub>-75% N<sub>2</sub>.

## 2.3 Medidas de Dureza

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas ao longo da seção transversal como parte da caracterização mecânica do material. Para tanto, foi utilizado um microdurômetro de marca HMV microhardness tester Shimadzu. Foram utilizadas as cargas de 100 gf durante 30s e 25 gf por um período de 15s para as amostras na condição como recebida e nitretadas, respectivamente.

## 2.4 Caracterização por Difractometria de Raios X

A liga foi caracterizada pela técnica de difratometria de raios X para a identificação das fases presentes na liga e dos compostos formados nas camadas superficiais após o tratamento termoquímico. Os experimentos foram realizados em um equipamento Shimadzu XRD 6000. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 20° a 95°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 1s por ponto. As análises foram realizadas a temperatura ambiente sob radiação CuKα com monocromador de grafite. Os compostos formados foram identificados com o uso dos dados contidos nos registros JCPDS-ICDD, 1998 e Villars-Calvert, 1991.<sup>(8,9)</sup>

## 2.5 Medidas de Rugosidade

O perfilômetro ótico do tipo Wyko NT 1100 foi utilizado para determinar o parâmetro de rugosidade média Ra das amostras de Ti-6Al-4V. As medidas foram realizadas em modo VSI (vertical scanning interferometry), método que permite a análise de amostras mais rugosas. O comprimento entre último tradutor digital e posição original da amostra variou de 20 μm a 40 μm, dependendo da altura do pico mais alto das amostras. A área de medição foi de 229 x 301 nm<sup>2</sup>, com uma ampliação de 20,5X. A rugosidade média Ra calculada neste trabalho corresponde a média das rugosidades calculadas para cada ponto da superfície das amostras.

## 2.6 Ensaios de Fluência

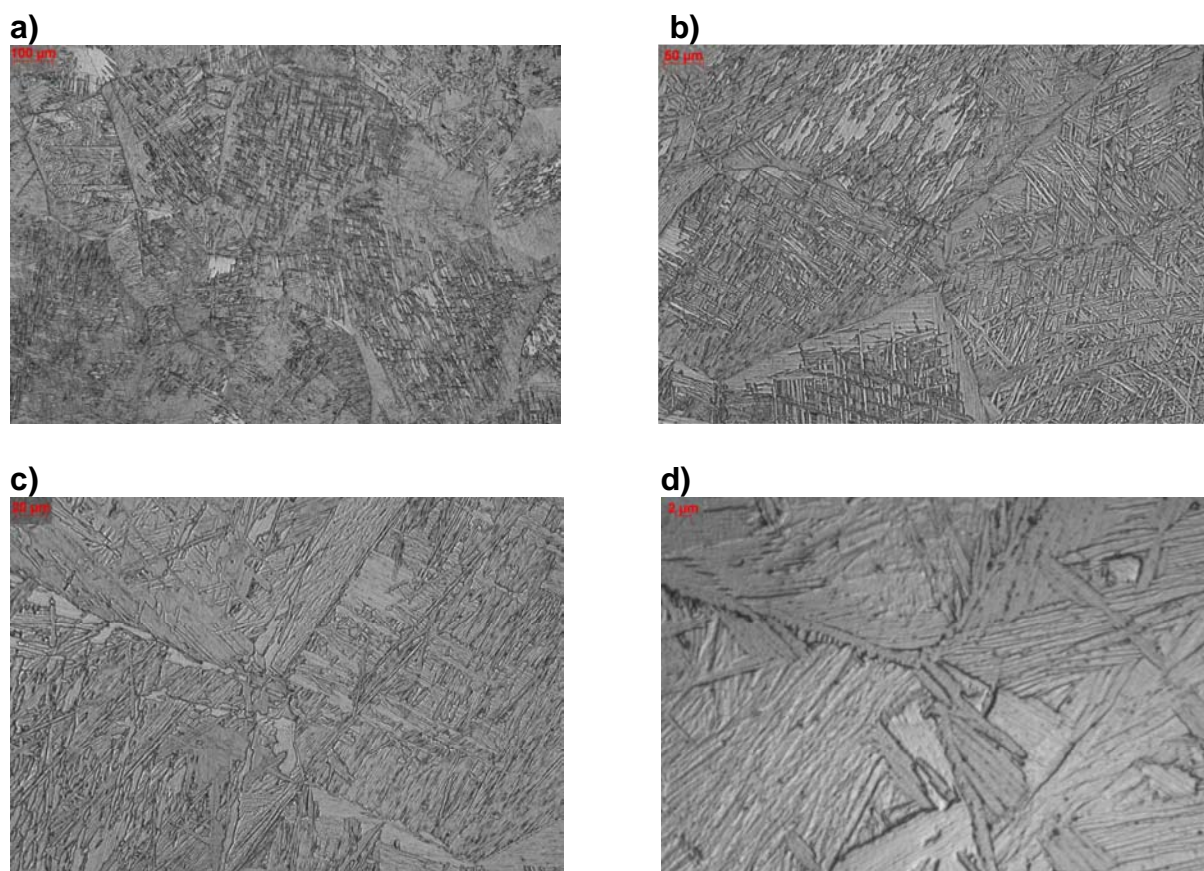
Os testes de fluência foram realizados na modalidade carga constante em um equipamento *Instron Model M3 Creep and Stress Rupture Tester* com capacidade de 30 kN. Os ensaios serão realizados com base nas exigências da norma ASTM E139/83<sup>(10)</sup> em amostras com 40 mm de comprimento útil e 6,0 mm de diâmetro a 600°C para amostras na condição como recebida (CR) e nitretada.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Análise Metalográfica

#### 3.1.1 Amostra como recebida

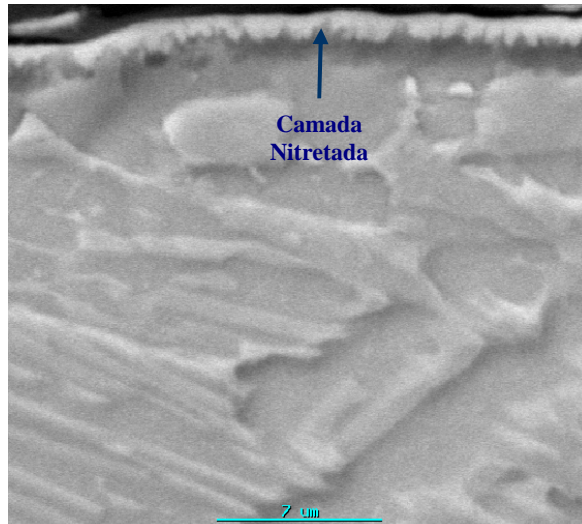
A Figura 1 mostra a seção transversal da liga Ti-6Al-4V na condição como recebida.



**Figura 1.** Microestrutura do material como recebido observada no MO nas ampliações: a) 50X; b) 100X; c) 200X, d) 1.000X.

#### 3.1.2 Amostra nitretada

A Figura 2 mostra a seção transversal da liga Ti-6Al-4V tratada por nitretação a plasma onde se observa a camada nitretada.



**Figura 2.** Microestrutura da liga tratada por nitretação a plasma (MEV): ampliação 5.000X.

### 3.2 Medidas de Dureza

A Tabela 1 apresenta os valores de microdureza Vickers para as amostras nas condições como recebida e nitretada.

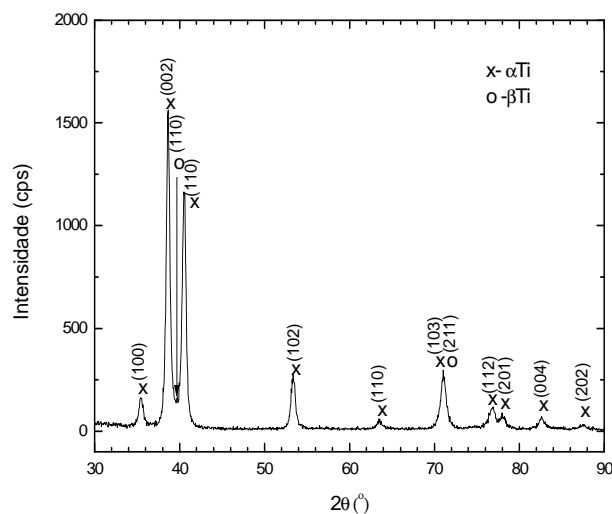
**Tabela 1.** Microdureza Vickers das amostras de Ti-6Al-4V

Amostra	Microdureza (HV)
Como recebida	300 ± 17
Camada nitretada	1.539 ± 157

### 3.3 Difratometria de Raios X

#### 3.3.1 Amostras como recebida e nitretada

As Figuras 3 e 4 apresentam os diagramas obtidos pela técnica de difratometria de raios X. Os planos correspondentes aos picos estão discriminados, bem como as fases presentes nas condições CR e após a nitretação por plasma da liga Ti-6Al-4V.



**Figura 3.** Difrátograma de raios X da amostra na condição como recebida.

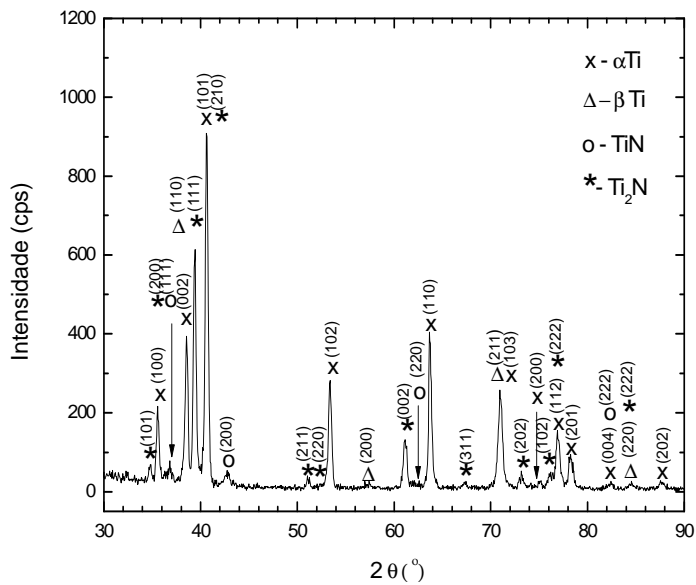


Figura 4. Difratoograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma.

### 3.4 Medidas de Rugosidade Média (Ra)

A Tabela 2 e a Figuras 5 e 6 apresentam os resultados da rugosidade média e a configuração superficial referentes às amostras CR e tratadas por plasma.

**Tabela 2.** Rugosidade média das amostras de Ti-6Al-4V

Amostras	Rugosidade média (µm)
Como Recebida	1,29
Nitretada	1,18

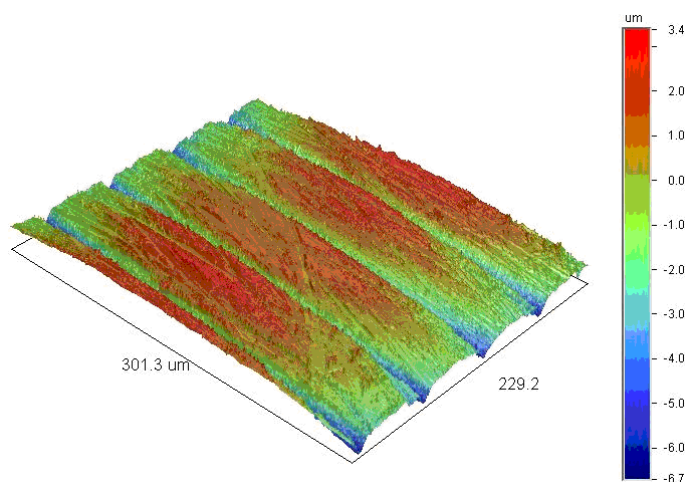
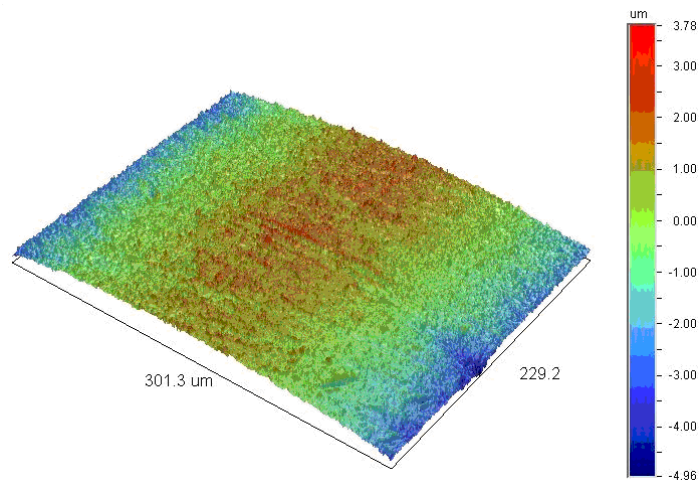


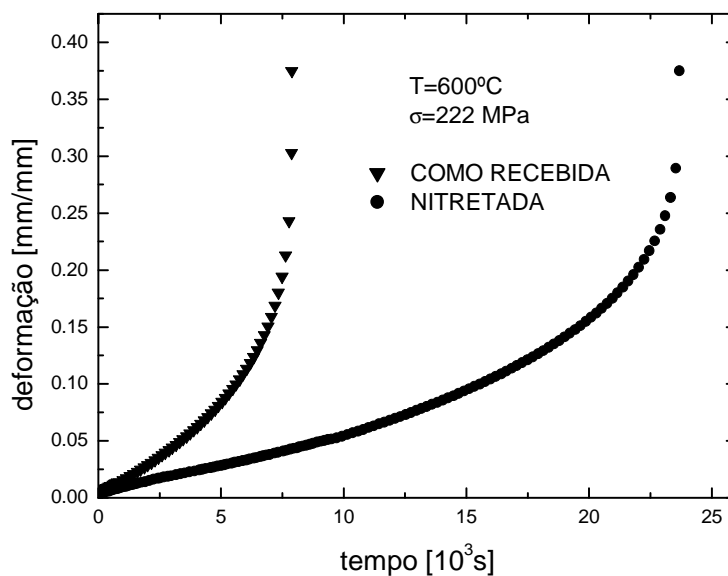
Figura 5. Configuração superficial da liga Ti-6Al-4V na condição como recebida.



**Figura 6.** Configuração superficial da liga Ti-6Al-4V nitretada.

### 3.5 Ensaios de Fluência

A Figura 7 apresenta as curvas de fluência obtidas a 600°C e 222 MPa para as amostras testadas nas condições CR e nitretada. A Tabela 3 apresenta os valores dos principais parâmetros experimentais, taxa de deformação secundária ( $\dot{\epsilon}_s$ ) e tempo de fratura ( $t_f$ ), para a liga nas condições como recebida e nitretada.



**Figura 7.** Curvas típicas de fluência para as amostras como recebida e nitretada.

**Tabela 3.** Parâmetros experimentais a 600 °C para a liga na condição CR e nitretada

Parâmetro	Nitretada		Como Recebida	
	222 MPa	300 MPa	222 MPa	300 MPa
$\dot{\epsilon}_s$ (1/s)	$4,747 \times 10^{-6}$	$2,015 \times 10^{-5}$	$1,136 \times 10^{-5}$	$4,866 \times 10^{-5}$
$t_f$ ( $10^3$ s)	23,688	3,528	7,884	0,684

#### 4 DISCUSSÃO

A microestrutura da liga Ti-6Al-4V apresentada na Figura 1 é constituída pelas fases  $\alpha$  (hc) e  $\beta$  (ccc). A morfologia observada é denominada de Widmanstätten com grãos grosseiros e finas placas da fase  $\alpha$  (HC) primária obtida durante o processamento termomecânico a partir do campo  $\beta$ . Esta modalidade microestrutural, com a presença de colônias com diferentes orientações cristalográficas, é fortemente dependente da taxa de resfriamento e compatível com a microestrutura obtida por Ahmed e Rack<sup>(11)</sup> sob taxas de resfriamento em torno de 15°C/s. A Figura 2 permite a observação da camada nitretada (de cor branca) contínua e uniforme com aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de espessura.

O difratograma para o material como recebido (Figura 3) permite observar que a fase  $\beta$  está associada a picos de baixa intensidade. Neste caso, os picos de maior intensidade,  $I = 158$  e  $I = 254$  cps, estão identificados em  $2\theta = 39,7^\circ$  e  $2\theta = 71,1^\circ$ , respectivamente. A fase  $\alpha$  é caracterizada por picos de elevada intensidade referente aos planos atômicos (002) e (110) observados em  $2\theta = 38,7^\circ$  e  $2\theta = 40,5^\circ$ , com níveis de 1.564 cps e 1.164 cps, respectivamente. A Figura 4 apresenta o difratograma após o processo de nitretação. O composto  $\text{Ti}_2\text{N}$  está caracterizado pelos picos de maior intensidade em  $2\theta = 61,2^\circ$  e  $I = 132$  cps e por outros picos em  $2\theta = 51^\circ$ ,  $2\theta = 35^\circ$  e  $2\theta = 73^\circ$  que correspondem, respectivamente, aos planos (002), (211), (101) e (202), além de uma contribuição na formação de pico registrado em  $2\theta = 40,5^\circ$  juntamente com a fase  $\alpha$  (hc). Entretanto, a fase  $\text{TiN}$  está correlacionada aos picos de baixa intensidade obtidos em  $2\theta = 43^\circ$  e  $2\theta = 63^\circ$  com os respectivos planos cristalinos (200) e (220). Apesar da formação de  $\text{Ti}_2\text{N}$  e  $\text{TiN}$ , não se observou alterações após o tratamento termoquímico na posição  $2\theta$  dos picos das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Estes resultados são compatíveis com as informações reportadas por Zhecheva.<sup>(1)</sup>

Os valores médios obtidos para amostras CR e para a camada nitretada correspondem a  $300 \pm 17$  e  $1539 \pm 157$  HV, respectivamente. Estes valores compreendem a faixa de 200 HV e 400 HV para a condição CR e de 600 HV a 2.000 HV para a liga nitretada reportados por Zhecheva.<sup>(1)</sup> Como reportado em vários trabalhos científicos<sup>(12-14)</sup> a elevada dureza da camada nitretada está vinculada à presença dos nitretos  $\text{TiN}$  e  $\text{Ti}_2\text{N}$  identificados neste trabalho pela implementação da técnica de difratometria de raios X.

A camada nitretada apresentou boa uniformidade e uma redução de 9,0% nos valores de rugosidade média. Estudos mostraram que a redução destes valores pode minimizar a concentração de tensões e reduzir a probabilidade de nucleação de trincas. A maior dureza desta camada combinada com a menor rugosidade reduz





a força de adesão entre interfaces fazendo com que o desgaste seja menor e, deste modo, contribuindo para o aumento da vida em um componente.<sup>(15)</sup>

As curvas (Figura 7) obtidas para as condições CR e nitretada apresentam os estágios primário, secundário e terciário bem definidos. De uma forma geral, com base nos dados da Tabela 3, observa-se que a taxa secundária aumenta com a tensão aplicada. Nesta temperatura de trabalho, com base na condição CR, a diferença percentual entre os valores referentes à taxa estacionária corresponde a 58%. Entretanto, com base no tempo de fratura, a vida aumenta de 3 a 5 vezes com base nos valores obtidos para as tensões de 222 MPa e 300 MPa. Este aumento de resistência, resulta da formação da camada dura de TiN e Ti<sub>2</sub>N, do endurecimento por solução sólida devido a difusão do elemento nitrogênio na matriz e pela contribuição na redução nos valores de rugosidade superficial induzidos pelo tratamento superficial.

## 5 CONCLUSÃO

As análises metalográficas permitiram concluir que a microestrutura da liga como recebida e após a nitretação é constituída pela configuração de Widmanstätten. As medidas de dureza do material como recebido e do material nitretado correspondem a  $300 \pm 17$  HV e  $1.539 \pm 157$  HV, respectivamente. A camada composta por Ti<sub>2</sub>N e TiN, apresentou espessura em torno de 4 $\mu$ m e contribuiu para a redução dos valores de rugosidade média. Com base nos valores da taxa secundária e do tempo de fratura, a liga nitretada apresentou maior resistência em relação à liga na condição como recebida.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surfacers and Coatings Technology*, v. 200, p. 2192-2207, 2005.
- 2 KIM, T.; PARK, Y.; WEY, M. Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process. *Materials Science and Engineering A*, v. 361, p. 275-280, 2003.
- 3 PEREZ, P. Influence of nitriding on oxidation behavior of titanium alloys at 700°C. *Surface and Coatings Technology*, v. 191, p. 293-302, 2005.
- 4 PELLIZZARI, M.; MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitrided 41CrAlMo7 steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 325, p. 186-194, 2003.
- 5 ES-SOUNI, M. Creep deformation behavior of three high-temperature near  $\alpha$ -Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.32a, p. 285-293, 2001.
- 6 REIS, D. A. P.; MOURA NETO, C.; SILVA, C. R. M.; BARBOZA, M.J.R.; PIORINO NETO, F. Effect of coating on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 486, p. 421-426, 2008.
- 7 PARK, Y. G.; WEY, M. Y.; HONG, S. I. Enhanced wear and fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating. *Journal Mater. Sci: Mater. Med.*, v. 18, p. 925-931, 2007.

- 8 JCPDS – ICDD Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, 1<sup>st</sup> Edition, JCPDS, Swarthmore, 1988.
- 9 VILLARS, P.; CALVERT, L. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. 2.ed., American Society for Metals: Materials Park, 1991.
- 10 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, 11p.
- 11 AHMED, T.; RACK, H.J. Phase transformations during cooling in  $\alpha + \beta$  titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, p. 206-211, 1998.
- 12 YILDIZ, F.; YETIM, A.F.; ALSRAN, A.; ÇELIK, A. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 2471-2476, 2008.
- 13 FOUQUET, V.; PICHON, L.; DROUET, M.; STRABONI, A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. *Applied Surface Science*, v. 221, p. 248-258, 2004.
- 14 ZHECHEVA, A.; MALINOV, S.; SHA, W. Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 2467-2474, 2006.
- 15 RAJASEKARAN, B.; RAMAN, S.G.S. *Materials Letters*, v. 62, p. 2473-2475, 2008.