



ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS LIGAS DE Ti-(40-4X)%Nb-X%Mo COM ENE TERMICAMENTE TRATADAS¹

Márcia Almeida Silva²

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova³

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov³

Herval Ramos Paes Junior⁴

Boris Andreevich Goncharenko⁵

Resumo

Tendo em vista que os efeitos não elásticos (ENE) estão correlacionados com transformações martensíticas reversíveis, neste trabalho foram analisadas a estrutura e propriedades das ligas Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo termicamente tratadas, onde os teores de nióbio e molibdênio variam entre 24 e 40%Nb e 0 e 4%Mo (% em peso). A análise estrutural e de fase das ligas foi feita através da microscopia ótica e difração de raios X. As propriedades avaliadas neste estudo foram resistividade elétrica e densidade. A liga Ti-40%Nb revelou uma estrutura composta da fase β , martensita α'' e com pequena participação de α' e ω . As ligas com teores de Mo de 1 a 4%, possuem estruturas semelhantes, compostas pela fase β e com traços da fase α'' . Assim, revela-se maior capacidade do Mo como β estabilizador. O aumento do teor de Mo na composição das ligas causa um aumento da resistividade elétrica destas. As amostras analisadas podem ter sofrido variação de volume causada por transformações de fase, o que, possivelmente, causou diferença entre os valores de densidade calculada (teórica) e experimental.

Palavras-chave: Ligas de Ti-Nb-Mo; Análise estrutural; Resistividade elétrica.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEAT-TREATED Ti-(40-4X)%Nb-X%Mo ALLOYS WITH IE (SME)

Abstract

Whereas the inelastic effects (IE) are related with reversible martensitic transformation, in this work, was analyzed the structure and properties of heat-treated Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo alloys, where the contents of niobium and molybdenum are between 24-40%Nb and 0-4%Mo (% weight). The structural and phase analysis were done through optical microscopy and x-rays diffraction. The properties measured in this study were electrical resistivity and density. The Ti-40%Nb alloy shows a structure consisting of the β phase and α'' martensite with a minor participation of the α' and ω . The alloys with 1 to 4%Mo have similar structures consisting of the β phase and traces of the α'' phase. Thus, was observed greater capacity of Mo as a β stabilizer. The increase in Mo content in the composition of the alloys causes an increase in electrical resistivity of these. The samples may have undergone change in volume, caused by phase transformation, what possibly caused the difference between the density values calculated (theoretical) and experimental.

Key words: Ti-Nb-Mo alloys; Structural analysis; Electrical resistivity.

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

² Aluna de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620, marcia.asilva@hotmail.com

³ Eng.º Metalúrgico M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF. lioudmila@uenf.br anatoli@uenf.br

⁴ Eng.º Elétrico M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF. herval@uenf.br

⁵ Ph.D., Senior Researcher, IMET, Russian Academy of Science, Moscow, Russia. palii@ultra.imet.ac.ru



1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio, contendo β -estabilizadores, como nióbio e molibdênio, apresentam alta resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e baixo peso. Além disso, estas ligas podem também revelar efeitos não elásticos (ENE), como o efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE).⁽¹⁻³⁾

Como estas ligas ainda estão em fase de pesquisa e desenvolvimento, a importância deste trabalho consiste em aprimorar o conhecimento, visando possível aplicação das ligas em várias áreas, incluindo o setor offshore, indústria química, eletrônica, medicina e equipamentos especiais.

Sabendo que os ENE estão correlacionados com transformações martensíticas reversíveis, o objetivo deste trabalho é o estudo da estrutura e propriedades, tais como resistividade elétrica e densidade das ligas Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo termicamente tratadas, onde os teores de nióbio e molibdênio variam, respectivamente, entre 24 e 40%Nb e 0 e 4%Mo (% em peso).

2 MATERIAL E MÉTODOS

As ligas do sistema Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo (% em peso) utilizadas neste trabalho foram fabricadas pela técnica de cinco fusões em forno elétrico a arco, no Instituto de Metalurgia e de Materiais (IMET) em Moscou, na Rússia. Na etapa final de fabricação, as ligas foram temperadas e laminadas a frio, com grau de deformação de cerca de 20-30%.

Foram cortadas amostras de cada liga e estas foram preparadas metalograficamente para análise, seguindo as etapas metalográficas convencionais, descritas no trabalho de Taylor e Weidmann.⁽⁴⁾

A análise estrutural das ligas foi realizada utilizando os microscópios Olympus BX41M e Neophot 32. As observações foram feitas utilizando aumentos entre 50x e 500x em dois regimes de observação: luz polarizada e interferência diferencial. As micrografias foram captadas por câmeras digitais acopladas aos microscópios (Sony Cyber-Shot DSC W35/W55 e KODO color câmera CCD, respectivamente).

A identificação das fases presentes nas ligas foi feita através da difração de raios X, utilizando o difratômetro SHIMADZU modelo XRD-7000, com passo de varredura ($\Delta\theta$) de 0,03 s e tempo de 3 s, usando radiação de Cu-K α . A condição de difração de raios X é dada pela equação de Bragg.⁽⁵⁾

A identificação das fases presentes nas ligas analisadas foi realizada através da comparação entre os valores das distâncias interplanares obtidas, referente aos planos cristalográficos das fases α' , α'' , ω e β , apresentados na literatura.^(6,7)

As medidas da resistividade elétrica das ligas foram realizadas através do método das quatro pontas, onde duas destas pontas são usadas para transportar a corrente (i) e as outras duas para monitorar a tensão (V).⁽⁸⁾ Para tal, foi utilizada uma fonte de tensão Tectronix PS2520G, um multímetro Agilent 34420A e uma ponteira de quatro pontas Cascade. A resistividade (ρ) é dada pela equação 2.1, apresentada no trabalho de Giroto e Santos.⁽⁸⁾

$$\rho = \frac{V \cdot w \cdot F}{i} \quad (2.1)$$

onde V é a tensão em (μV), i é a corrente em (mA), w é a espessura da amostra em (mm), s é a distância entre as ponteiras e F é o fator de correção utilizado, que, em sua forma mais geral, é igual a 4,532.⁽⁸⁾

Com o objetivo de investigar a influência da composição na densidade das ligas, as amostras foram submetidas ao ensaio de densidade através do método de Arquimedes adaptado.⁽⁹⁾ Para isto, foi determinado o peso de cada amostra no ar (m_{ar}) e na água (m_{ag}). A diferença entre os pesos dessas massas equivale ao empuxo, o que permite escrever a equação 2.2:

$$E = (m_{ar} - m_{ag}) \cdot g \quad (2.2)$$

Sabe-se também que:

$$E = \gamma_{ag} \cdot g \cdot V_d \quad (2.3)$$

onde V_d é o volume de água deslocado pela amostra e equivale ao volume da amostra (V_a), γ_{ag} é a densidade da água e g é a aceleração da gravidade. Igualando as Equações (2.2) e (2.3) temos:

$$(m_{ar} - m_{ag}) \cdot g = \gamma_{ag} \cdot g \cdot V_a \quad (2.4)$$

Resolvendo a igualdade para encontrar o volume da amostra:

$$V_a = \frac{(m_{ar} - m_{ag})}{\gamma_{ag}} \quad (2.5)$$

Assim, pode-se calcular a densidade pelo método de Arquimedes (γ_{Arq}):

$$\gamma_{Arq} = \frac{m_{ar}}{V_a} \quad (2.6)$$

A fim de comparar os resultados experimentais obtidos, a densidade teórica ($\gamma_{teorica}$) das ligas também foi calculada, utilizando-se a expressão (2.7).

$$\gamma_{teorica} = \frac{100}{\frac{C_1}{\gamma_1} + \frac{C_2}{\gamma_2}} \quad (2.7)$$

onde γ_i e C_i são, respectivamente, a densidade e fração de massa de elementos químicos presentes na liga.

3 RESULTADOS

3.1 Análise Estrutural

3.1.1 Liga Ti-40%Nb

Através da análise de difração de raios X da liga Ti-40%Nb, apresentada na Figura 1, foi determinado que sua estrutura é composta pelas fases majoritárias β (CCC) e martensita α'' (Ortorrômica) e fases martensita α' (HC) e ω (HCC), com menor participação.

A microestrutura da liga Ti-40%Nb é apresentada na Figura 2. É possível observar as linhas de fluxo do material, devido à deformação sofrida por ele durante o processo de conformação e os grãos da fase β (Figura 2a). Com aumento maior, observam-se também alguns grãos com morfologia martensítica em seu interior, que foram visivelmente notados na Figura 2 (b), (c) e (d). De acordo com difração de raios X, pode-se confirmar que esta morfologia é característica da fase α'' .

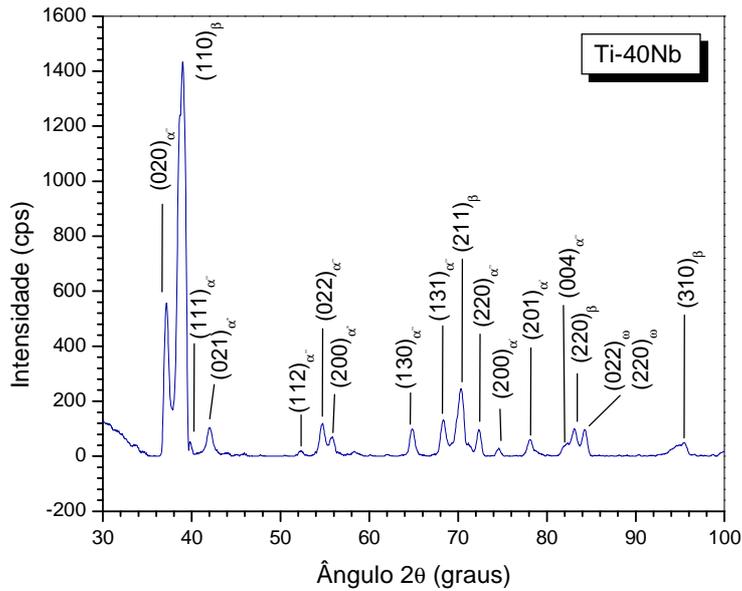


Figura 1. Difratograma da liga Ti-40%Nb.

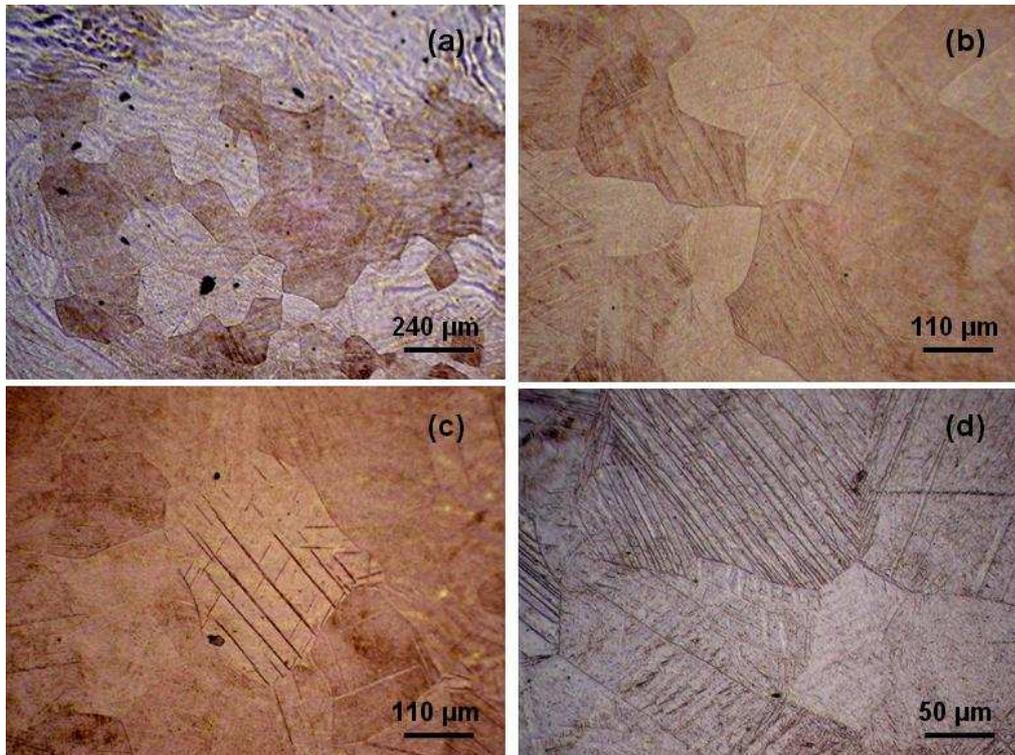


Figura 2. Aspecto morfológico da liga Ti-40%Nb com aumentos de (a) 50x; (b) 100x, (c) 100x e (d) 200x em luz polarizada.

3.1 Liga Ti-36%Nb-1%Mo

Através da análise do difratograma obtido da liga Ti-36%Nb-1%Mo, apresentado na Figura 3, foi possível observar que esta apresenta uma estrutura bifásica composta pelas fases α' e β , com predominância da fase β (CCC).

Na Figura 4 é apresentado o aspecto morfológico da liga Ti-36Nb-1Mo. Foi possível observar a morfologia fibrosa desta liga, com linhas de fluxo bem visíveis nas micrografias apresentadas na Figura 4 (a) e (b), indicando o estado deformado

da liga. Com aumentos maiores, Figura 4 (c) e (d), podem ser observados grãos com agulhas martensíticas em seu interior, morfologia característica da fase α'' .

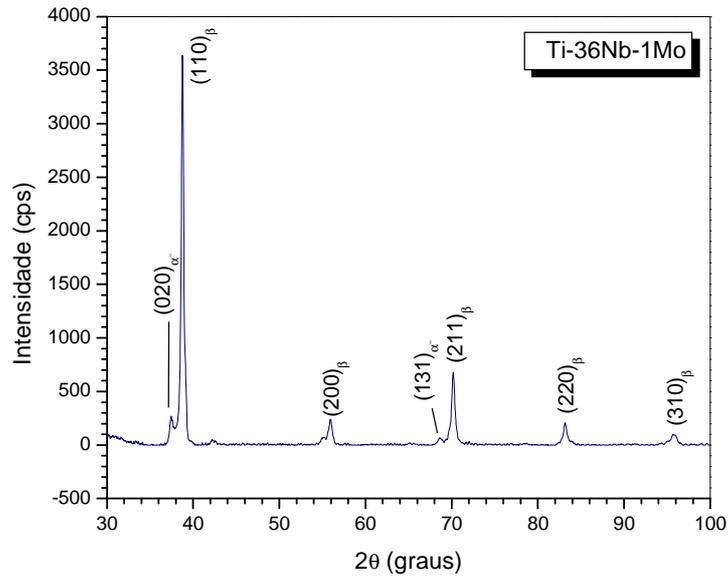


Figura 3. Difratoograma da liga Ti-36%Nb-1%Mo.

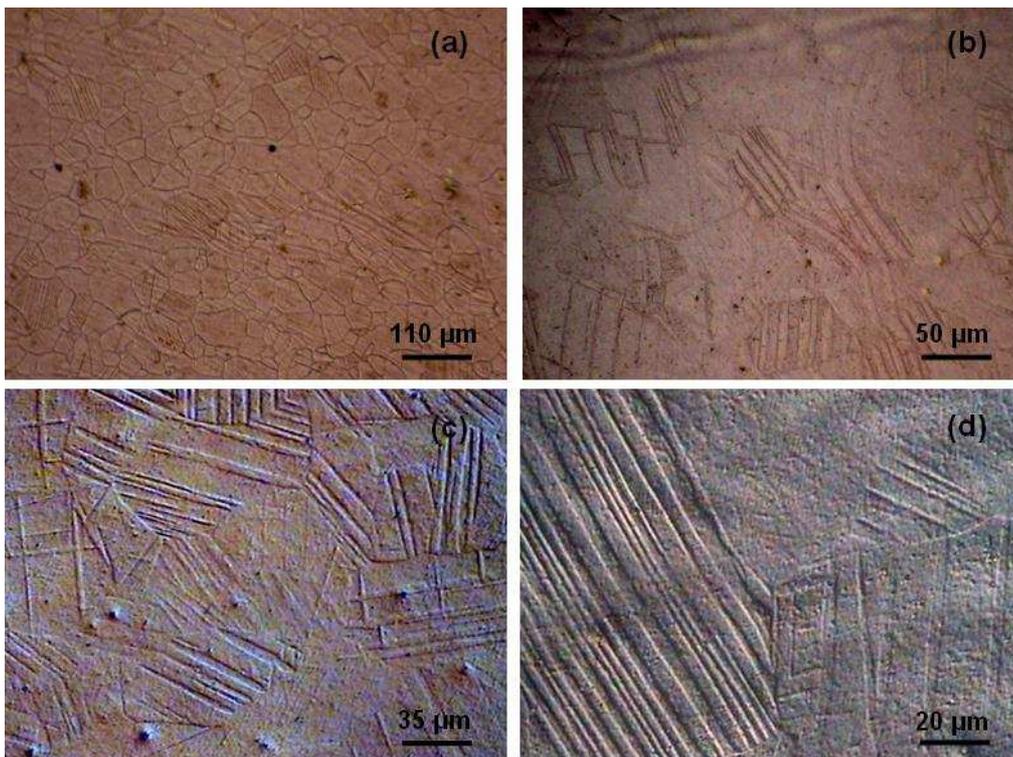


Figura 4. Aspecto morfológico da liga Ti-36%Nb-1%Mo em regime de luz polarizada, com aumentos de (a) 100x e (b) 200x e interferência diferencial, com aumentos de (c) 250x e (d) 500x.

3.2 Liga Ti-32%Nb-2%Mo

Duas ligas com a mesma composição nominal Ti-32%Nb-2%Mo foram analisadas. O resultado da análise pela difração de raios X destas ligas foi o mesmo e é apresentado na Figura 5. Estas ligas apresentaram estrutura composta predominantemente pela fase β e traços da fase martensítica α'' .

O aspecto morfológico da primeira liga analisada com a composição Ti-32%Nb-2%Mo é mostrado na Figura 6. Esta liga apresentou uma morfologia fibrosa, bem revelada na Figura 6 (a). As marcas da deformação dificultaram a observação dos grãos no material, que só foram observados com clareza na região da amostra menos afetada. Com aumento maior, Figura 6 (b), foi possível notar alguns grãos com morfologia tipicamente martensítica em seu interior. De acordo com a difração de raios X pode-se confirmar que esta morfologia é característica da fase α'' .

Já a segunda liga analisada, contendo a mesma composição, também apresentou uma morfologia fibrosa o que dificultou bastante a observação de sua microestrutura. É possível notar um defeito, observado no lado esquerdo da imagem na Figura 7(a), que foi identificado como uma descontinuidade criada no material durante a fusão dos componentes da liga, no processo inicial de fabricação da mesma. Com ampliação maior, podem ser observados os grãos da fase β , apresentados na Figura 7 (b) e (c).

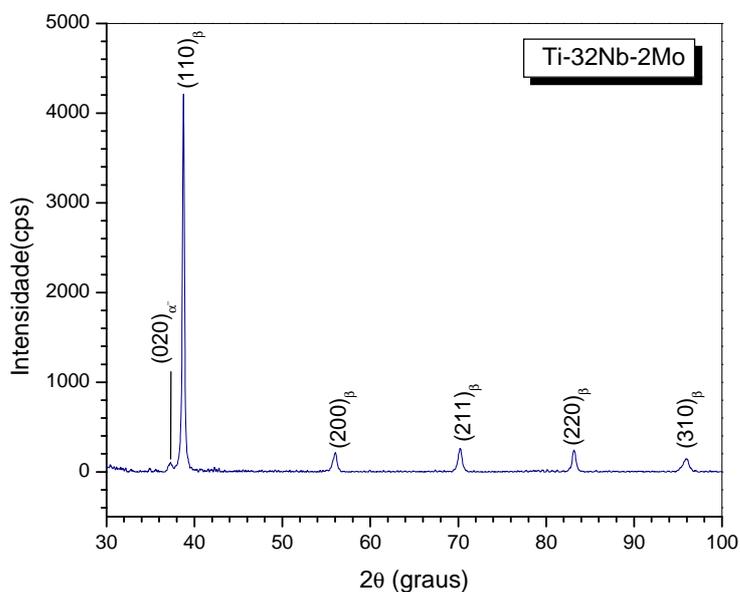


Figura 5. Difratoograma da liga Ti-32%Nb-2%Mo.

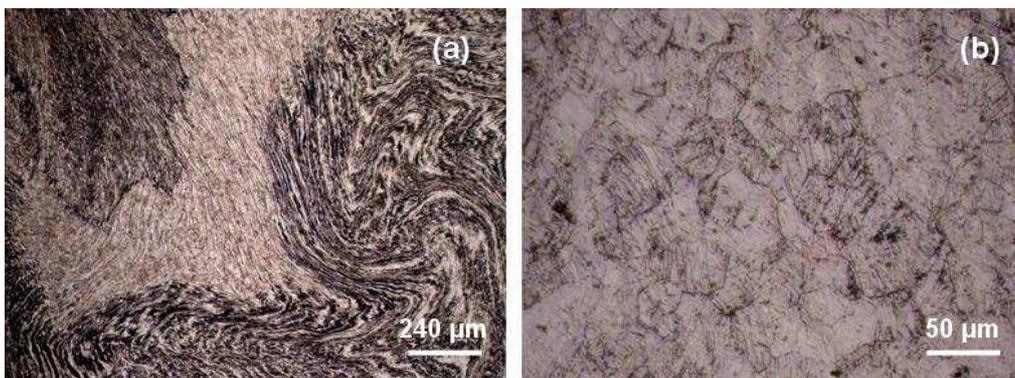


Figura 6. Aspecto morfológico da liga Ti-32%Nb-2%Mo, no regime de luz polarizada e com aumentos de (a) 50x e (b) 200x.

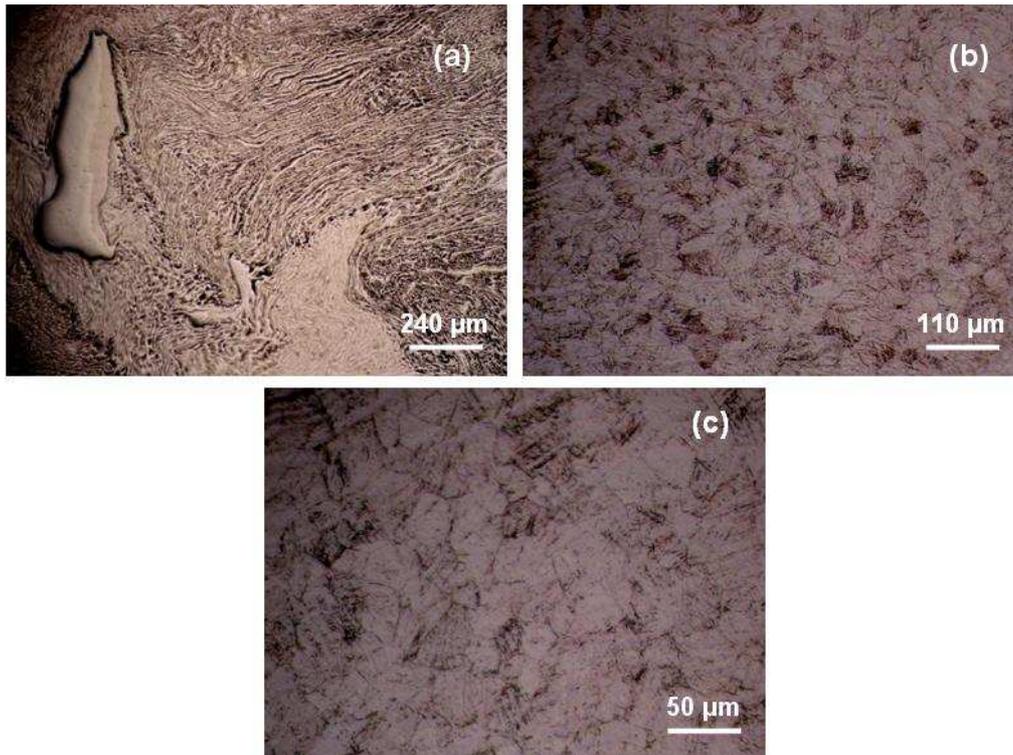


Figura 7. Aspecto morfológico da liga Ti-32%Nb-2%Mo, no regime de luz polarizada e com aumentos de (a) 50x, (b) 100x e (c) 200x.

3.3 Liga Ti-24%Nb-4%Mo

O difratograma da liga Ti-24%Nb-4%Mo é apresentado na Figura 8. Notou-se que esta liga possui uma estrutura composta pela fase β majoritária, com traços da fase martensítica α'' .

A Figura 9 apresenta o aspecto morfológico da liga Ti-24%Nb-4%Mo. A micrografia da Figura 9 (a) mostra a região central da amostra analisada, onde é possível observar os grãos da fase β e o relevo martensítico da fase α'' , que são mostrados com aumento maior na Figura 9 (b).

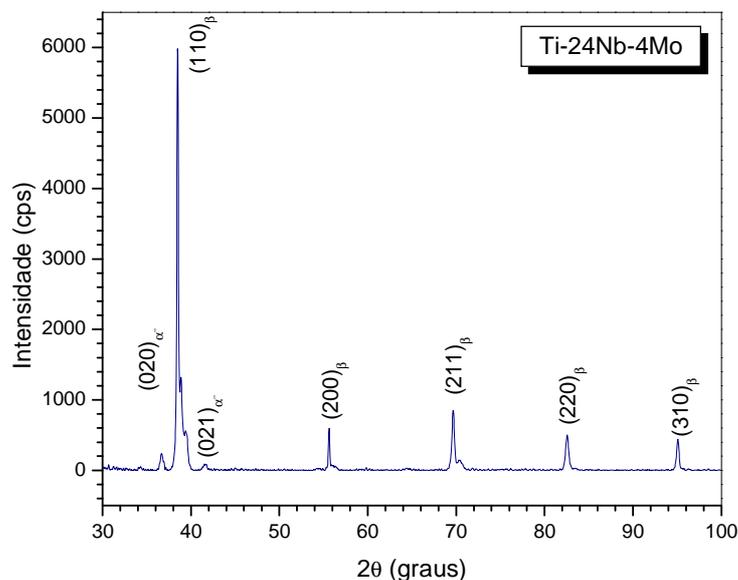


Figura 8. Difratograma da liga Ti-24%Nb-4%Mo.

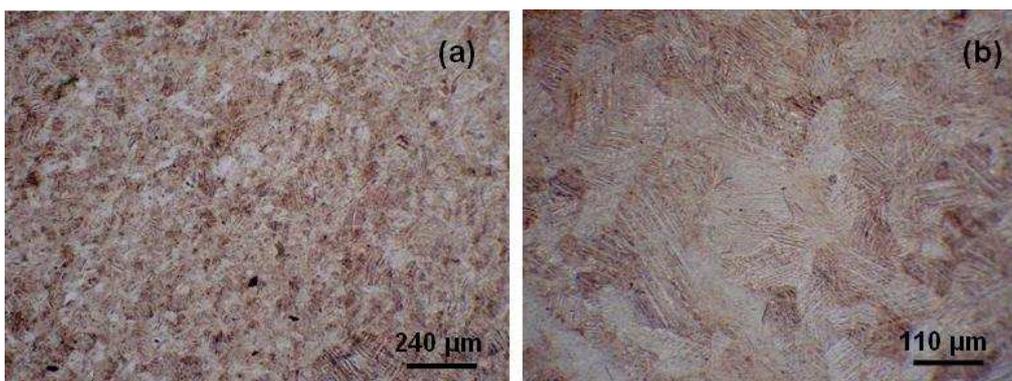


Figura 9. Aspecto morfológico da liga Ti-24%Nb-4%Mo, com aumentos de (a) 50x e (b) 200x em luz polarizada.

3.4 Resistividade Elétrica

A Tabela 1 apresenta os valores de resistividade elétrica obtidos de cada uma das ligas analisadas, bem como suas respectivas composições. A Figura 10 mostra os valores da resistividade elétrica das ligas em função do teor de molibdênio (% em peso) presente nas mesmas.

Tabela 1. Valores da resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo

Composição da Liga	Resistividade Elétrica ($\times 10^{-6} \Omega m$)
Ti-40%Nb	$3,55 \pm 0,35$
Ti-36%Nb-1%Mo	$3,18 \pm 0,02$
Ti-32%Nb-2%Mo	$3,87 \pm 0,15$
Ti-32%Nb-2%Mo	$4,40 \pm 0,07$
Ti-24%Nb-4%Mo	$7,20 \pm 0,55$

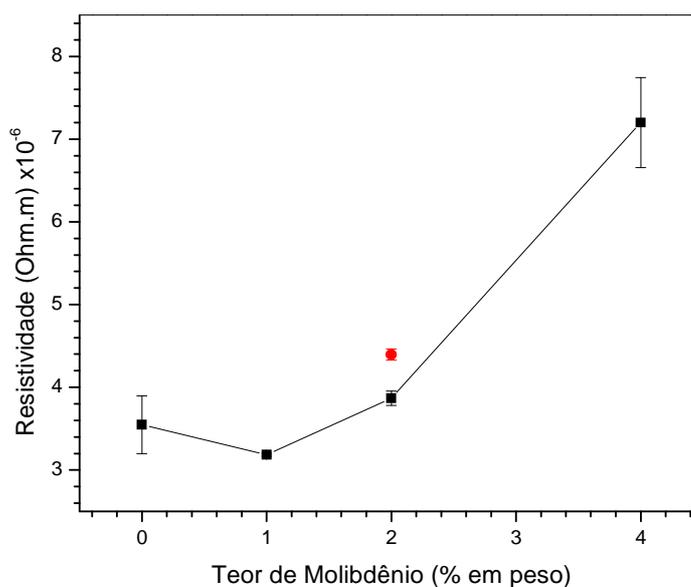


Figura 10. Valores de resistividade elétrica em função do teor de molibdênio (% em peso).



Através da análise dos resultados de resistividade elétrica obtidos, nota-se que, para as ligas contendo de 1% a 4% de Mo, esta propriedade tem seu valor aumentado com o aumento do teor de molibdênio presente na liga. Na liga Ti-36%Nb-1%Mo, o valor de resistividade encontrado foi $3,18 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, aumentando para $7,20 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ na liga Ti-24%Nb-4%Mo. Notou-se um aumento na resistividade elétrica da liga Ti-40%Nb, cujo valor numérico foi igual a $3,55 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.

3.3 Densidade

Os resultados de avaliação da densidade das ligas, pelo método de Arquimedes e pelo cálculo teórico, usando a equação 2.7, são apresentados na Tabela 2. Na avaliação teórica, as densidades dos elementos constituintes, de acordo com Callister,⁽¹⁰⁾ foram usadas como $4,51 \text{ g/cm}^3$ (Ti), $8,57 \text{ g/cm}^3$ (Nb), e $10,22 \text{ g/cm}^3$ (Mo).

Tabela 2. Valores da densidade das ligas do sistema Ti-(40-4x)%Nb-x%Mo

Composição da Liga	$m_{ag} \text{ (g)}$	$m_a \text{ (g)}$	$V_a \text{ (cm}^3\text{)}$	$\gamma_{Arq} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\gamma_{teorica} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Ti-40%Nb	0,8798	1,0780	0,1989	5,4198	5,5644
Ti-36%Nb-1%Mo	0,7892	0,9683	0,1798	5,3854	5,4742
Ti-32%Nb-2%Mo	0,5336	0,6525	0,1193	5,4694	5,3868
Ti-32%Nb-2%Mo	0,5864	0,7184	0,1325	5,4219	5,3868
Ti-24%Nb-4%Mo	1,9034	2,2964	0,3945	5,8212	5,2202

A análise dos resultados de densidade obtidos experimentalmente pelo método de Arquimedes revelou boa concordância entre estes e os valores teóricos esperados ($\gamma_{teorica}$), nas ligas Ti-40%Nb e Ti-36%Nb-1%Mo, e uma distinção entre os mesmos nas ligas com elevado teor de molibdênio (2 e 4%Mo). Isso poderia ser explicado pela possível variação na composição real, durante a preparação das ligas e/ou pelas transformações de fase, que, possivelmente, causaram diferença entre os valores das densidades. Entretanto, esta divergência ainda deve ser analisada com maiores detalhes.

4 DISCUSSÃO

Como foi determinado pela análise de difração de raios X, a estrutura da liga Ti-40%Nb temperada, sem adição de molibdênio, possui uma estrutura complexa, composta de fase de alta temperatura β , da martensita α'' e ainda com uma pequena participação das fases α' e ω . Isso indica que essa quantidade de nióbio como β estabilizador não estabiliza completamente esta fase a temperatura de análise.

A substituição do nióbio por molibdênio em proporção de 4:1, adicionando 1%, 2% e 4% de Mo, faz com que a estrutura das ligas temperadas sofra mudanças significativas. Com teores de molibdênio variados (de 1% a 4%), a estrutura é semelhante, composta da fase β e com traços da fase martensítica α'' . Assim, revela-se maior capacidade do molibdênio como β estabilizador.

A análise das micrografias permite observar que as ligas apresentam uma morfologia fibrosa, que é característica da deformação a frio sofrida por estas no

processo de conformação dos lingotes. Isto dificultou a revelação dos grãos da fase β , principalmente para as ligas de composição Ti-32%Nb-2%Mo.

Fedotov com colaboradores ^(6,7) determinou, que a liga Ti-40%Nb, no estado temperado, possui a estrutura composta principalmente de fase β . Neste trabalho, a estrutura da liga, da mesma composição foi determinada como bastante complexa, constituída de fases β e martensita α'' , com traços ainda de fases α' e ω . Isso pode ser explicado, lembrando que estas ligas temperadas em seguida foram deformadas. A deformação da fase β metaestável pode provocar a transformação martensítica, induzida por deformação, formando as fases martensíticas. A presença da fase β nas ligas investigadas com molibdênio revela este elemento como muito importante para estabilizar a fase de alta temperatura.

De acordo com Collings ⁽¹⁾, a presença da fase ω nas ligas de Ti é responsável por um aumento nos valores de resistividade elétrica das mesmas. No presente estudo, através da análise das fases presentes no espectro de raios X da liga Ti-40%Nb, notou-se a presença da fase ω , que foi associada ao aumento no valor da resistividade elétrica da mesma liga.

Através da comparação entre os valores de resistividade elétrica obtidos para as ligas contendo de 1% a 4% de Mo em peso, pode-se observar que este aumenta em função do aumento do teor de molibdênio na suas composições (Figura 11). A resistividade elétrica dos elementos que constituem as ligas, de acordo com Smith⁽¹¹⁾, são $0,427 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ (Ti), $0,144 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ (Nb) e $0,0535 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ (Mo). Comparando os resultados de resistividade elétrica das ligas analisadas, com a grandeza ρ dos elementos constituintes, nota-se um aumento significativo de ρ nas ligas. Isso pode ser explicado pelo fato que os elementos de liga dissolvidos no metal base, sempre aumentam a resistividade elétrica nas ligas ⁽¹¹⁾. Além disso, o valor de ρ do titânio puro foi medido nas condições de Ti- α , enquanto que as ligas analisadas possuem outra modificação alotrópica, β .

Os resultados de medida da densidade apresentaram distinção considerável da densidade teórica. Este fato pode estar relacionado com a preparação das ligas, que, se feita de forma incorreta, pode ter criado defeitos internos ou pode fazer com que a composição real da liga não corresponda à nominal. Além disso, variações de volume em consequência da transformação de fase também podem alterar os valores de densidade das ligas.

5 CONCLUSÕES

Elevados teores de Nb e Mo (β -estabilizadores) nas ligas de titânio investigadas, levam a estabilização da fase β . Nas ligas com teor de Mo entre 1-4%, a substituição de Nb por Mo, mantendo o “equivalente β -estabilizador” de 4:1, pouco altera suas estruturas, revelando a fase β como principal com traços da martensita α'' .

Para a liga Ti-40%Nb, temperada e deformada até 30%, o teor de Nb referido não é suficiente para estabilizar completamente a fase β , pois a deformação a frio, após a têmpera, induz a formação de fases martensíticas, isso explica porque a estrutura apresenta as fases metaestáveis α'' , α' e ω , além da fase β .

O aumento do teor de Mo (% em peso) na composição das ligas causa um aumento da resistividade elétrica destas. A presença da fase ω , que foi notada na liga de composição Ti-40%Nb, implica em valores elevados de resistividade elétrica nas ligas de titânio.

As ligas analisadas podem ter sofrido variação de volume em consequência da transformação de fases, o que teria causado diferença entre os valores de densidade esperados e os resultados obtidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da PIBIC/UENF e FAPERJ pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 COLLINGS, E.W. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. American Society for Metals. Metals Park, OH 44073, 261p. 1984.
- 2 LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Germany, p. 513, 2003.
- 3 TAHARA, M.; KIM, HY.; HOSODA, H., MIYAZAKI, S. Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy. Acta Materialia Inc. Elsevier. 2009.
- 4 TAYLOR, B.; WEIDMANN, E. Metallographic preparation of titanium. Struers Applications Notes. Disponível em <http://www.struers.com/resources/elements/12/104827/Application_Note_Titanium_English.pdf>. Acesso em: 10 set. 2008.
- 5 REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. Physical metallurgy principles. 3 ed. Boston: PWS, 1992.
- 6 FEDOTOV, S.G.; KONSTANTINOV, K.M.; KOKNAEV, R.G.; SINODOVA, E.P. Estrutura, Propriedades e Decomposição da Martensita nas Ligas de Titânio - Nióbio. Ligas de Titânio com Propriedades Especiais. Moscou, Nauka, p. 29-32, 1982.
- 7 FEDOTOV, S.G.; KONSTANTINOV, K.M.; SINODOVA, E.P. Propriedades, Estruturas e Transformações nas Ligas Temperadas de Titânio - Nióbio com Estruturas ($\alpha'+\omega+\beta$), ($\omega+\beta$) e β . Ligas de Titânio com Propriedades Especiais. Moscou, Nauka, p. 78-82, 1982.
- 8 GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. Quim. Nova, Vol. 25, No.4, p. 639-647, 2002.
- 9 HALLIDAY, D.; RESNICK, R. Fundamentos de Física. Vol. 2. 2 ed. LTC, Rio de Janeiro; 1994.
- 10 CALLISTER Jr, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5 ed. LTC, Rio de Janeiro: 2002.
- 11 SMITH, WF. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. 3 Edição. Editora McGraw-Hill de Portugal. Portugal. 1998