

ANÁLISE DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA LIGA NITI APÓS O ENVELHECIMENTO*

Luiz Alberto dos Santos¹
Jorge Otubo²
Nelson Batista de Lima³
Osmar de Sousa Santos⁴
Danieli Aparecida Pereira Reis⁵

Resumo

Neste trabalho foram usinados CDPs da liga com composição de 50,9 % at de Ni e, em seguida, as amostras foram envelhecidas em temperaturas entre 350-550 °C, tensões aplicadas de 60 MPa e tempo de 45 minutos. Além disso, foram realizados também envelhecimento sem aplicação de carga nas mesmas condições de temperatura e tempos para comparação das propriedades. Após os ensaios de envelhecimento observou-se que com o aumento da temperatura de ensaio tem-se o aumento da deformação da amostra envelhecida durante 45 minutos. Os resultados das amostras envelhecidas com carga foram analisados por meio da difração de raios-x mostrando presença de picos referentes a fase NiTi (B2), NiTi (B19'), NiTi₂ e o precipitado Ni₄Ti₃. Os picos referentes a fase NiTi B19' nas temperaturas entre 350-550 °C provavelmente foram formados pela transformação de fase induzida por tensão. Os resultados das amostras envelhecidas sem carga por meio da difração de raios-x, mostram que os picos referentes a fase martensítica não foram encontradas nas temperaturas de 350 °C e 450 °C das amostras envelhecidas sem aplicação de carga.

Palavras-chave: NiTi; Efeito de Memória de Forma Envelhecimento; difração

ANALYSIS OF PHASE TRANSFORMATION AFTER AGING OF NITI ALLOY

Abstract

In this work, machined samples of the alloy with a composition of 50.9% at Ni were aged at temperatures between 350-550 °C, applied stresses of 60 MPa and time of 45 minutes. In addition, stress free aging were carried out under the same temperature and time conditions for comparison of properties. After the aging test, it was observed that with the increase of the test temperature the deformation of the aged sample was increased in the sample aged for 45 minutes. The results of the stress-assisted aging that were analyzed by x-ray diffraction and show the presence of NiTi (B2), NiTi (B19'), NiTi₂ and Ni₄Ti₃ precipitates. Peaks referring to NiTi B19' phase at temperatures between 350-550 °C were probably formed by stress induced phase transformation. The results of the free stress aged samples by x-ray diffraction show that the martensitic phase peaks were not found at temperatures of 350 °C and 450 °C of the samples stress free loading.

Keywords: NiTi; Shape Memory alloys; Aging; X-Ray Diffraction.

- ¹ Engenheiro de Materiais e Msc e Aluno de Doutorado IEM-M, ITA, São José dos Campos – SP, Brasil e professor no CEFET - Angra dos Reis – RJ, Brasil;
- ² Físico., Dr., Professor, IEM-M, ITA, São José dos Campos – SP, Brasil;
- ³ Físico., Dr., Professor IPEN, São Paulo – SP, Brasil;
- ⁴ Físico., Dr., Pesquisador, IEM-M, ITA, São José dos Campos – SP, Brasil;
- ⁵ Engenheira Química, Dra., Professora, Unifesp – São José dos Campos – SP, Brasil e IEM-M, ITA, São José dos Campos – SP, Brasil;

1 INTRODUÇÃO

A composição da liga aproximadamente equiatômica de níquel e titânio (NiTi) é conhecida desde a década de 1960 através de William F. Buehler e seus colaboradores [1]. No Brasil, apesar da grande aplicabilidade da liga, o processamento de ligas NiTi começou apenas na década de 90, em grande parte pela dificuldade de fabricação devido à contaminação por oxigênio e carbono na produção e processos termomecânicos subsequentes [2–4].

O NiTi tem destaque entre as ligas com memória de forma, pois apresenta melhores resultados em relação à recuperação de forma do que outras ligas que possuem a mesma propriedade [5-7]. Além disso, a liga NiTi apresenta excelente resistência à fadiga, biocompatibilidade e resistência à corrosão [8,9]. Devido a estas excelentes propriedades, a liga NiTi destaca-se nas mais variadas aplicações como aeroespacial, automotiva, naval, robótica, biomédica, civil e nuclear [8,9].

As propriedades da liga de NiTi são altamente dependentes da composição química do material, por exemplo, a variação na relação Ni/Ti pode alterar as propriedades mecânicas e térmicas da liga, com a possibilidade de torná-la martensítica, austenítica ou uma fase mista (NiTi B19' + NiTi B2) em temperatura ambiente de acordo com a razão Ni/Ti utilizada.[7,10]. O níquel solubilizado e posteriormente envelhecido por tratamento térmico promove a formação de precipitados coerentes ricos em níquel [7,10]. A alteração na relação dos elementos na fase matriz afeta drasticamente a temperatura de transformação da liga; por exemplo, a variação de 0,1% atômico na concentração de níquel causará uma diminuição de aproximadamente 10 °C na temperatura de transformação da liga [4,11].

Para temperaturas mais baixas de tratamento térmico há alta taxa de nucleação de precipitados, porém baixas taxas de difusão atômica. Desta forma, os processos são otimizados em temperaturas intermediárias (350 - 600° C) promovendo maiores taxa de precipitação aliado a menor difusão atômica [3].

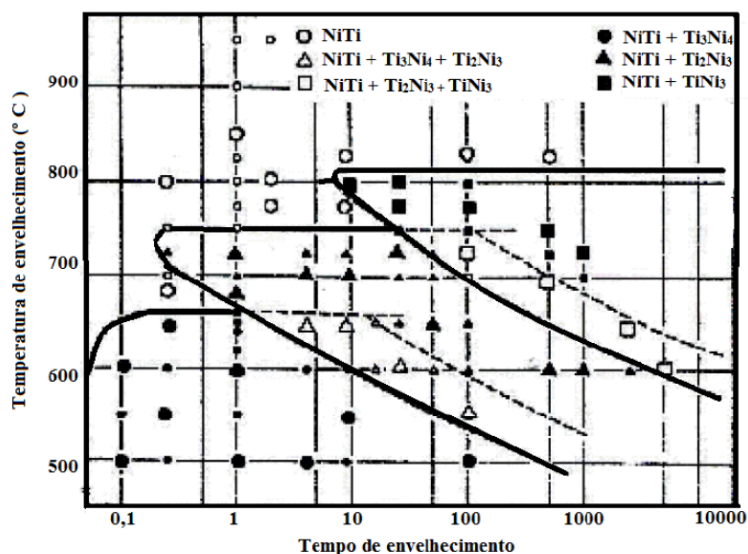


Figura 1. Curva TTT da liga Ti-52 at.% Ni descrevendo o envelhecimento. Adaptado de [3]

A curva TTT (figura 1) da liga Ti-52 at% Ni indica a formação de três fases (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 e $TiNi_3$) que são dependentes da temperatura e do tempo de envelhecimento. As três faixas de temperaturas de envelhecimento com relação à decomposição da liga NiTi podem ser divididas em **a)** abaixo de $680^\circ C$ em que os três precipitados aparecem na sequência Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 e $TiNi_3$; **b)** entre 680 e $750^\circ C$ na qual aparece primeiramente o precipitado Ti_2Ni_3 e em seguida o precipitado $TiNi_3$; **c)** entre 750 e $800^\circ C$ - forma-se somente o precipitado $TiNi_3$ diretamente da fase NiTi [2].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 MATERIAIS

Foi utilizado uma liga NiTi com composição química de 50,9 % at de Ni produzido pelo processo denominado *vacuum induction melting* (VIM- Fusão por indução a vácuo) pelo grupo **ITASMART** (acrônimo de *ITA Shape Memory Alloy Research and Technology*).

2.1.2 CONFORMAÇÃO MECÂNICA

A barra de NiTi recebida possuía um diâmetro de 15 mm e foi aquecida no forno tipo Mufla Hevi-Duty de 18kW ($1370^\circ C$) até $850^\circ C$ durante 15 minutos para ser forjado a quente em uma forja rotativa 5F de 4 martelos da marca FENN até o diâmetro de 9,5 mm para as próximas etapas.

2.1.3 USINAGEM E TRATAMENTO TÉRMICO

A figura 2 mostra o corpo de prova reduzido usinado para o ensaio de envelhecimento conforme as especificações da norma ASTM E139-11 [7]. Em seguida, os corpos de prova foram encapsulados em tubo de quartzo a vácuo e tratados termicamente a $850^\circ C$ para a solubilização.

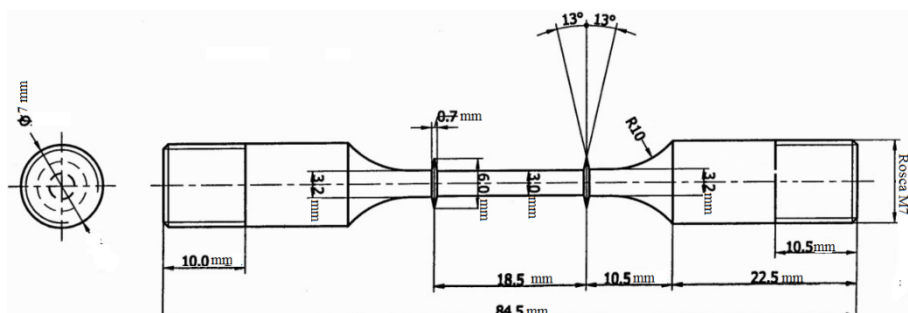


Figura 2. Desenho esquemático dos corpos de prova da liga NiTi.

2.1.4 ENSAIO DE ENVELHECIMENTO SOB CARGA

Os envelhecimentos sob carga foram realizados em temperaturas intermediárias (350 - 450° C) e aplicando uma tensão de 60 MPa durante tempos pré-determinados de 45 e 120 minutos. Para a obtenção do alongamento, utilizou-se um transdutor do tipo LVDT Schlumberger D 6,50, na qual os sinais de saída são enviados a uma unidade de processamento que converte os sinais medidos em alongamento. Foram realizados também envelhecimento sem aplicação de carga nas mesmas condições de temperatura e tempos para comparação das propriedades.

2.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras de NiTi envelhecidas sob carga e sem aplicação de carga foram também caracterizadas por meio da difração de raios X na forma sólida, utilizando-se o difratômetro modelo MULTIFLEX da empresa Rigaku (IPEN - SP), com radiação Cu-K α e varredura entre 35° e 90°, passo angular de 0,08°, tempo de contagem de 2 s/ponto, na temperatura ambiente. Para a análise qualitativa de fases (identificação dos picos das fases) o programa utilizado foi o HighScore baseado nas fichas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2 RESULTADOS

Embora o precipitado Ni₄Ti₃ seja considerado uma fase metaestável, comparado com outros precipitados existentes no diagrama de equilíbrio de fases, o Ti₃Ni₄ possui alta estabilidade a temperaturas abaixo de 600 ° C e sob condições normais de envelhecimento. A formação do precipitado de Ni₄Ti₃ é de interesse para melhorar as propriedades, por exemplo, de superelasticidade, isto é, aumentar a porcentagem da capacidade na qual o material deformado no estado martensítico retorna à condição inicial após a retirada da carga aplicada sobre o corpo de prova.

A figura 3 mostra a deformação da liga NiTi a temperaturas de 350 °C, 450 °C e 550 °C nos períodos de 45 minutos.

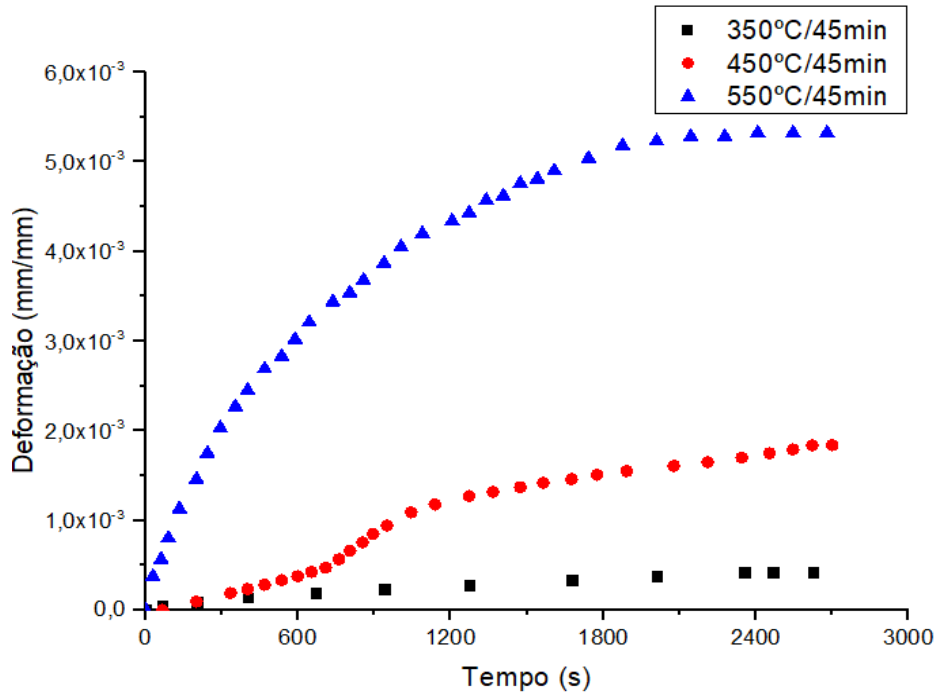


Figura 3. Curva de envelhecimento sob carga após 45 minutos da liga NiTi.

A tabela 1 mostra os resultados referentes ao tempo do estágio primário (t_p) e taxa de deformação no envelhecimento das amostras de NiTi submetidos a carga de 60 MPa durante 45 minutos

Tabela 1. Parâmetros do envelhecimento sob carga da liga NiTi

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tempo - t_p (s)	Taxa de deform. (s^{-1}) (ϵ')
350	45	2010	$6,88 \cdot 10^{-8}$
450		1892	$1,62 \cdot 10^{-7}$
550		1742	$1,76 \cdot 10^{-6}$

Durante o teste de envelhecimento da carga, o material foi deformado pela aplicação de carga em altas temperaturas, e essas medidas de deformação são plotadas em função do tempo. A figura 3 e a tabela 1 mostram que o material envelhecido a 350 °C / 2700 segundos teve um resultado de deformação de $6,88 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ e o tempo de permanência no estágio primário foi de 2010 segundos. Enquanto a 450 °C / 2700 segundos a deformação foi de $1,62 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ e o tempo de permanência na fase primária foi de 1892 segundos. Já o envelhecimento a 550 °C / 2700 segundos apresentou uma deformação de $1,76 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ e o tempo de permanência no estágio primário de 1742 segundos.

As curvas de envelhecimento podem ser associadas as curvas dos ensaios de fluência convencionais, pois no primeiro estágio uma propriedade chamada tempo primário seria medida instantaneamente antes do estágio secundário e, na maioria dos casos, quanto maior a temperatura, maior será o movimento das discordâncias e, conseqüentemente, mais rápido se atingirá o final do estágio primário.

Por exemplo, a 550 °C / 2700 segundos observa-se um aumento na deformação plástica do material devido ao aumento da temperatura, pois embora em temperaturas menores já sejam observadas alterações nas escalas microscópicas,

sabe-se que os efeitos macroscópicos das propriedades mecânicas se tornam mais evidentes em temperaturas mais elevadas de envelhecimento.

O teste de envelhecimento com carga a 550 °C favorece a formação da fase Ni_4Ti_3 porque esta fase está presente durante os primeiros estágios de envelhecimento em temperaturas abaixo de 600 °C, entretanto a temperatura de teste está muito próxima do limite de formação desta fase. Os precipitados atuam como uma barreira ao movimento e deslizamento dos defeitos cristalinos, mas à medida que a temperatura do teste de envelhecimento pode-se observar o coalescimento dos precipitados em temperaturas muito altas que ocasionaria um maior movimento dos defeitos cristalinos e, conseqüentemente, a um aumento da deformação plástica.

Segue abaixo as figuras 4-5 as análises de difração de Raios-X das amostras de NiTi envelhecidas nas temperaturas de 350 °C sob aplicação de carga e sem aplicação de carga durante 45 minutos:

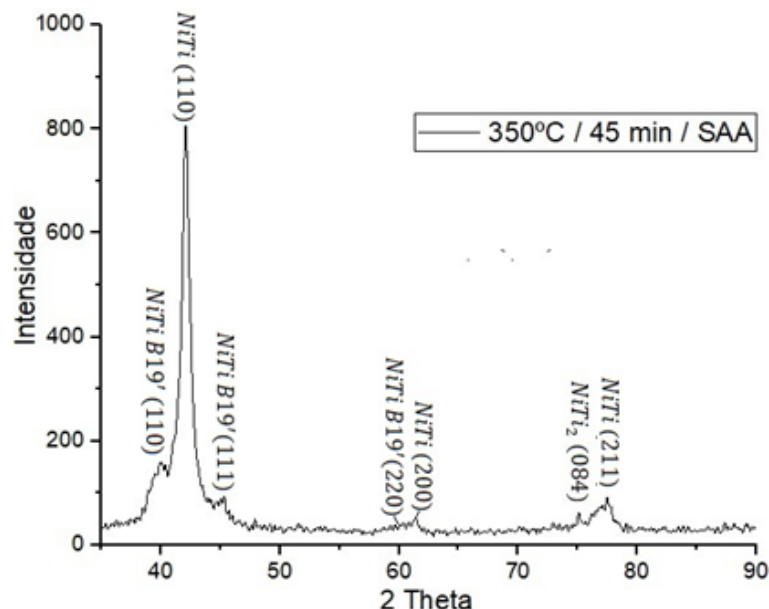


Figura 4. Resultados de difração da amostra envelhecida a 350 °C sob carga durante 45 minutos.

Os resultados (figura 4) mostram que os resultados de difração de raios-X da amostra envelhecida a 350 °C sob carga durante 45 minutos e observou-se a presença de picos referentes a fase mãe NiTi (austenita) que possui estrutura cristalina CCC do tipo B2 e presente em temperaturas mais elevadas. Sendo que a fase austenítica B2 foi induzida durante o tratamento térmico após a usinagem para que todas as amostras obtivessem as mesmas características antes do ensaio de envelhecimento. Após o ensaio de envelhecimento sob carga pode-se detectar a presença de picos referentes a fase martensítica (NiTi B19') que possui uma estrutura cristalina monoclinica que é obtida através da transformação de fase NiTi B2 -> NiTi B19' ou NiTi B2 -> R -> NiTi B19'. Outra fase que pode-se verificar na amostra envelhecida a 350 °C durante 45 minutos é $NiTi_2$, na qual no diagrama de fases o $NiTi_2$ está presente na região rica em Ti.

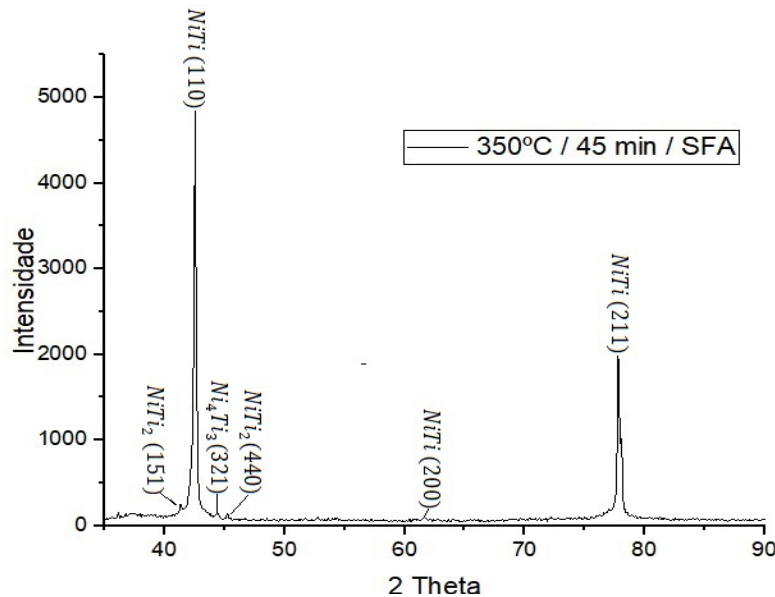


Figura 5. Resultados de difração de Raios-X da amostra envelhecida a 350 °C sem carga durante 45 minutos.

Na figura 5 mostra os resultados de difração de raios-x da amostra envelhecida sem aplicação de carga a 350 °C durante 45 minutos e observou-se a presença de picos da fase mãe NiTi (austenita) do tipo B2 e presente em temperaturas mais elevadas. Além disso, observou-se a presença de picos da fase NiTi₂ apresenta estrutura cristalina CFC e sua formação ocorre, aproximadamente a 630 °C, através de uma reação eutetóide, em que a fase NiTi (B2) se decompõe em NiTi₂ e Ni₃Ti. Os picos da fase Ni₄Ti₃ também está presente nos resultados de difração de raios-x da amostra a 350 °C sem aplicação de carga. A fase Ni₄Ti₃ precipita em finas plaquetas coerentes com a matriz e formadas em temperaturas intermediárias de envelhecimento. A diferença entre as análises de difração de raios-x da amostra envelhecida sob carga e sem aplicação de carga a 350 °C durante 45 minutos é a presença de picos da fase martensítica NiTi B19' na amostra envelhecida sob aplicação de carga. Pode-se explicar pelo fato de que o ensaio de envelhecimento das amostras ocorreu a temperatura de 50 °C, ou seja, acima da temperatura final de transformação para a austenita (A_f) que possibilita a transformação de fase para a chamada *martensita induzida por tensão* ou *martensita não-maclada*[12]. Segue abaixo as figuras 6-7as análises de difração de Raios-X das amostras de NiTi envelhecidas nas temperaturas de 450 °C sob aplicação de carga e sem aplicação de carga durante 45 minutos:

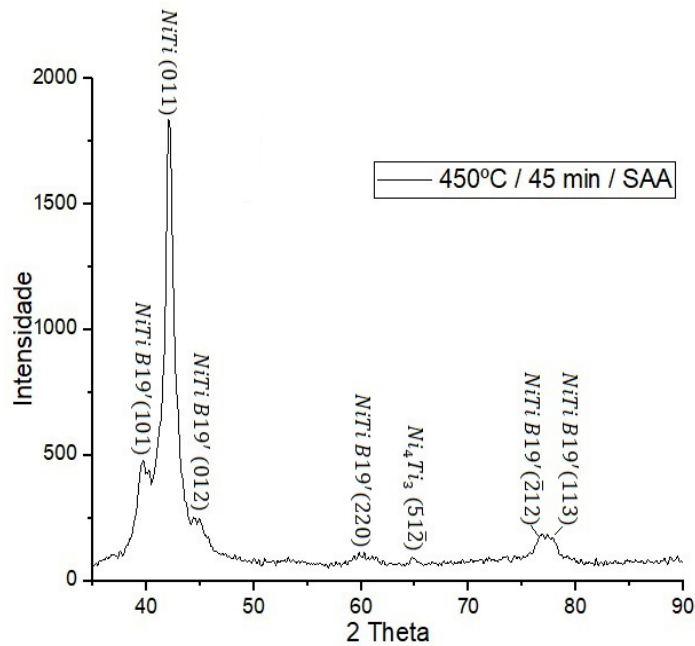


Figura 6. Resultados de difração de Raios-X da amostra envelhecida a 450 °C sob carga durante 45 minutos.

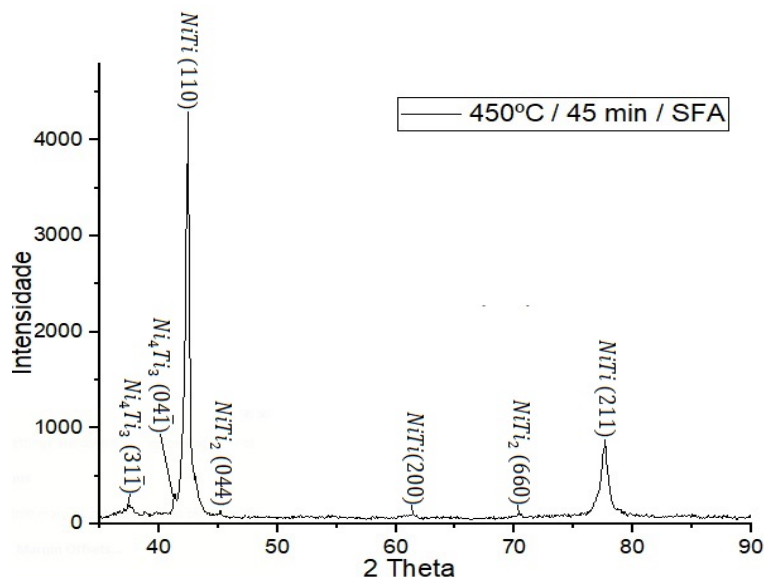


Figura 7. Resultados de difração de Raios-X da amostra envelhecida a 450 °C sem carga durante 45 minutos.

Os resultados (figura 6) mostram que a difração de raios-X da amostra envelhecida a 450 °C sob carga durante 45 minutos observou-se novamente a presença da fase NiTi (austenita) estável em altas temperaturas. Observou-se a presença de picos referente à fase martensítica NiTi B19' com foi verificado na amostra envelhecida com carga a 350 °C durante 45 minutos. A diferença das amostras envelhecidas com carga a 350 °C e a 450 °C é que nesta amostra percebe-se maior presença de picos referente à fase NiTi B19' do que a amostra envelhecida a 350 °C durante 45 minutos.

Além disso, na amostra envelhecida a 350 °C durante 45 minutos observa-se a presença do pico da fase NiTi₂, enquanto que na amostra envelhecida a 450 °C durante 45 minutos não se observou os picos referentes a fase NiTi₂. Outra fase presente na amostra envelhecida a 450 °C durante 45 minutos é a do precipitado Ni₄Ti₃ que possui estrutura cristalina romboédrica e formato lenticular. Além disso, o precipitado possui estabilidade nas ligas de NiTi ricas em Ni e envelhecidas em temperaturas entre 300 °C a 600 °C.

Na figura 7 mostra os resultados de difração de raios-x da amostra envelhecida sem aplicação de carga a 450 °C durante 45 minutos e observou-se a presença de picos da Verificou-se a presença da NiTi₂ observada na região mais rica em titânio no diagrama de fases da liga NiTi. Além disso, verificou-se a presença dos precipitados da fase Ni₄Ti₃ envelhecimento em temperaturas intermediárias (350 °C – 450 °C), porque nesta faixa de temperatura há melhores taxas de precipitação da fase, porque em temperaturas elevadas observa-se altas taxas de difusão e baixas taxas de nucleação da fase, enquanto que em baixas temperaturas observa-se a situação inversa. Comparando os resultados encontrados nas amostras envelhecidas com carga e sem carga a 450 °C durante 45 minutos observa-se que os picos da fase NiTi B19' na amostra envelhecida com carga a 450 °C, enquanto que as amostras envelhecidas sem carga não apresentaram os picos referentes a esta fase. A fase NiTi B19' pode ter sido induzida por tensão.

Segue abaixo as figuras 8-9as análises de difração de Raios-X das amostras de NiTi envelhecidas nas temperaturas de 550 °C sob aplicação de carga e sem aplicação de carga durante 45 minutos:

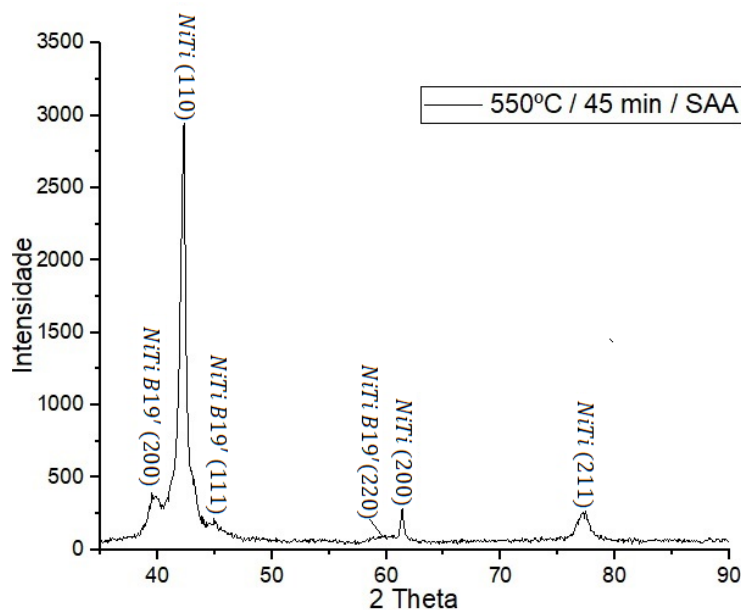


Figura 8. Resultados de difração de Raios-X da amostra envelhecida a 550 °C sob carga durante 45 minutos.

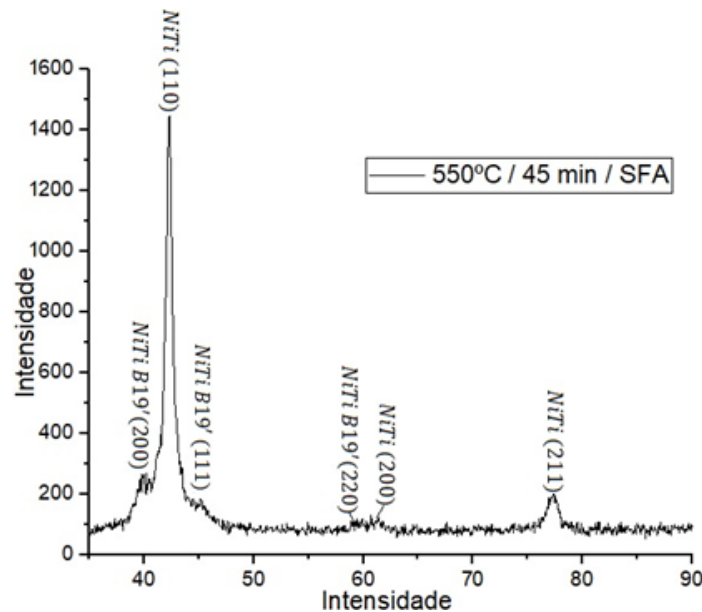


Figura 9. Resultados de difração de Raios-X da amostra envelhecida a 550 °C sem carga durante 45 minutos.

Os resultados das figuras 8-9 mostram, respectivamente, a difração de raios-X da amostra envelhecida a 550 °C sob carga e sem carga durante 45 minutos observou-se em ambos os resultados a presença da fase NiTi (austenita) estável em altas temperaturas.

Observou-se também que em ambos resultados das figuras 8-9 das amostras envelhecidas com carga e sem aplicação de carga durante 45 minutos a presença de picos referente à fase martensítica NiTi B19'. A diferença entre os envelhecimentos realizados das demais temperaturas de envelhecimento é que, neste caso os resultados do envelhecimento sem a aplicação de carga a 550 °C durante 45 minutos apresentaram picos referentes a transformação de fase induzida pela temperatura gerando a fase martensítica NiTi B19'.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que após o envelhecimento da liga NiTi a temperatura de 350 °C obteve a menor deformação após 45 minutos de envelhecimento. As amostras envelhecidas na temperatura de 450 °C foram observados que os valores de deformação são maiores que as amostras envelhecidas a 350 °C durante o mesmo período, ou seja, os resultados mostram que com o aumento da temperatura observa-se o aumento nos valores de deformação plástica na amostra envelhecida durante 45 minutos.

Além disso, os resultados de difração de raios-x das amostras envelhecidas durante 45 minutos mostram a presença da fase NiTi B2, NiTi₂ e NiTi B19'. A fase NiTi B19' foi formada nas amostras envelhecidas devido a aplicação da carga sobre as amostras, sendo que a fase formada é conhecida pela transformação de fase induzida por tensão.

Já os resultados mostram que as amostras envelhecidas sem a aplicação de carga a 350 °C e 450 °C não apresentaram a fase martensítica NiTi B19' induzida por tensão. Já a amostra envelhecida sem carga a 550 °C durante 45 minutos os resultados mostram a presença de picos referentes a fase martensítica NiTi B19'.

Com relação aos precipitados Ni_4Ti_3 não se pode afirmar que nas amostras envelhecidas com carga na temperatura de 350 °C durante 45 minutos não foram observados os precipitados Ni_4Ti_3 , porque nas amostras na mesma temperatura de 350 °C, porém ensaiadas sem aplicação de carga foram observados precipitados da fase Ni_4Ti_3 na região em que se encontrava picos referentes a fase NiTi B19', ou seja, os picos referentes aos precipitados pode ter sido sobrepostos pela presença dos picos da fase martensítica. Já nas amostras envelhecidas a 450 °C com e sem a aplicação de carga apresentaram picos referentes a presença dos precipitados da fase Ni_4Ti_3 . Enquanto que nas amostras envelhecidas a 550 °C com e sem aplicação de carga não se observaram a presença dos picos da fase Ni_4Ti_3 ou foram novamente sobrepostos pela presença da fase NiTi B19' observados em ambas as amostras.

Agradecimentos

À Capes pela bolsa de Doutorado a um dos autores, ao CNPq, à FINEP, à FAPESP, à VILLARES METALS SA e à MULTILLOY METAIS ESPECIAIS LTDA pelo apoio ao desenvolvimento de ligas do Grupo ITASMART.

REFERÊNCIAS

- [1] BUEHLER, W.J.; WANG, F.E. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potencial application in ocean engineering. **Pergamon Press**, v. 1, p. 105–120, 1968.
- [2] SANTOS, O.S. (2014). Propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade da liga NiTi com distintos teores de carbono e oxigênio.
- [3] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; et al. The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 481–482, p. 639–642, 2008.
- [4] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; et al. The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438–440, p. 679–682, 2006.
- [5] OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Alloys**. 1998.
- [6] LAGOUDAS, D.C. **SHAPE MEMORY ALLOYS MODELING AND ENGINEERING APLICATIONS**. NEW YORK: Springer, 2008.
- [7] OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti – Ni-based shape memory alloys. v. 50, p. 511–678, 2005.
- [8] OTUBO, J., MEI, P.R., et al. Materiais com efeito de memória de forma, caracterisiticas principais e possíveis aplicações. In: **XIV Congresso Brasileiro de**

Engenheiro Mecânica. 1997, p. 1–8.

[9] OTUBO, J., RIGO, O.D., et al. The effect of impurities carbon and oxygen on the temperatures and enthalpies of martensitic transformation of NiTi shape memory alloys. In: **18 Internacional congress of mechanical engineering.** Ouro Preto - MG: 2005, p. 1–5.

[10] KHALIL-ALLAFI, J.; DLOUHY, A.; et al. Ni₄Ti₃ -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. v. 50, p. 4255–4274, 2002.

[11] RIGO, O.D., OTUBO, J., et al. Influência do teor de níquel nas temperaturas de transformação matensítica da liga NiTi com efeito de memória de forma. In: **60 Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalúrgia.** Belo Horizonte: ABM-BRASIL, 2005, p. 1–9.

[12] SANTOS, L.A.; OTUBO, J.; REIS, D.A.P.; Avaliação das temperaturas de transformação no DSC em liga NiTi após o envelhecimento com e sem carga. In: **70 Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalúrgia.** Rio de Janeiro: ABM-BRASIL, 2015, p. 1–9.