

INFLUÊNCIA DO TEOR DE Nb NA MICRODUREZA DAS LIGAS Ti-Nb-2Al TEMPERADAS ¹

Lucas da Cunha de Oliveira Santos²
Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova³
Anatoliy Nikolaevich Matlakhov⁴

Resumo

O presente trabalho visa evidenciar a variação da microdureza das ligas de Ti-Nb-2Al temperadas, com o teor de nióbio variando de 15 a 40% em peso, mantendo o teor de alumínio constante em 2%, e a avaliação da influência do nióbio, como elemento beta estabilizador do titânio, na estrutura final. Após a preparação metalográfica convencional das amostras, as ligas foram examinadas através da microscopia ótica, difração de raios-X e microdureza Vickers. Revelou-se a fase martensítica α' na liga com 15%Nb, as fases martensíticas α' e α'' nas ligas contendo Nb entre 15 e 24%, a fase α'' nas ligas contendo 28 e 30% de Nb, as fases α'' e β nas ligas contendo Nb de 32 a 36% e a fase β na liga com mais de 36% de Nb. O comportamento da microdureza das ligas investigadas mostrou-se bastante semelhante ao comportamento do módulo de elasticidade das mesmas ligas, revelando a sua sensibilidade a transformações de fase e à composição.

Palavras-chave: Ligas de Ti-Nb-Al temperadas; Microdureza; Estrutura.

INFLUENCE OF NIOBIUM CONTENTS ON MICROHARDNESS OF Ti-Nb-2Al QUENCHED ALLOYS

Abstract

The present work aims to evidence the microhardness variation of the Ti-Nb-2Al quenched alloys, with the niobium content varying from 15 to 40 wt%, keeping the aluminum content constant in 2 wt%, and the evaluation of the influence of the niobium, as beta stabilizer of titanium, in the final structure. After the conventional metallographic preparation of the samples, the alloys were examined through microscopy optics, X-ray diffraction and microhardness Vickers. It was revealed the α' martensitic phase in the alloys with 15%Nb, the α' and α'' martensitics phases in alloys between 15 and 24% Nb, the α'' phase in alloys with 28 and 30% Nb, the α'' and β phases in alloys between 32 and 36% Nb and beta phase in alloys with more than 36% Nb. The behavior of the microhardness of the investigated alloys revealed sufficiently similar to the behavior of the Young modulus of the same alloys, disclosing its sensitivity to phase transformations and to the composition.

Key words: Ti-Nb-Al quenched alloys; Microhardness; Structure.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Engº Metalúrgico, Aluno de Mestrado do LAMAV/CCT/UENF; Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV); lucas.cunha.santos@gmail.com

³ Eng.^a Metalúrgica, M.Sc., Ph.D., Professora Associada, LAMAV/CCT/UENF; lioudmila@uenf.br

⁴ Eng.º Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF; anatoli@uenf.br

1 INTRODUÇÃO

O titânio é um metal de baixa massa específica e elevada resistência à corrosão. A resistência mecânica do titânio é 1,5 vezes maior do que a do ferro e 3 vezes maior do que a do alumínio. As propriedades mecânicas específicas são bastante elevadas até 500-600°C, quando comparado com outros metais. A ampla utilização de titânio e suas ligas como materiais de construção se deve à alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão, resistência ao calor e baixa massa específica.^[1-3]

À temperatura ambiente, o titânio puro existe na forma de α -fase com a estrutura HC. À temperatura de 882°C, o titânio- α , HC, sofre uma transformação alotrópica para o titânio- β , CCC. Nas ligas de titânio, alguns elementos atuam como α -estabilizadores (Al, O, N), ou como β -estabilizadores (Nb, V, Ta). Ao contrário das ligas de titânio com α -estabilizadores, a estrutura das ligas de titânio com β -estabilizadores à temperatura ambiente, depende muito da concentração e da natureza dos elementos de liga, bem como da velocidade de resfriamento e da temperatura a partir da qual o resfriamento foi realizado. Nas ligas de titânio temperadas com os elementos β -estabilizadores isomórficos, por exemplo, nióbio, a transformação de fase pode ocorrer pelo mecanismo martensítico com a formação de fases martensíticas, como α' e α'' . A fase martensítica α' possui a mesma malha HC do Ti- α , enquanto a fase martensítica α'' possui a malha ortorrômbica. As temperaturas críticas de transformações martensíticas dependem da concentração de β -estabilizador e diminuem com o aumento da concentração do mesmo. Com uma concentração acima de uma concentração crítica de β -estabilizador, a liga é composta apenas da fase β (CCC) na temperatura ambiente.^[1-3]

O alumínio, sendo α -estabilizador, está presente na maioria das ligas de titânio, pois diminui a massa específica, aumenta propriedades mecânicas em altas temperaturas, e na presença de β -estabilizadores pode contribuir à estabilidade de fase β .^[1,4,5]

As alterações na estrutura podem refletir nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de maneira muito acentuada.^[3,6] Analisando a estrutura e propriedades das ligas temperadas do sistema Ti-Nb [6] e de Ti-Nb-Al,^[4,5] foi mostrado que os módulos de elasticidade, E, e de cisalhamento, G, o atrito interno e o peso específico são muito sensíveis à composição de fase das ligas temperadas, e alterações nas propriedades são correlacionadas com mudanças na estrutura das ligas. Foi determinado^[4,5] que nas ligas Ti-Nb-2%Al com 15 a 24% de Nb, quando a estrutura é composta da fase α' (15%Nb) ou de uma mistura de $\alpha'+\alpha''$ (20 a 24%Nb), os módulos variam pouco ficando na faixa de E=75 a 76 GPa, G=27,5 a 28,5 GPa. Nas ligas com teores de Nb acima de 24% até 32%, quando a estrutura é composta principalmente da fase α'' , foi notado um pequeno acréscimo dos módulos, até E=81 GPa, G=29 GPa. Ainda foi determinado^[4,5] que a fase martensítica α'' ortorrômbica sofre uma distorção rômica com aumento do teor de Nb de 20 até 34%. Acima de 36% Nb, os módulos diminuem drasticamente, atingindo os valores de E=56 GPa, G=21 GPa, na liga com 40% Nb, e esta diminuição dos módulos foi correlacionada com a formação da fase β metaestável.

Algumas ligas de titânio com β -estabilizadores isomórficos, no estado temperado, possuem alto atrito interno e podem exibir efeitos não elásticos.^[3-7] Alta sensibilidade da estrutura final à composição e ao tratamento térmico aplicado, e uma vasta gama de propriedades nobres destacam as ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Al e explica constante interesse dos engenheiros e cientistas a estes materiais.^[1-3]

A microdureza se mostrou bastante sensível a variações na composição e estrutura das ligas de titânio temperadas,^[6,8,9] mas esta propriedade não foi muito explorada no estudo das ligas de Ti-Nb-Al [10]. O comportamento da microdureza pode também ser relacionado com outras propriedades mecânicas, como, por exemplo, com o módulo de elasticidade.^[4,5] Analisar a microdureza das ligas torna-se importante, pois é uma boa forma de se relacionar alterações estruturais com as propriedades mecânicas resultantes.

Portanto, no trabalho atual, maior atenção foi dada à análise da microdureza e estrutura das ligas temperadas de Ti-Nb-2%Al em função do teor de Nb, com o teor de Al fixo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de materiais: o titânio iodetado e doze ligas do sistema Ti-Nb-2Al com o teor de nióbio variando de 15 a 40% e o teor de alumínio constante e igual a 2% (em peso).

A amostra de titânio iodetado foi retirada de um tarugo e, em seguida, lixada, polida e atacada numa solução de 25 mL de HNO₃, 25 mL de HF e 50 mL de glicerina, seguido de limpeza (branqueamento) em HNO₃.

As ligas de Ti-Nb-2Al investigadas foram fabricadas diretamente com seus constituintes metálicos puros: titânio iodetado com 99,99 de pureza, nióbio refinado por feixe eletrônico com 99,9 de pureza e alumínio refinado eletronicamente com 99,999 de pureza. A técnica de elaboração das ligas foi descrita detalhadamente nos trabalhos.^[4,5,10] No tratamento térmico final, as ligas foram encapsuladas a vácuo em ampolas de quartzo, recozidas a 1000°C, durante 5 horas e, finalmente, temperadas a partir de 900° C em água, com quebra das ampolas. Foram estudadas as ligas Ti-15Nb-2Al, Ti-20-2Al, Ti-22Nb-2Al, Ti-24Nb-2Al, Ti-26Nb-2Al, Ti-28Nb-2Al, Ti-30Nb-2Al, Ti-32Nb-2Al, Ti-34Nb-2Al, Ti-36Nb-2Al, Ti-38Nb-2Al e Ti-40Nb-2Al.

As ligas foram lixadas e polidas. O ataque químico foi feito por imersão em uma solução de 25 mL de HNO₃, 25 mL de HF e 50 mL de glicerina seguido de limpeza (branqueamento) em HNO₃.

O microscópio óptico Olympus foi utilizado para o acompanhamento das etapas de lixamento e polimento, enquanto o NEOPHOT-32, para as análises de estrutura, em diversos modos de observação, captura de micrografias e ensaio de microdureza.

Os ensaios de microdureza Vickers do material investigado foram realizados com o auxílio de um dispositivo MHP-100, adaptado ao microscópio ótico NEOPHOT-32. A microdureza Vickers (HV), expressa em kgf/mm², foi calculada pela fórmula (1):

$$HV = \frac{1854 F}{d^2} \quad (1)$$

onde: F é a carga aplicada (em g), e d é a diagonal da impressão (g).

A carga aplicada nos corpos-de-prova, através do marcador de diamante, foi de 35 g. Foram realizadas 5 medições em cada fase presente na amostra e em regiões diferentes, procurando varrer a maior área possível da amostra. O tratamento estatístico dos resultados de microdureza foi feito no Microsoft Excel.

A análise difratométrica foi realizada em um difratômetro do tipo SEIFERT, modelo URD-65, usando a radiação característica de Co- K_{α} filtrada, com a varredura foi feita variando 2θ de 25° a 120° , com passo de $0,03$ graus e tempo de exposição de 3 segundos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, estão apresentados difratogramas das ligas Ti-Nb-2Al, contendo 15, 22, 30, 34 e 40% de Nb, que apresentam a variação na composição de fase das ligas investigadas. Estes resultados estão discutidos com os recebidos pela análise de microscopia ótica e apresentados na Figura 2.

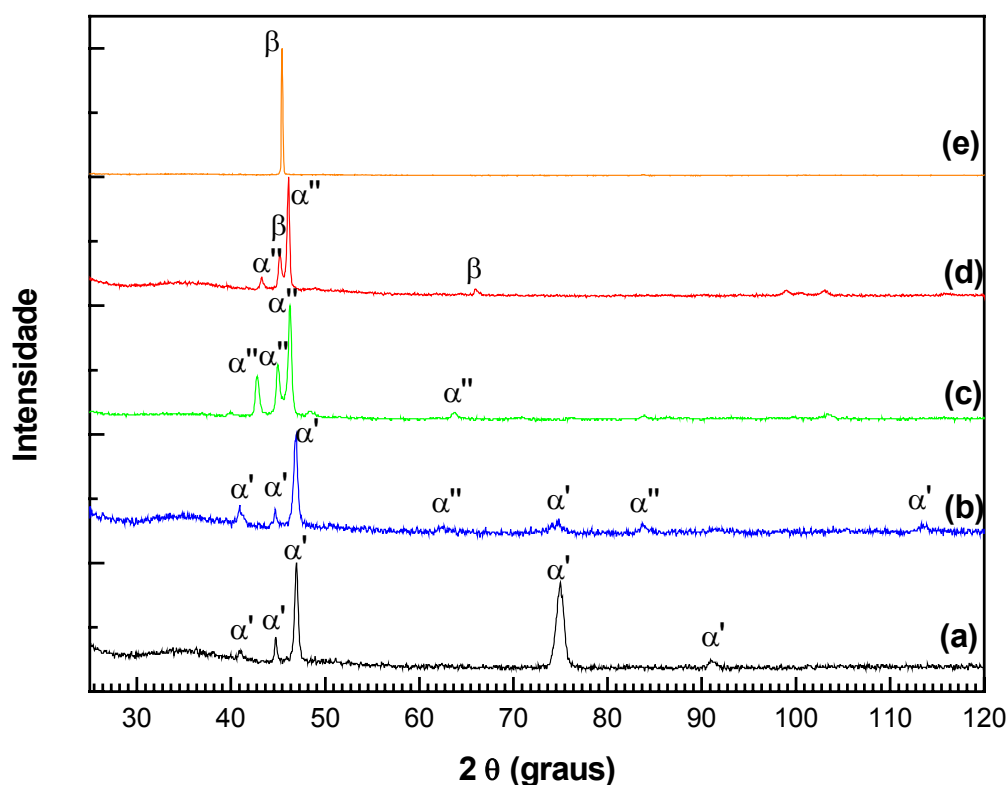


Figura 1 – Difratogramas das ligas Ti-Nb-2Al contendo: (a) 15 %Nb; (b) 22%Nb; (c) 30%Nb; (d) 34%Nb; (e) 40%Nb.

Pela a análise de difração de raio-X e microanálise, a martensita α' (HC) como única fase, foi revelada na liga com 15% de Nb (Figura 1a e Figura 2a). Na liga com 20%Nb, além da fase α' , aparece outra fase martensítica, α'' (Ortorrômbica), e com aumento do teor de Nb, até 24%, a estrutura é composta de uma mistura das fases martensíticas: $\alpha' + \alpha''$, (Figura 1b e Figura 2b,c), com o aumento da participação da martensita α'' .

Nas ligas com 26 até 30%Nb, a estrutura é composta somente da fase martensítica α'' (Figura 1c e Figura 2e). A partir de 32%Nb, além da martensita α'' , a fase β (CCC) metaestável aparece.

As duas fases, α'' e β metaestável, coexistem nas ligas que contém de 32 a 36%Nb (Figura 1d e Figura 2f,g,h). Acima de 38% de Nb apenas a fase β compõe a estrutura da liga (Figura 1e e Figura 2i).

A morfologia da fase α' (Figura 2a,b) é apresentada na forma de linhas de deslizamento, inclinadas uma em relação a outra nos ângulos de $0, 30, 60, e 90^{\circ}$, de

acordo com a relação de Burgers entre as redes hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado, que revelam a transformação martensítica β (CCC) para α' (HC). Os mesmos resultados foram obtidos nos trabalhos.^[9,11]

A morfologia da fase martensítica α' (ortorrômbica), apresentada na Figura 2e, revela-se na forma de agulhas martensíticas, que são observadas em maiores aumentos.

Os grãos da fase β (Figura 2g,h,i) revelam-se lisos, não tomados pela transformação martensítica.

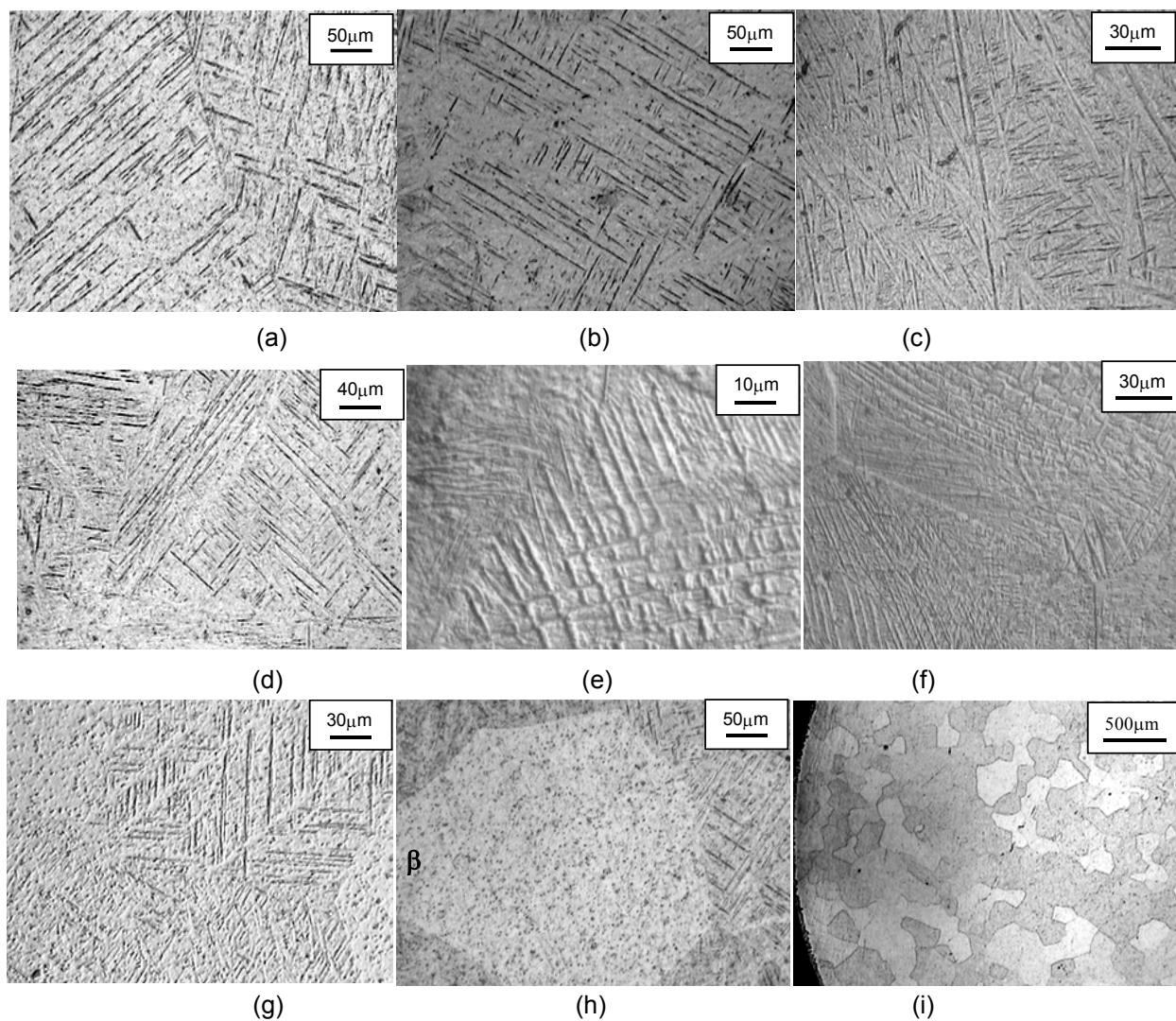


Figura 2 – Micrografias das ligas: (a) Ti-15Nb-2Al; (b) Ti-22Nb-2Al; (c) Ti-22Nb-2Al; (d) Ti-24Nb-2Al; (e) Ti-30Nb-2Al; (f) Ti-32Nb-2Al; (g) Ti-34Nb-2Al; (h) Ti-34Nb-2Al; (i) Ti-40Nb-2Al.

A microdureza da fase α (HC), medida no titânio iodetado, de alto grau de pureza, foi determinada na faixa de 135 ± 18 kgf/mm². Este resultado foi esperado, sendo próximo aos valores encontrados na literatura para o mesmo titânio, na faixa de $140-150 \pm 30$.^[8]

Os valores da microdureza da fase martensítica α' (HC), medida na liga temperada Ti-15%Nb-2%Al ficaram na faixa de 251 ± 13 kgf/mm². Esta liga possui a mesma malha HC como o Ti puro, entretanto, a presença dos elementos de liga na solução supersaturada da fase α' , formada pelo mecanismo martensítico, faz com que a sua microdureza aumente quase o dobro, como resultado de tensões elásticas na malha HC da liga investigada.

A Figura 3 mostra a variação da microdureza média das ligas investigadas em função do teor de nióbio. Observou-se que, com o aumento do teor de Nb de 15% para 20%, a microdureza da fase martensítica α' , principal, aumenta de 251 ± 13 kgf/mm² até 385 ± 29 kgf/mm², e este fato pode ser explicado pelo aumento do teor do elemento ligante (nióbio), gerando maior acúmulo de energia elástica na rede HC.

Na faixa entre 20 e 24% de Nb, quando aparece e se desenvolve a fase martensítica α'' , a microdureza das fases martensíticas (α' e α'') sofre um decréscimo. Com maior teor de nióbio, a microdureza da fase martensítica α'' volta a crescer atingindo seu valor máximo 445 ± 38 kgf/mm² na liga Ti-26%Nb-2%Al, quando a estrutura é composta da fase α'' , como principal. Na faixa de 26 a 32% de Nb, a microdureza da fase α'' continua ser relativamente elevada, na faixa de 445 ± 38 kgf/mm² a 380 ± 41 kgf/mm².

Na liga investigada com 32% de Nb, a estrutura revela o início de aparecimento da fase β na matriz da fase α'' . Nesta liga, a microdureza da fase α'' é determinada menos dura e resistente do que a mesma na liga anterior.

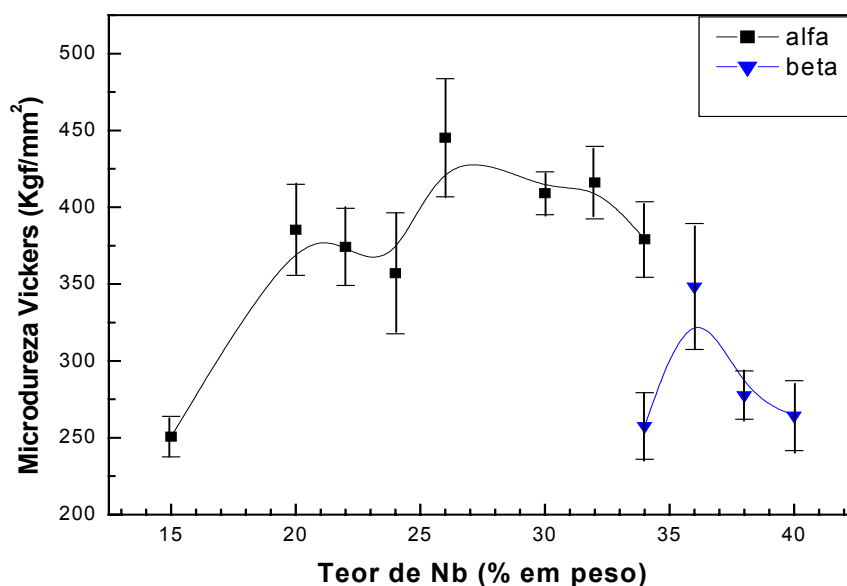


Figura 3 – Variação da microdureza média das ligas Ti-Nb-2Al em função do teor de nióbio.

Na liga com 34% de Nb, que apresentou maior quantidade da fase β , os valores da microdureza das fases α'' e β foram determinadas na faixa de 379 ± 24 kgf/mm² para a fase α'' e 258 ± 22 kgf/mm² para a fase β . Nas composições acima de 38%Nb, quando a estrutura da liga é composta somente da fase β , os valores da microdureza variam com menor intensidade, ficando próximos do valor determinado na liga Ti-40%Nb-2%Al, de 264 ± 23 kgf/mm², Figura 3.

A microdureza das fases martensíticas aumenta com o acréscimo do teor de nióbio, provavelmente, devido ao acúmulo de energia elástica e distorção da rede cristalina da martensita.^[12] Na região entre 22 e 24% de Nb a microdureza de ambas as fases martensíticas (α' e α'') sofre um decréscimo que pode ser justificado pela transformação de α' para α'' , quando as duas fases martensíticas apresentam baixa estabilidade. De acordo com outros trabalhos,^[9,11] a microdureza da fase α'' mostra-se menor do que a da fase α' .

Para melhor entendimento dos processos ocorridos nas ligas investigadas, os resultados da microdureza foram comparados com propriedades elásticas, determinadas nas mesmas ligas que passaram por mesmo tratamento térmico, apresentados em trabalhos anteriores.^[4,5] A microdureza e os módulos de elasticidade são correlacionados com a energia de ligação entre os átomos na rede cristalina e sofrem alterações drásticas quando o sistema muda de arranjo espacial.^[3,6,8,12]

A Figura 4, extraída do trabalho de Matlakhova, Matlakhov e Monteiro^[5] apresenta o comportamento do módulo de elasticidade, E, das ligas temperadas de Ti-Nb-2%Al, em função do teor de Nb, sendo que o módulo de cisalhamento, G, mostrou o comportamento bastante semelhante.

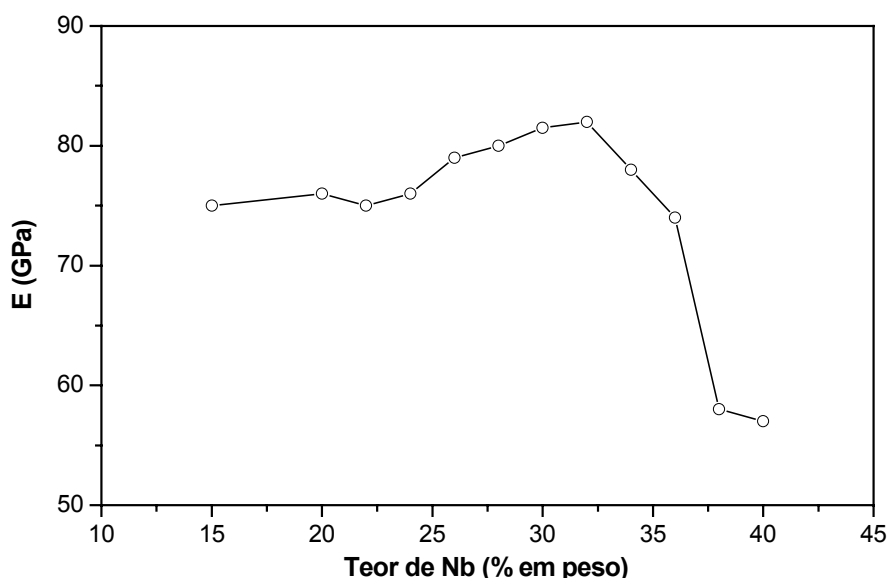


Figura 4 – Variação do módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-2Al em função do teor de nióbio.^[5]

Analisando as curvas da microdureza, Figura 3, e do módulo E, Figura 4 em função do teor de nióbio, nota-se uma certa semelhança no comportamento das propriedades. A saber, na faixa de concentração de 20 a 24%Nb, quando a fase martensita α' está sendo substituída pela fase martensítica α'' , ou seja, na transformação $\alpha' \rightarrow \alpha''$, os valores da microdureza e do módulo E sofrem uma suave diminuição. Na faixa de concentrações de 32 a 38%Nb, quando a fase martensita α'' está sendo substituída pela fase metaestável β , nota-se uma diminuição brusca nas propriedades analisadas.

O comportamento “anômalo” dos módulos E e G, com uma diminuição de seus valores durante as transformações de fase do tipo martensítico, foi observado em vários sistemas [3-6,13], indicando uma perda de rigidez elástica da malha cristalina da fase que sofre esta transformação.^[13]

Terminando a transformação $\alpha' \rightarrow \alpha''$ (a partir de 24%Nb), a malha da fase α'' aumenta sua rigidez, ou seja, aumenta a sua estabilidade elástica, e em consequência os valores de microdureza e dos módulos voltam a crescer (Figuras 3 e 4).

A microdureza se mostrou bastante sensível na análise estrutural, revelando os intervalos de transformações através de suas reduções.

Foi descoberto que a microdureza da fase β , que aparece na matriz de fase α'' , na liga Ti-34%Nb-2%Al, possui os valores de microdureza mais baixos (258 ± 22 kgf/mm²) do que os apresentados pela fase matriz α'' (379 ± 25 kgf/mm²), revelando

que a malha CCC da fase β possui sua rigidez elástica menor que a da fase matriz α'' . A formação da fase β , que pela análise de difração de raios-X termina na liga com 38% de Nb, está marcada pelo término de diminuição bruta da microdureza e do módulo E, e nas ligas mais ricas em Nb, a sua estabilidade aumenta.

No trabalho de Fedotov et al.^[6] foi apresentada uma diminuição significativa dos módulos elásticos nas ligas temperadas do sistema Ti-Nb, na faixa de 30 a 40% de Nb, que foi correlacionada com a formação da fase β metaestável. Neste trabalho ainda foi mostrado que com aumento do teor de nióbio, os módulos da fase aumentam, revelando o aumento da sua estabilidade. Comparando os dados do trabalho [6] com resultados obtidos, pode-se dizer que a fase β , na liga Ti-40%Nb-2%Al ainda está longe do seu estado estável.

4 CONCLUSÕES

Nas ligas de Ti-15%Nb-2%Al a Ti-22%Nb-2%Al, a microdureza da fase martensítica α' aumenta com o acréscimo do teor de nióbio, devido ao efeito do ligante e acúmulo de energia elástica.

Nas ligas de Ti-22%Nb-2%Al a Ti-24%Nb-2%Al, onde a fase martensítica roboedrica α'' substitui a fase α' , a microdureza da liga diminui, revelando uma baixa estabilidade das fases durante a transformação $\alpha' \rightarrow \alpha''$, e com maior teor de nióbio, quando a fase α'' é a única, a microdureza volta a crescer.

Nas ligas de Ti-34%Nb-2%Al a Ti-36%Nb-2%Al, onde ocorre a transformação $\alpha'' \rightarrow \beta$, ocorre uma redução da microdureza resultante de baixa estabilidade das fases participantes. A partir da liga Ti-38%Nb-2%Al, onde a fase β é única presente, a microdureza continua a diminuir até a liga Ti-40%Nb-2%Al, embora com menor intensidade, o que mostra que nessa composição a liga ainda encontra-se longe do seu estado estável.

Nas ligas do sistema Ti-Nb-2Al temperadas, o valor da microdureza das fases martensíticas e da fase β apresentou-se consideravelmente maior do que o mesmo da fase α do titânio puro.

O comportamento da microdureza das ligas investigadas mostrou-se bastante semelhante ao comportamento do módulo de elasticidade das mesmas ligas, revelando sua sensibilidade a transformações de fase e à composição.

Agradecimentos

Agradecemos a CNPq, Capes e PIBIC pelo apoio a esta pesquisa, ao técnico Ronaldo Quintanilha e a todos colaboradores do LAMAV/UENF e LCFIS/UENF.

REFERÊNCIAS

- 1 DONACHIE, Jr., M. J. **Titanium: A Technical Guide**. 2^a ed. ASM International. p.13-24. 2000.
- 2 LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys**. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Germany. 2003.
- 3 COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. 1984. **American Society for Metals**. Metals Park, OH 44073.
- 4 MATLAKHOVA, L. A., MATLAKHOV, A. N., MONTEIRO, S. N., FEDOTOV, S. G., GONCHARENKO, B. A. Properties and Structural Characteristics of Ti-Nb-Al Alloys. 2005. **Materials Science and Engineering A**. 393, p. 320-326.

- 5 MATLAKHOVA, L.A., MATLAKHOV, A. N., MONTEIRO, S. N. Propriedades físico-mecânicas e estrutura de ligas de titânio-nióbio-alumínio. 1996. 51º Congresso Anual da AMB, Brasil, Porto Alegre, RS. **Anais de 51º Congresso Anual da AMB**, Metalurgia Física. São Paulo, ABM, 1996. V.2, pp.389-401.
- 6 FEDOTOV, S.G. KONSTANTINOV, K.M., KOKNAEV, R.G., SINODOVA, E.P. **Estrutura, Propriedades e Decomposição da Martensita nas Ligas de Titânio - Nióbio**. Em: Ligas de Titânio com Propriedades Especiais. Moscou, Nauka, p. 29-32. 1982.
- 7 BAKER, C., Shape Memory Effect on Ti-Nb-Al Alloys 1971. **Metal Science**,. v. 5, pp. 92-100,
- 8 IVANHKO, A. A., **Dureza**. Ed. Naukova Dumka, Kiev, Ucrânia, 127p. 1968.
- 9 LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. 2002. **Journal of Oral Rehabilitation**. 29: p. 314-322.
- 10 SANTOS, L.C.O.; MATLAKHOVA, L.A.; MATLAKHOV, A.N. ; TOLEDO, R.; Efeito da Têmpera na Estrutura das Ligas Ti-Nb-2%Al. 2006. **Materiais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Materiais Metálicos – Caracterização dos Materiais. 12p.
- 11 QAZI, J.I.; SENKOV, O.N.; RAHIM, J.; FROES, F.H.. Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. 2003. **Materials Science & Engineering A**. 359, p.137-149. USA. 2003.
- 12 CALLISTER Jr, W., D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro – RJ. LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A. p. 260-261. 2002.
- 13 FEDOTOV, S.G. In: I.I. Kornilov (ed.), **Investigations of Liquid and Solid Metals**, Moscow, Nauka Pub., pp. 207-240, 1982.