



## ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM OXIDAÇÃO TÉRMICA DA LIGA Ti-6Al-4V

B. P. Severino<sup>1</sup>, A. A. Couto<sup>1,2</sup>, D. A. P. Reis<sup>3</sup>, C. Moura Neto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo (SP), Brasil

<sup>2</sup>Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo (SP), Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos (SP), Brasil

<sup>4</sup>Instituto Tecnológico da Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP), Brasil

E-mail: [bia.uuqq@gmail.com](mailto:bia.uuqq@gmail.com)

*Resumo.* A liga Ti-6Al-4V é um material candidato à utilização em aplicações como biomaterial. A formação de uma camada de óxido estável e aderente pode melhorar a resistência mecânica e a corrosão deste material. O presente trabalho investigou a oxidação térmica da liga de titânio Ti-6Al-4V, utilizada para a fabricação de biomateriais. Avaliou-se a formação, aderência e protetividade da camada de óxido na liga Ti-6Al-4V com microestrutura constituída pelas fases  $\alpha+\beta$ . Amostras da liga Ti-6Al-4V foram oxidadas à temperatura de 800°C por tempos de 0,5; 1; 2; 5; 10; 20 e 40 horas. Para a análise da camada oxidada foram feitos cálculos baseados na Relação de Pilling-Bedworth (RPB), complementados de análises de microscópica óptica (MO), microscópica eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. A partir dos resultados provenientes deste estudo, observou-se coerência entre os dados experimentais e os cálculos teóricos baseados na relação de Pilling-Bedworth. Neste trabalho também foi possível identificar, por meio de curvas de espessura/densidade da camada oxidada em função do tempo de oxidação em temperatura elevada (800°C), a lei de crescimento parabólica para essa camada.

*Palavras-chave:* Oxidação térmica, Ti-6Al-4V, Temperaturas elevadas, Biomateriais.

### 1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais utilizados como implantes, o titânio e suas ligas tem grande destaque, principalmente devido a algumas de suas propriedades como baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, boa conformabilidade, usinabilidade e biocompatibilidade. A utilização mais frequente de ligas de titânio tem explicação baseada em seu módulo de elasticidade possuir valor próximo ao de tecidos ósseos. Outra grande contribuição para sua biocompatibilidade é a alta resistência à corrosão conferida por seu óxido. A oxidação de um metal em estado sólido depende da difusão do oxigênio, sendo mais efetiva a altas temperaturas, uma vez que a análise estatística de Boltzmann aplicada ao movimento atômico permite estabelecer a intensidade de difusão atômica em materiais segundo o coeficiente de difusão (D):

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (1)$$

Na Eq 1  $D_0$  é a contante do sistema soluto/solvente,  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante molar dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

Quando exposto ao ar, o titânio e suas ligas formam espontaneamente uma película contínua e aderente cuja interação com os fluidos biológicos a tornam muito biocompatível. [CHEN 2005]. Tanto a espessura quanto a composição química da camada de óxidos do titânio exibem importante papel na adsorção de proteínas provenientes dos fluidos biológicos. Porém, a camada de óxido que se forma espontaneamente sobre a superfície de titânio não é a ideal porque é heterogênea e pouco espessa, dificultando dessa forma a adesão química do implante ao osso [FERREIRA 2004].

A oxidação metálica depende de diversos fatores: da energia dos diferentes compostos que o metal pode formar com o meio numa dada temperatura; do volume específico dos compostos formados que determinam a natureza do depositado, podendo ser poroso ou denso, afetando o mecanismo do processo; da velocidade de difusão na fase metálica e nas camadas dos produtos. Nos processos de absorção de gases por corpos metálicos, nos quais a difusão é a etapa controladora da velocidade da reação, procura-se então pelo perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal e por sua dependência com o tempo de reação. Essas grandezas podem ser encontradas, na prática, resolvendo-se as equações de Fick para a difusão. A primeira lei de Fick trata a relação entre o gradiente de concentração,  $c$ , e o fluxo,  $J$ , de átomos transportados [MIRANDA, 1994]. No caso de uma dimensão:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em direção contrária à do sentido positivo do gradiente de concentração.

A segunda lei de Fick mostra a variação temporal da concentração com a variação dessa concentração na direção  $x$  e pode ser escrita como:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

Para a geometria cilíndrica, na qual a concentração só depende da direção radial, a segunda lei de Fick estabelece:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \quad (4)$$

Dentre os fatores citados, a densidade do óxido formado é de extrema importância e esse óxido pode ser protetor ou não. Quanto mais protetora a camada de óxido, maior a dificuldade de difusão. Assim, é possível relacionar a protetividade/densidade da camada de óxido com seu tipo de tipo de crescimento. A densidade da camada de óxido pode ser relacionada com a razão do volume de óxido formado pelo volume de metal consumido, que enuncia a questão empírica conhecida como Relação de Pilling-Bedworth (RPB).

$$RPB = \frac{V(\text{óxido formado})}{V(\text{metal consumido})} \quad (5)$$

Se para um determinado óxido a RPB é menor que um, forma-se um volume de óxido menor que o volume de metal oxidado e o óxido tende a ser poroso e não protetor. Para valores próximos a um, o volume de óxido formado é aproximadamente o volume de metal consumido e a camada de óxido tende a ser protetora. Já para valores maiores que a unidade,

o volume de óxido formado é maior que o volume de metal consumido, ocasionando tensões na superfície com possíveis lascamentos da camada de óxido, expondo novamente o metal base, sendo assim não protetora.

Tendo em vista a impotência desse material com elevado número de investigações para aplicações como biomateriais em implantes cirúrgicos e estabelecida a relação da biocompatibilidade do mesmo com a presença da camada de óxido para a liga Ti-6Al-4V, o objetivo do presente trabalho foi investigar as características das camadas de óxidos formadas durante o processo de oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V a 800°C, comparar essas características com a relação de Pilling-Bedworth para essa liga e observar como esta relação varia com tempo de oxidação para uma mesma temperatura. Também foi possível avaliar o tipo de crescimento da camada de difusão de óxidos em função do tempo de oxidação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi a liga Ti-6Al-4V na forma de barras cilíndricas de 6 mm de diâmetro, adquiridas junto a empresa Ti Brasil. A condição como recebida encontra-se conformada mecanicamente, recozida a 800°C por 2 horas e resfriada ao ar. A Tabela 1 mostra a composição química da liga. A oxidação térmica foi realizada em amostras da barra da liga Ti-6Al-4V cortadas em pedaços de 5 mm de comprimento e nos corpos-de-prova de tração. A mesma foi realizada em um forno circular aberto com três zonas de controle de temperatura, a 800 °C com resfriamento ao ar. Os tempos de oxidação foram de 0,5 h, 1 h, 2 h, 5 h, 10 h, 20 h e 40 h.

**Tabela 1.** Composição química da liga Ti-6Al-4V.

Elementos	Al	V	Fe	O	N	H	C	Outros	Ti
Teor (%) em peso)	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	Max 0,4	Max 0,2	Max 0,05	Max 0,125	Max 0,1	Max. 0,4	Balan ço

Para realização dos cálculos da Relação de Pilling-Bedworth, os diâmetros das amostras foram medidos antes e após a oxidação térmica. Posteriormente, as camadas de óxido não aderente foram retiradas das amostras utilizando-se ar comprimido e novamente os diâmetros foram medidos, como ilustrado no esquema da Fig 1.

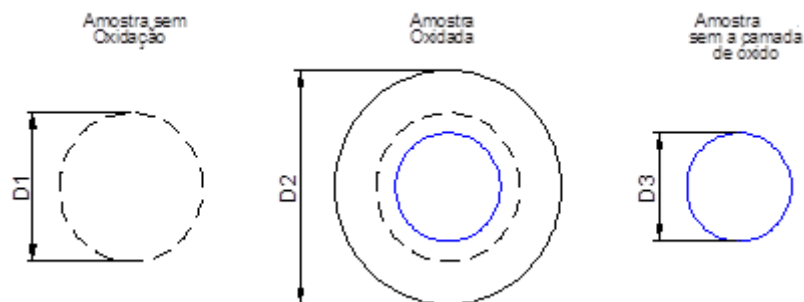


Figura 1. Esquema de medidas dos diâmetros das amostras antes e depois da oxidação térmica.

O cálculo do volume em função do diâmetro foi feito utilizando a Eq 6, que representa o volume calculado para o formato cilíndrico das amostras. As Eqs 7 e 8 representam respectivamente o volume de óxido formado durante o processo de oxidação térmica e o volume de liga metálica consumida durante o mesmo.

$$V = \pi r^2 \cdot h = \pi \frac{D^2}{4} \cdot h \quad (6)$$

$$V_{\text{óxido formado}} = \pi \frac{(D_2 - D_3)^2}{4} \cdot h \quad (7)$$

$$V_{\text{metal consumido}} = \pi \frac{(D_1 - D_3)^2}{4} \cdot h \quad (8)$$

A Relação de Pilling-Bedworth é justamente a razão entre o volume de óxido formado e o volume de metal consumido, levando em consideração apenas mudanças na direção radial, dada pela Eq 9.

$$\text{RPB} = \frac{V(\text{óxido formado})}{V(\text{metal consumido})} = \frac{(D_2 - D_3)^2}{(D_1 - D_3)^2} \quad (9)$$

Cada amostra teve seu diâmetro medido 15 vezes para obtenção de um resultado estatisticamente confiável. Os valores obtidos para o fator RPB em cada tempo foram tabelados e comparados com o tipo de aderência da camada de óxido de cada amostra.

Para encontrar a função crescimento das camadas de óxido não aderente, aderente (difundida) e total em relação ao tempo de oxidação foram plotados gráficos de espessura da camada versus o tempo de oxidação para cada um dos casos. Também foi investigada a variação da razão de volume entre óxido formado e metal consumido com o tempo de oxidação por meio do gráfico de RPB versus tempo de oxidação. Os gráficos foram gerados utilizando-se o programa Microcal Origin e tentou-se investigar a função cuja curva possuía melhor ajuste para cada caso.

Foram realizadas análises de difração de raios-X das camadas de óxido não aderente e aderente (difundida) para as amostras com tempo de oxidação de 1 h e 20 h. Para esta análise foi utilizado o difratômetro de raios-X de radiação Cu K $\alpha$  da marca Rigaku, modelo Multiflex. Os corpos-de-prova foram ensaiados em tração a 600°C com taxa de deformação nominal média de 1,0 x 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Para os ensaios de tração a 600°C foi utilizada uma máquina universal de ensaios Instron 4400R acoplada a um formo vertical tubular. O controle das temperaturas da oxidação térmica e dos ensaios de tração foi feito utilizando-se dois termopares do tipo Cromel-Alumel nas amostras.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica (MO) e sua preparação seguiu os padrões usuais de metalografia: embutimento a quente, seguido de lixamento com lixas à base de SiC, na sequência de 120, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh. O polimento foi feito com uma solução de 260 mL de sílica coloidal (OP-S), 40 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 1 mL HNO<sub>3</sub> e 0,5 mL HF. As análises das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em tração a 600°C foram feitas por meio de um microscópio eletrônico de varredura Hitashi TM 3000.

### 3. RESULTADOS

As Figs 2(a-d) mostram imagens das camadas de óxido não aderente dos corpos-de-prova e das amostras submetidas à oxidação térmica para os tempos de 1 h, 2 h, 5 h e 20 h, respectivamente. Na Fig 3 é mostrada a micrografia óptica da liga Ti-6Al-4V sem tratamento de oxidação, na qual observa-se a presença das duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  (bimodal). Nas Figs 4(a-g) são apresentadas as micrografias observadas por microscopia óptica das amostras submetidas a oxidação térmica a 800°C em tempos de 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 e 40 h, respectivamente. Como

pode ser observado nas micrografias, existem duas camadas formadas em decorrência da oxidação térmica. Uma camada observada em tom de cinza, mais externa, como por exemplo, nas Figs 4(b) e 4(c), que se destaca do substrato (camada não aderente) e uma segunda camada aderente em tom mais claro, que corresponde à camada de óxidos difundidos e encontra-se em toda a extensão das amostras de maneira regular. A não presença da camada não aderente em algumas micrografias deve-se ao destacamento completo da mesma em relação ao seu substrato.

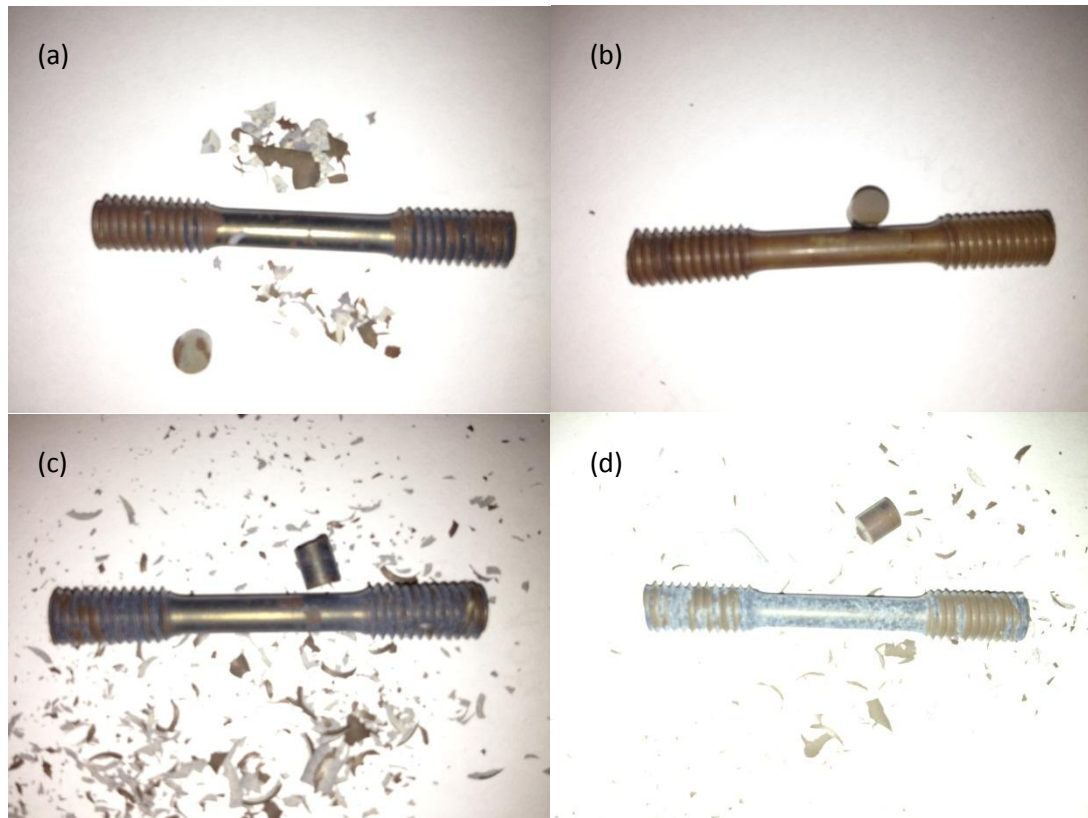


Figura 2. Imagens das camadas destacadas do óxido não aderente das amostras oxidadas a 800°C por (a) 2 h; (b) 5 h; (c) 10 h e (d) 40 h.

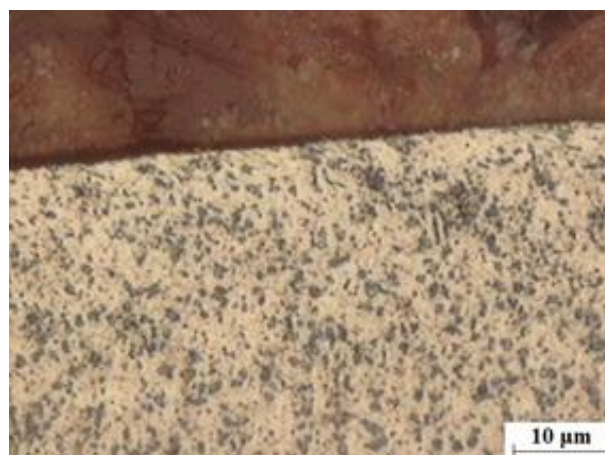


Figura 3. Micrografia da liga Ti-6Al-4V como recebida (sem oxidação térmica).

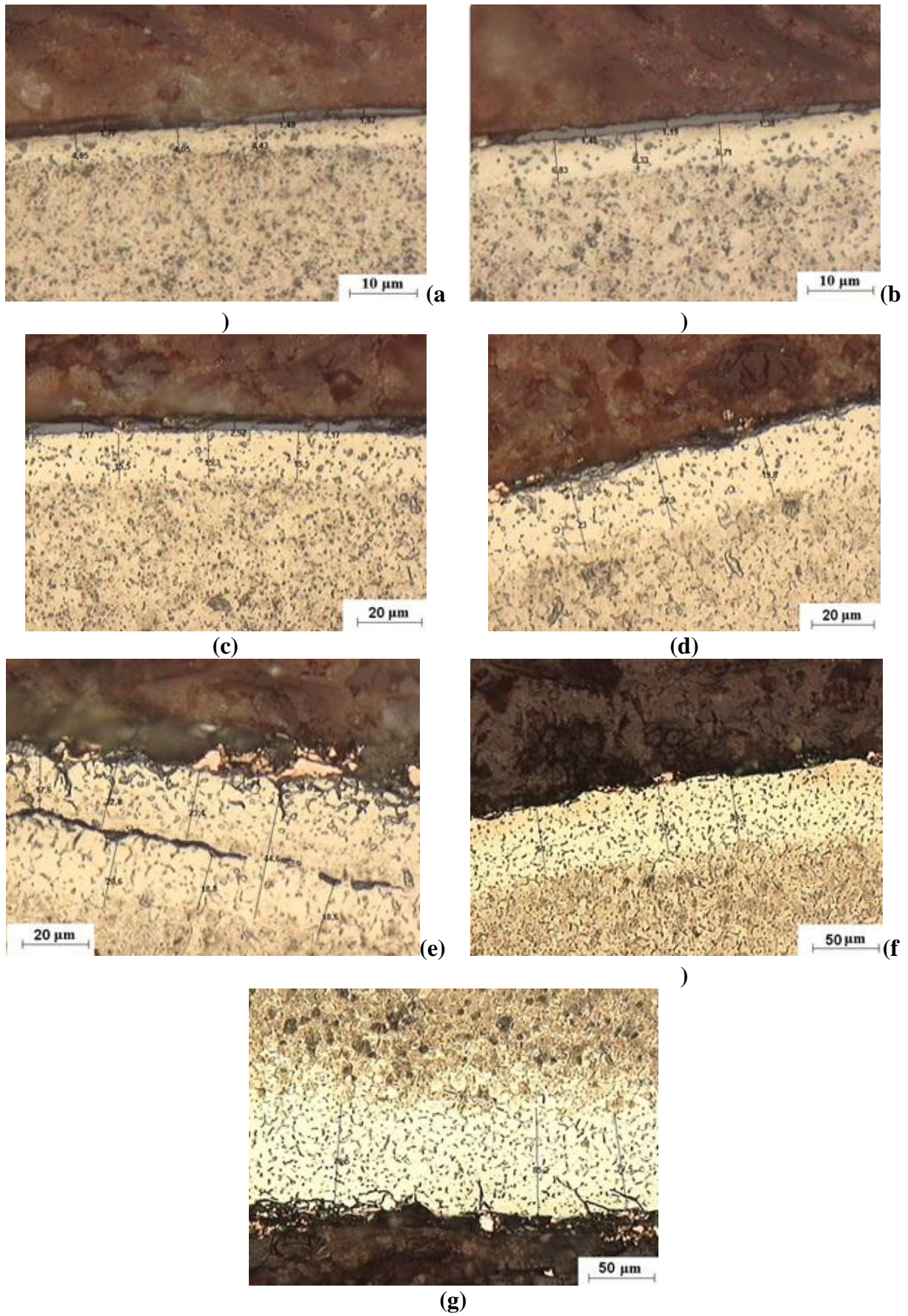


Figura 4. Micrografias da liga Ti-6Al-4V oxidadas termicamente a 800°C por (a) 0,5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h, (f) 20 h e (g) 40 h.

As Tabelas 2, 3 e 4 mostram respectivamente a espessura da camada oxidada não aderente, aderente e total nos diversos tempos de oxidação.

Tabela 2. Espessura média aproximada da camada não aderente em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

Tempo Oxidação Térmica (h)	0,5	1	2	5	10	20	40
Espessura da Camada ( $\mu\text{m}$ )	13	20	24	55	72	97	110
Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	10	15	16	7	17	16	15

Tabela 3. Espessura média aproximada da camada aderente em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

Tempo Oxidação Térmica (h)	0,5	1	2	5	10	20	40
Espessura da Camada ( $\mu\text{m}$ )	4,18	6,62	15,43	22,23	43,40	51,43	80,73
Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	0,22	0,26	0,12	2,15	1,20	1,62	3,26

Tabela 4. Espessura média aproximada da camada total de óxido em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

Tempo Oxidação Térmica (h)	0,5	1	2	5	10	20	40
Espessura da Camada ( $\mu\text{m}$ )	17	27	42	77	102	149	190
Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	10	15	16	9	18	17	18

Os gráficos das Figs 5, 6 e 7 mostram as curvas obtidas a partir das Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

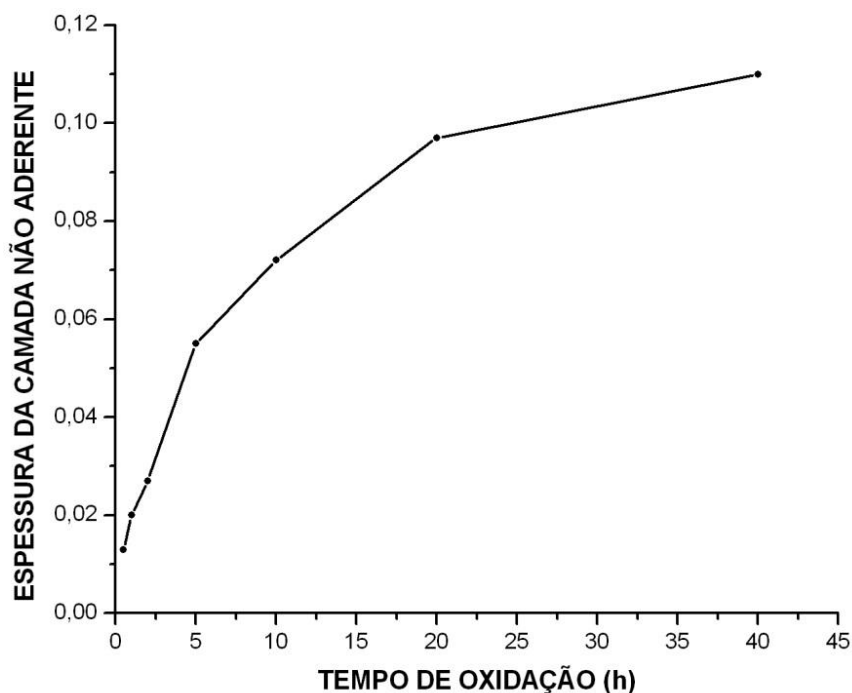


Figura 5. Gráfico da espessura média aproximada da camada não aderente em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

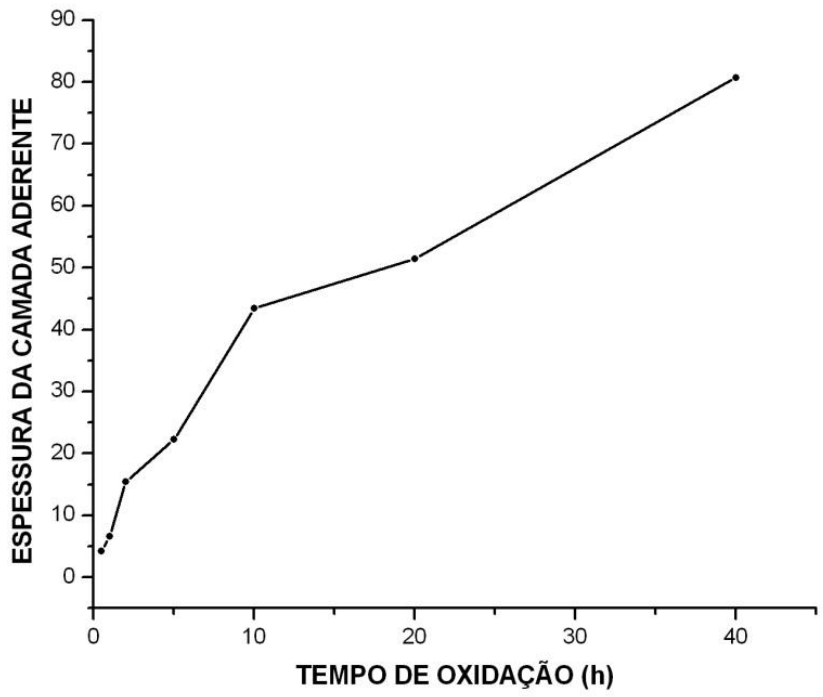


Figura 6. Gráfico da espessura média aproximada da camada aderente em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

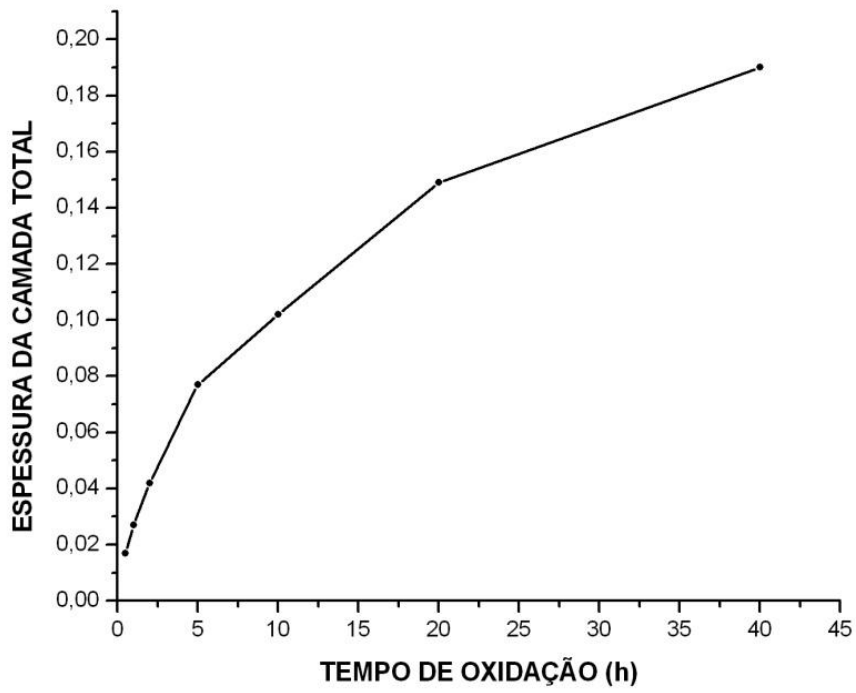


Figura 7. Gráfico da espessura média aproximada da camada total de óxido em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.



Os valores das médias dos diâmetros e do fator RPB encontram-se listados na Tabela 5 para cada tempo de oxidação.

**Tabela 5.** Diâmetros e RPB das amostras oxidadas a 800°C.

Tempo de Oxidação (h)	D <sub>1</sub> (cm)	D <sub>2</sub> (cm)	D <sub>3</sub> (cm)	RPB
0,5	4,131 ± 0,003	4,129 ± 0,006	4,116 ± 0,004	0,075
1	4,103 ± 0,005	4,105 ± 0,010	4,085 ± 0,05	1,234
2	4,113 ± 0,005	4,120 ± 0,010	4,065 ± 0,06	1,313
5	4,131 ± 0,005	4,137 ± 0,004	4,110 ± 0,003	1,653
10	4,118 ± 0,004	4,156 ± 0,008	4,084 ± 0,09	2,000
20	4,072 ± 0,003	4,105 ± 0,009	4,008 ± 0,007	2,297
40	4,111 ± 0,06	4,150 ± 0,007	4,040 ± 0,08	2,400

O gráfico da Fig 8 mostra a relação de volume entre óxido formado e metal consumido (RPB) no processo de oxidação em função do tempo para a camada não aderente.

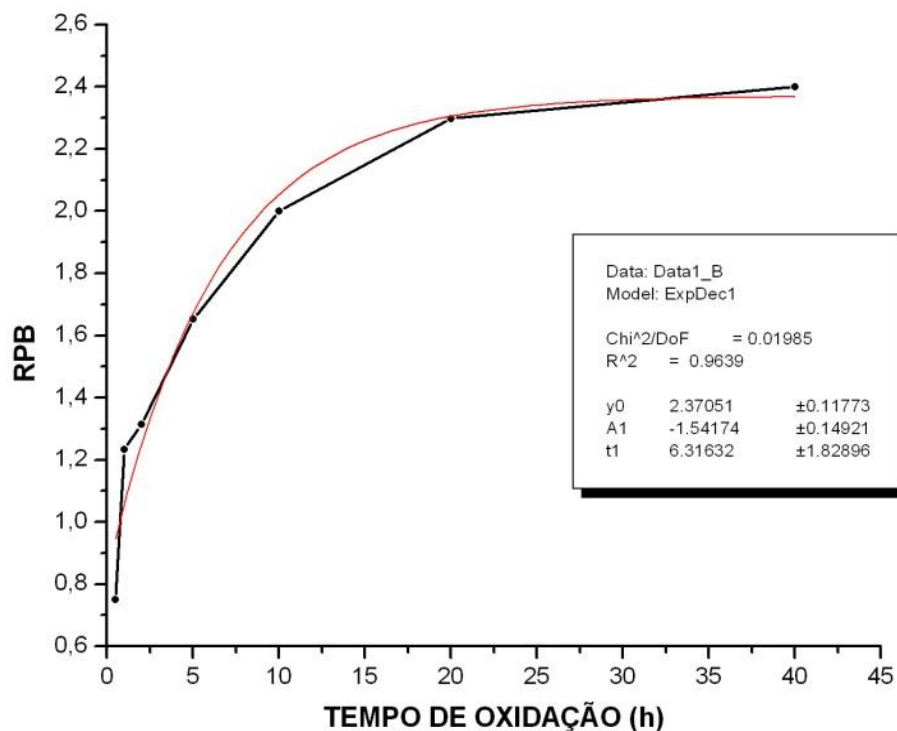
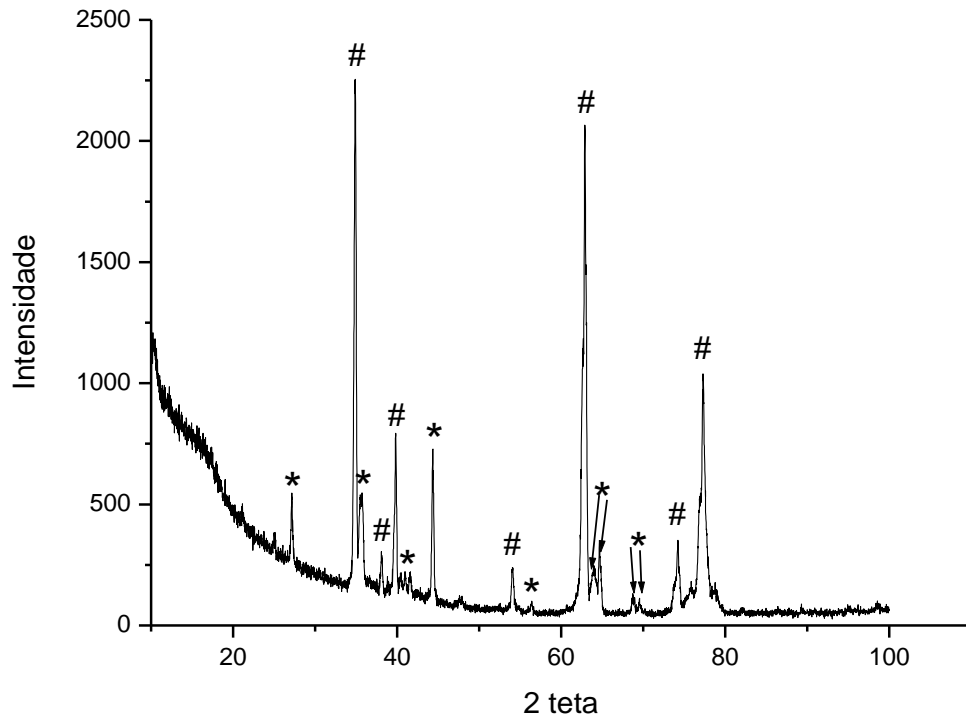


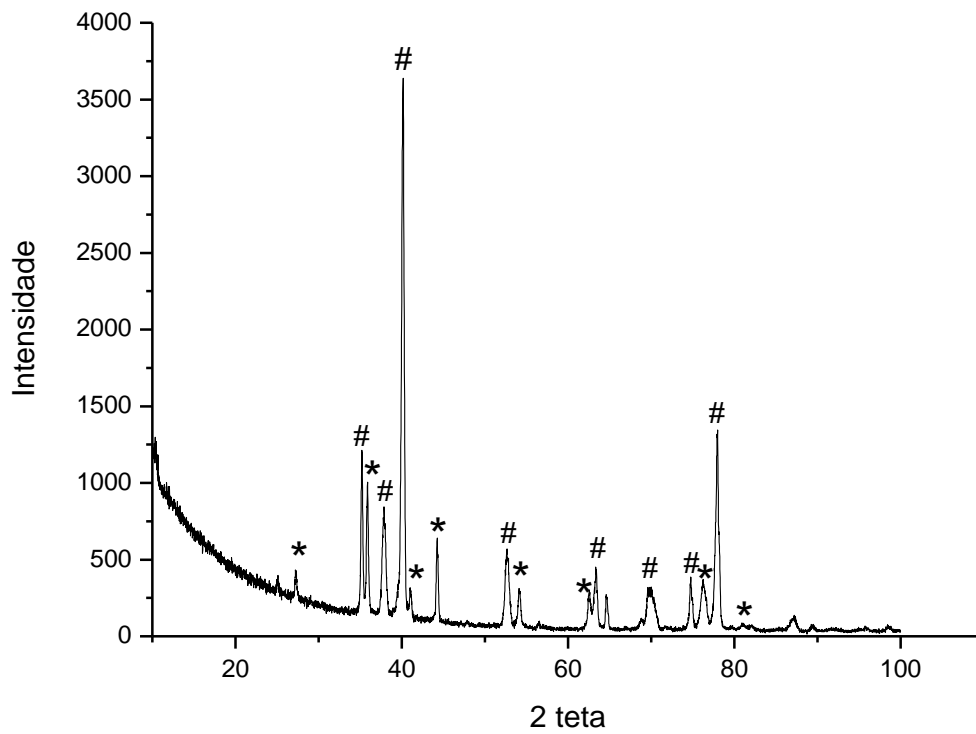
Figura 8. Gráfico de RPB versus tempo de oxidação térmica a 800°C.

O difratograma de raios-X obtido pela análise das camadas destacadas (não aderentes) evidenciou a presença de TiO<sub>2</sub> com pequena quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O difratogramas das Figs 9 e 10 referem-se respectivamente a análise por difração de raios-X da camada aderente das amostras oxidadas a 1 h e a 20 h. Notam-se nestes difratogramas somente as raiais do TiO<sub>2</sub> e do Tiα do substrato com estrutura cristalina hexagonal compacta.



\*TiO<sub>2</sub> # Tiα

Figura 9. Difratoograma de raios-X da camada de óxido aderente. Amostra oxidada por 1 h a 800°C.



\*TiO<sub>2</sub> # Tiα

Figura 10. Difratoograma de raios-X da camada de óxido aderente. Amostra oxidada por 20 h a 800°C.

Na Tabela 6 são mostrados alguns dados obtidos do ensaio de tração a 600°C para os diversos tempos de oxidação térmica a 800°C.

Tabela 6. Valores de limite de escoamento, limite de resistência, alongamento total e redução em área obtidos nos ensaios de tração a 600°C em função do tempo de oxidação térmica a 800°C.

Tempo de Oxidação	$\sigma_e$ [MPa]	$\sigma_{máx.}$ [MPa]	$\epsilon_{total}$ [%]	Redução em Área [mm <sup>2</sup> ]
0	378	420,34	59,31	98
0,5	360	408,18	39,25	82
1	356	407,36	73,13	90
2	371	408,16	65,59	80
5	356	380,75	33,48	69
10	365	411,18	57,96	62
20	388	426,08	44,15	60
40	359	408,89	37,40	53

Nas Figs 11 e 12 são mostradas as regiões periféricas da superfície de fratura das amostras oxidadas a 0,5 h e a 20 h. Optou-se por apresentar estas superfícies de fratura porque são representativas dos corpos-de-prova submetidos a pouco tempo de oxidação térmica (0,5 h) e muito tempo (20 h).

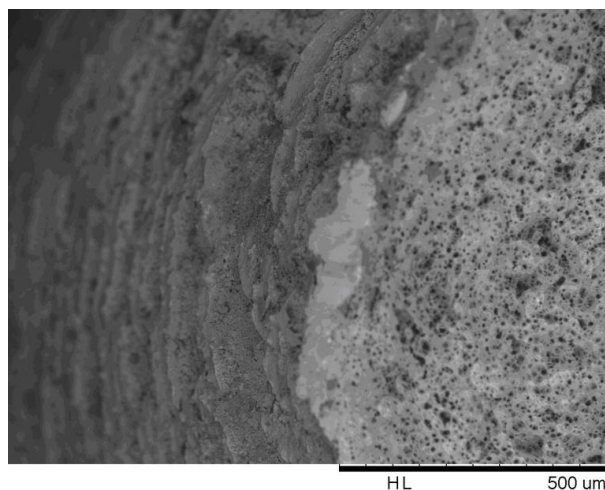


Figura 11. Região periférica da superfície de fratura observada por microscopia eletrônica de varredura do corpo-de-prova ensaiado em tração a 600°C após oxidação térmica a 800°C por 0,5 h.

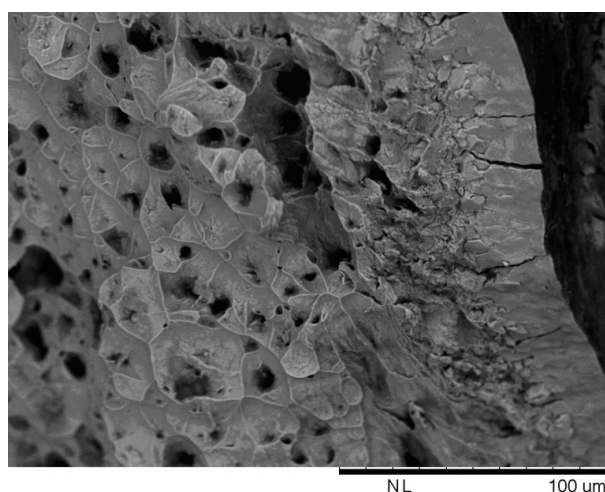


Figura 12. Região periférica da superfície de fratura observada por microscopia eletrônica de varredura do corpo-de-prova ensaiado em tração a 600°C após oxidação térmica a 800°C por 20 h.

#### 4. DISCUSSÃO

Na Fig 3 é apresentada a micrografia típica da amostra de Ti-6Al-4V na condição como recebida, obtida por microscopia óptica. Observa-se a presença de duas fases. Estas fases correspondem a fase  $\alpha$  (hexagonal compacta) e  $\beta$  (cúbica de corpo centrado), sendo a microestrutura do tipo  $\alpha+\beta$ , com  $\beta$  distribuída homoganeamente na matriz de  $\alpha$ . Segundo Megagotto (1999), o coeficiente de difusão do oxigênio em titânio alfa ( $\alpha$ ) é cerca de três vezes maior que em titânio beta ( $\beta$ ), devido a facilidade que um átomo intersticial tem de difundir-se em estrutura hexagonal compacta, em relação à estrutura cúbica de corpo centrado.

As amostras da liga Ti-6Al-4V oxidadas termicamente a 800°C apresentaram formação de dois tipos de camada de óxidos, como pode ser observado nas Figs 4(a) a 4(g). A mais externa de coloração cinza é a camada frágil e outra adjacente a esta, mais clara e contínua em toda extensão da periferia das amostras, representa a camada de óxidos difundidos. O diagrama de fases binário do sistema Ti-O (ASM INTERNATIONAL, 1991), mostra que a anergia de Gibbs é muito negativa para esse sistema, indicando realmente a formação de óxidos, que são termodinamicamente muito estáveis.

A camada mais extensa de coloração cinza tem sua análise por difração de raio-X representada na Fig 9, cujo espectro revela a presença principalmente de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com presença em pouca quantidade de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sitting et al (1990) cita para a liga Ti-6Al-4V a formação predominante de  $\text{TiO}_2$ , com aparecimento também de óxidos de alumínio e de vanádio. Ambos em concentração relativa máxima de (Al/Ti~0,17) e (V/Ti~0,07) dentro do óxido. De acordo com West (1986), a energia de formação do óxido de  $\text{TiO}_2$  é muito baixa, cerca de -915 kJ/mol, sendo portanto exotérmica e o calor liberado, altíssimo. Lautenschlager (1993) cita que  $\text{TiO}_2$  é bastante impenetrável pelo oxigênio a temperatura ambiente e sua camada é de apenas 5 a 20 átomos para essa temperatura. Nessas condições a camada está fortemente aderida ao substrato. Porém, condições severas de temperatura alteram as tensões desenvolvidas durante o processo e, conseqüentemente, influenciam na protetividade da camada de óxido. A adesão decresce com o aumento da temperatura e com o aumento da espessura da camada (Douglass, 1971).

Analizando-se os valores da Tabela 6 referentes ao fator de Pilling Bedworth (RPB) obtido experimentalmente para a liga Ti-6Al-4V oxidada termicamente a 800°C, em conjunto com os valores da Tabela 2 (espessura média aproximada da camada não aderente em função do tempo de oxidação) e as imagens das Figs 2(a-d), é possível perceber que realmente a adesão do  $\text{TiO}_2$  decresce a medida que a camada de óxido fica mais espessa, assim como sua protetividade. Isso pode ser explicado segundo o fator de Pilling Bedworth o qual assumiu experimentalmente valores crescentes e maiores que 1 para tempos maiores de oxidação. Como a RPB diz que para valores maiores que a unidade, o volume de óxido formado é maior que o volume de metal consumido, ocasionando tensões na superfície, com possíveis lascamentos da camada de óxido. Para tempos maiores de oxidação, a aderência da camada de  $\text{TiO}_2$  decresce.

Como para tempos maiores de oxidação há aumento na espessura da camada, (Tabela 2 e gráfico da Fig 5), conclui-se que a adesão da camada de óxido decresce com o aumento da espessura da mesma. Também a coerência da RPB fica estabelecida para a liga Ti-6Al-4V oxidada a 800°C ao compararmos visualmente as imagens das Figs 2(a), 2(b) e 2(c) com os valores da Tabela 6. Para RPB menores ou próximos a 1, não há lascamento da camada de óxido mais externa. Para RPB maiores que 1, como é o caso das amostras oxidadas em tempos maiores que 2 horas, é possível observar o lascamento da camada e ainda verificar que a camada destacada é mais interiça para tempos maiores de oxidação. A camada mais clara

aumenta à medida que se aumenta o tempo de oxidação. Nota-se que a espessura desta camada varia de acordo com a Segunda Lei de Fick para a difusão.

Neste trabalho também foi possível identificar, por meio de curvas de espessura/densidade da camada oxidada em função do tempo de oxidação em temperatura elevada (800°C), a lei de crescimento parabólica para essa camada. Onde para valores dobrados da espessura da camada de óxido, temos tempos de oxidação quadruplicados. A Tabela 3 e o gráfico da Fig 5 mostram o comportamento da espessura da camada de óxidos difundidos em relação ao tempo de oxidação.

Os valores de limite de escoamento e limite de resistência obtidos em ensaios de tração a 600°C não varia significativamente com a variação do tempo de oxidação térmica a 800°C. O limite de escoamento apresenta valores na faixa aproximada de 360 a 380 MPa e o limite de resistência na faixa de 400 a 420 MPa. Estes valores parecem indicar que a oxidação térmica não teve efeito no aumento da resistência mecânica da liga Ti-6Al-4V. Contudo, nota-se que os valores obtidos de redução em área diminuem com o aumento do tempo de oxidação. Como com o aumento do tempo de oxidação térmica também se tem o aumento da camada clara, pode-se afirmar que esta camada é responsável pela alteração do mecanismo de deformação a 600°C. Com o aumento da camada clara, a deformação ocorre mantendo-se níveis mais elevados de tensão durante este processo.

As análises das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em tração a 600°C mostram que, independente da oxidação térmica, a fratura é dúctil com a presença de microcavidades em toda a região central dos corpos-de-prova. Nas regiões periféricas das superfícies de fratura observa-se a camada de óxido (camada clara observada por microscopia óptica) fraturada. A camada de óxido é mais facilmente observada nos corpos-de-prova previamente oxidados termicamente em tempos maiores, como mostrado na Fig 12. Esta camada caracteriza-se por apresentar fratura frágil, com regiões planas e com a presença de trincas radiais ao longo de toda a camada. Na região mais interna da camada de óxido observam-se também indícios de fratura intergranular frágil, além de uma região de transição do mecanismo de fratura frágil para dúctil com microcavidades. Nos corpos-de-prova submetidos a pouco tempo de oxidação, como a superfície de fratura mostrada na Fig 11, observa-se somente pequenas regiões de óxidos fraturados na periferia do corpo-de-prova. Nesta condição a fratura é predominantemente dúctil com presença de microcavidades.

A fragilidade da camada de óxido em ligas de titânio causa uma limitação para aplicações em temperaturas elevadas, segundo Welsch et al. (1988). Contudo, a camada de óxido formada na oxidação térmica a 800°C também provocou mudanças no comportamento mecânico em tração a 600°C. Com isto, é possível supor que a formação desta camada em condições controladas pode conduzir a liga Ti-6Al-4V a uma melhoria das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. Estes resultados podem ser considerados promissores com relação a utilização de oxidação térmica para melhorar as propriedades em fluência da liga Ti-6Al-4V. Segundo Bueno (2011), uma analogia entre tração a quente e fluência pode ser estabelecida, uma vez que no ensaio de tração a temperatura e a taxa de deformação são fixadas para obter a história de tensão do material, enquanto que durante um teste de fluência, a temperatura e a tensão são fixadas para obter a história da taxa de deformação do material. Ainda segundo Bueno (2011), a capacidade de resistência mecânica no ensaio de tração é atenuada com o começo do empescoamento e da mesma maneira durante o ensaio de fluência a resistência mecânica do material é mantida até o início do empescoamento.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo das camadas de óxidos formadas durante o processo de oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V a 800°C permitiu concluir que:

- A liga Ti-6Al-4V oxidada termicamente a 800°C apresentaram a formação de dois tipos de camada de óxidos: uma mais externa, frágil, de coloração cinza que se destaca do substrato e uma outra adjacente a esta, mais clara, contínua em toda extensão da periferia das amostras e aderida ao substrato, composta principalmente de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e pouca quantidade de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- A adesão do TiO<sub>2</sub> decresce a medida que a camada de óxido fica mais espessa, com o aumento do tempo de oxidação térmica, confirmado pelo fator de Pilling Bedworth maior que um. Para fator de Pilling Bedworth menores ou próximos a um, em oxidações em tempos menores, não há lascamento da camada de óxido mais externa, permanecendo aderida ao substrato.
- As curvas de espessura/densidade da camada oxidada em função do tempo de oxidação em temperatura elevada (800°C) permitiram verificar uma lei de crescimento parabólica para essa camada.
- Os valores de limite de escoamento e limite de resistência obtidos em ensaios de tração a 600°C não varia significativamente com a variação do tempo de oxidação térmica a 800°C. Contudo, nota-se que os valores obtidos de redução em área diminuem com o aumento do tempo de oxidação.
- As análises das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em tração a 600°C mostram que, independente da oxidação térmica, a fratura é dúctil com a presença de microcavidades em toda a região central dos corpos-de-prova. A camada de óxido aderida caracteriza-se por apresentar fratura frágil, com regiões planas e com a presença de trincas radiais ao longo de toda a camada, com indícios de fratura intergranular.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por bolsa de Iniciação Científica concedida à aluna Beatriz de Pádua Severino.

## REFERÊNCIAS

- ASM INTERNATIONAL; Binary Alloy Phase Diagrams; ASM HandBook; vol.1; 1991.
- BUENO, L. O. and DIAS, C. R. F.; Equivalência entre dados de tração a quente e fluência para o cobre comercial puro. Parte 2: análise por diferentes metodologias de parametrização. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v. 8, n. 2, p. 80-85, abr.-jun. 2011.
- CHEM[15] MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A.R.; Gases em metais e ligas: Fundamentos e aplicações na engenharia, EDC, Rio de Janeiro, 1994.
- DIAS, C. R. F. and BUENO, L. O.; Correlação tração a quente e fluência para o cobre comercial puro. Parte 1: correlações entre tensão, taxa de deformação, tempo de ruptura e temperatura. In: *Anais do 65<sup>o</sup> Congresso Internacional da ABM*. Rio de Janeiro, 2010, p. 1246-1255 (CD ROM).
- DOUGLASS, D.L.; Oxidation of metals and alloys; Columbus, OH, American Society for Metals, 1971, pp.142-143.
- FERREIRA, A. Produção de implantes via moldagem por injeção de pós de hidreto de titânio; Dissertação de Doutorado; Universidade Federal do rio Grande do Sul; Porto Alegre; 2004.
- GÜÇLÜ, F.M.; ÇIMENOĞLU, H.; KAYALI, E.S.; The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium; Department of Metallurgy and Materials Engineering, Istanbul Technical University; Maslak, Istanbul, Turkey, 2005.
- LAUTENSCHLAGER, E.P., MONAGHAM, P.; Titanium and titanium alloys as dental materials; *Int Dent J.*, 1993, pp.43,245-253.
- MAGEGOTTO, J.C.; Estudo da processabilidade de titânio e ligas pela técnica de metalurgia do pó; Dissertação de mestrado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1999.
- MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A.R.; Gases em metais e ligas: Fundamentos e aplicações na engenharia, EDC, Rio de Janeiro, 1994.

MORETO, J. A.; CASTRO, D.; BUENO, L. O. and PONTE, H. A.; Correlação de dados de tração a quente e fluência para a liga Kanthal A1. R. Esc. Minas, Ouro Preto, 64(2), 181-186, abr-jun. 2011.  
PHILIBERT, J.; SAABIONI, A.C.S.; DYMENT, F.; Difusão em materiais; Editora REM - Revista Escola de Minas, Ouro Preto, Minas Gerais, 1996.  
SAKAI, T.; OHASHI, M. and CHIBA, K.; Acta Metall., v. 36, p.1781, 1988.  
STIING, C.; TEXTOR, M.; SPENCER, N.D.; WELAND, M.; VALLOTTON, P. H.; Surface characterization pretreatments; J Mater Sci; Mater Med, 1990, 10, pp.35-46.  
WELSCH, G. and KAHVECI, A. I.; In T., GROBSTEIN and J.DOYCHAK, 1988, Oxidation of High Temperature Intermetallics TMS, Warrendale, pp.207.  
WEST, J.M.; Basic corrosion and oxidation, 2<sup>nd</sup> ed., London, Wiley, 1986, pp.27-30.

## **STUDY OF THERMAL OXIDATION BEHAVIOR OF THE Ti-6Al-4V ALLOY**

B. P. Severino<sup>1</sup>, A. A. Couto<sup>1,2</sup>, D. A. P. Reis<sup>3</sup>, C. Moura Neto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo (SP), Brazil

<sup>2</sup>Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo (SP), Brazil

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos (SP), Brazil

<sup>4</sup>Intituto Tecnológico da Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP), Brazil

E-mail: [bia.uuqq@gmail.com](mailto:bia.uuqq@gmail.com)

*Abstract. Ti-6Al-4V is a candidate material for use in applications as a biomaterial. The formation of a stable and adherent oxide layer can improve the mechanical strength and corrosion of the material. The present study investigated the thermal oxidation of the Ti-6Al-4V alloy used as biomaterial. The formation, adhesion and protection of the oxide layer were evaluated on the Ti-6Al-4 alloy with  $\alpha + \beta$  phases. Samples of the Ti-6Al-4V alloy were oxidized in temperature at 800 °C for 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 and 40 hours. Analysis of the oxidized layer calculations were made based on the Pilling-Bedworth Ratio (PBR). PRB analysis was complemented with Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (X-RD). The results from this study, there was consistency between experimental data and theoretical calculations based on the Pilling-Bedworth ratio. In this work it was possible to identify, by means of curves thickness density of the oxidized layer versus oxidation time at high temperature (800 °C), the parabolic growth law for this layer.*

*Keywords: Thermal Oxidation, Ti-6Al-4V, High Temperatures, Biomaterials.*