

AVALIAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO NO DSC EM LIGA NiTi APÓS O ENVELHECIMENTO COM E SEM CARGA*

Luiz Alberto dos Santos¹
Danieli Aparecida Pereira Reis²
Jorge Otubo³

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 tempos de 45 e 180 minutos. Além disso, foram realizados também envelhecimento sem aplicação de carga nas mesmas condições de temperatura e tempos para comparação das propriedades, porém acrescentando uma amostra solubilizada a 850°C durante 1 hora. Posteriormente as amostras foram caracterizadas por DSC para determinação das temperaturas de transformação de fases. Observa-se neste trabalho que o DSC de algumas amostras apresentou tanto no aquecimento quanto no resfriamento dois picos de transformação que pode estar relacionado ao aparecimento da fase R. Além disso, pode ter ocorrido a formação da fase Ni₃Ti₄, pois ligas com teores acima de 50,6 %at. de Ni são caracterizados pela formação de precipitados ricos em Ni, que pode acarreta na diminuição da concentração de Ni na matriz e aumento da temperatura de transformação. Este trabalho é importante, pois há poucos estudos relacionados com o efeito do envelhecimento sob carga nas propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade da liga NiTi.

Palavras Chaves: Efeito Memória de forma; Ligas de NiTi; Análise térmica; Envelhecimento sob carga

EVALUATION OF THE DSC TRANSFORMATION TEMPERATURES OF NiTi ALLOY AFTER AGING WITH AND WITHOUT THE APPLICATION LOAD

Abstract

In this work were machined CDP alloy with composition 50.9 at% Ni, and then the samples were aged at temperatures between 350-550°C, 60 MPa applied voltages and times of 45 and 180 minutes. In addition, aging was also performed without application of load under the same conditions of temperature and time for comparison of properties, but adding a solubilized sample at 850C for 1 hour. Subsequently DSC to determine the phase transformation temperatures characterized the samples. It is observed in this paper that the DSC some samples presented both in heating and in cooling two peaks of transformation that could be related to the onset of phase R. Also, may have been the formation of Ni₃Ti₄ stage as alloys with levels above at 50.6%at. Ni are characterized by the formation of Ni-rich precipitates, which may entail a decrease in the concentration of Ni in the matrix and increase the transformation temperature. This work is important because there are few studies related to the effect of aging load the memory effect of shape properties and superelasticity of NiTi alloy.

Keywords: Shape Memory Alloys; NiTi alloys; Thermal analysis; Aging load

¹ Eng de Materiais, Msc, Doutorando, IEM-M, ITA, São José dos Campos – SP, Brasil e Professor do CEFET - Angra dos Reis, RJ, Brasil

² Eng Química, Dra, Professora, Unifesp – São José dos Campos – SP, Brasil e IEM-M, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil

³ Fís., Dr., Professor, IEM-M, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

O efeito memória de forma (EMF) foi observado pela primeira vez nos anos 30 pelo pesquisador Arne Ölander na liga AuCd e, a partir deste feito descobriram outras ligas como In-Tl, Cu-Zn e Cu-Al-Ni que apresentam a mesma propriedade [1]. A característica que diferencia as ligas com efeito memória de forma das demais ligas é, o fato das ligas com efeito memória de forma apresentarem a chamada deformação pseudoplástica que é definida como a capacidade do material deformar-se e, posteriormente com o aquecimento recuperar a forma original [1].

Dentre as ligas que apresentam o efeito memória de forma pode-se destacar o NiTi com composição aproximadamente equiatômico de níquel e titânio, que foi desenvolvido pelo pesquisador William F. Buehler e seus colaboradores. A liga NiTi foi batizada de nitinol, pelo pesquisador, em referência à sua composição Níquel - Titânio e o local na qual a liga foi desenvolvida (Naval Ordnance Laboratory) [1]. Logo após a descoberta surgiram inúmeras aplicações, pois a liga NiTi possui baixo custo comparado a outras ligas com memória de forma até o momento existentes, devido a composição das demais ligas serem constituídas por metais nobres.

O comportamento superelástico (pseudoelasticidade) é um caso particular do efeito memória de forma e refere-se à capacidade das ligas retornarem a sua forma original após o descarregamento da força. Para ligas com 50,6% at. Ni, a superelasticidade ocorre após o endurecimento por precipitação proveniente do tratamento de solubilização, seguido por envelhecimento que promove a formação de precipitados coerentes, ricos em níquel (Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti_2) [2,3].

A região de interesse do diagrama de fases da liga NiTi varia de 48 a 52 at.% de Ni, pois nesta região encontra-se a fase equiatômica limitada pelas fases Ti_2Ni e TiNi_3 [4]. Pequenas variações na relação Ni/Ti afetam drasticamente a temperatura de transformação da liga; por exemplo, com o aumento de 0,1 % atômico na concentração de níquel acarretará numa diminuição de aproximadamente 10°C na temperatura de transformação da liga [5]. Além disso, variações na taxa de resfriamento podem promover o aparecimento de precipitados oriundos da formação de outras fases presentes na liga, conforme pode-se observar na figura 1 que mostra a curva TTT de decomposição da liga Ti- 52 at.% Ni quando envelhecida em várias temperaturas após uma têmpera a partir de 1000° C [2].

A curva TTT (figura 1) da liga Ti-52 at% Ni determinou 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° C em que os três precipitados aparecem na sequência Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 e TiNi_3 ; **b)** entre 680 e 750° C na qual aparece primeiramente o precipitado Ti_2Ni_3 e em seguida o precipitado TiNi_3 **c)** entre 750 e 800° C - forma-se somente o precipitado TiNi_3 diretamente da fase NiTi [2].

Para temperaturas mais baixas ainda 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].

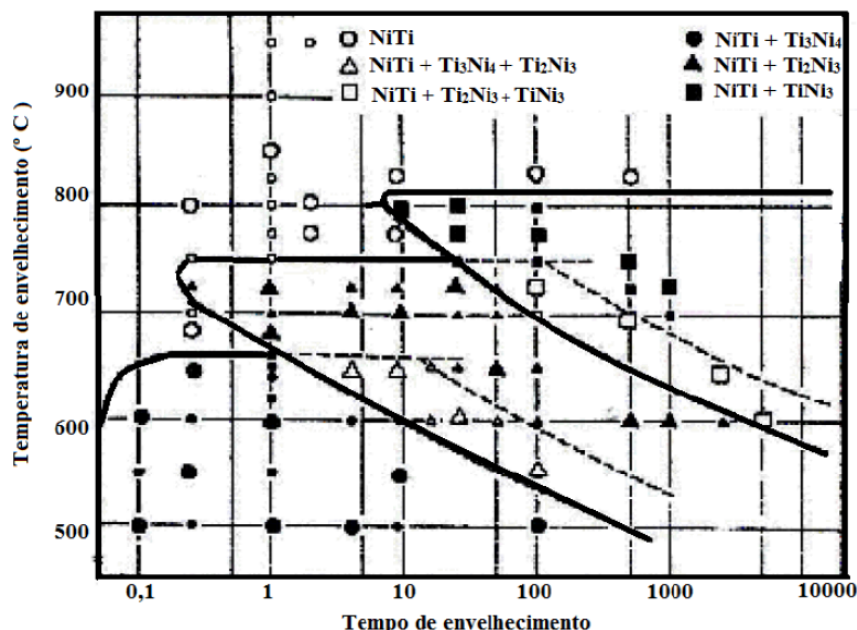


Figura 1. Curva TTT da liga Ti-52 at.% Ni descrevendo o envelhecimento (Adaptado de [3]).

A fase Ti_3Ni_4 possui estrutura cristalina romboédrica ($a=0,670$ nm e $\gamma=113,8^\circ$) formada nos primeiros estágios de envelhecimento em baixas temperaturas. Esta fase consiste em finas placas coerentes com a matriz que produz campos de deformação ao redor dos precipitados, resultando no aumento da resistência e, conseqüentemente, melhorando o efeito memória de forma da liga NiTi (OTSUKA; REN, 2005). A precipitação da fase Ti_3Ni_4 é acompanhada pela diminuição na concentração de níquel da matriz; resultando no aumento da temperatura M_i até se atingir a composição de equilíbrio naquela determinada temperatura [5]. Apesar da fase Ti_3Ni_4 possuir uma menor estabilidade comparada a fase $TiNi_3$ (presente no diagrama de fases da liga NiTi), a fase Ti_3Ni_4 é completamente estável até a temperatura de $600^\circ C$ [6]. A formação de finas placas de Ti_3Ni_4 no envelhecimento acarreta na introdução de células de discordâncias que promovem alterações das transformações martensíticas de B2-B19' para B2-R-B19', sendo que os precipitados e as células de discordâncias induzirem o aparecimento de campos de tensão na matriz [6].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 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 de ligas com efeito memória de forma do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA - ITASmart).

2.2 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.

2.3 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° C para a solubilização.

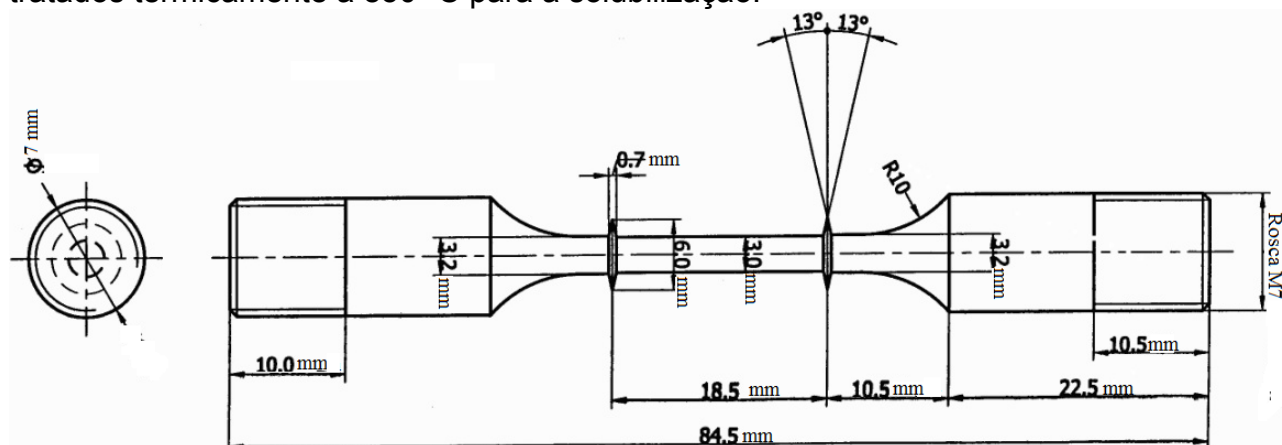


Figura 2. Desenho esquemático dos corpos de prova da liga NiTi.

2.4 Análise Térmica

As amostras foram decapadas em solução de 50% de HNO₃ e 50% de HF durante um período de 20 segundos para retirada da camada de óxido. Em seguida, cortaram-se as amostras com e sem aplicação de carga na faixa de 15 a 45mg conforme exigido pelo equipamento DSC 404 C/1/G da NETZSCH com forno (-150°C a 650°C) para serem analisadas pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

2.5 Ensaio de Envelhecimento sob Carga

Os envelhecimentos sob carga foram realizados em temperaturas intermediárias (350 - 550° C) e aplicando uma tensão de 60 MPa durante tempos pré-determinados de 45 e 180 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.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Térmica

A análise térmica utilizada até este momento foi a calorimetria diferencial de varredura (DSC), pois o objetivo desta técnica é determinar e comparar as

temperaturas de transformação de fase da liga NiTi nas condições aplicadas a este trabalho. A figura 3 mostra o gráfico da análise da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as temperaturas de 350, 450, 550° C durante 45 minutos com e sem carga:

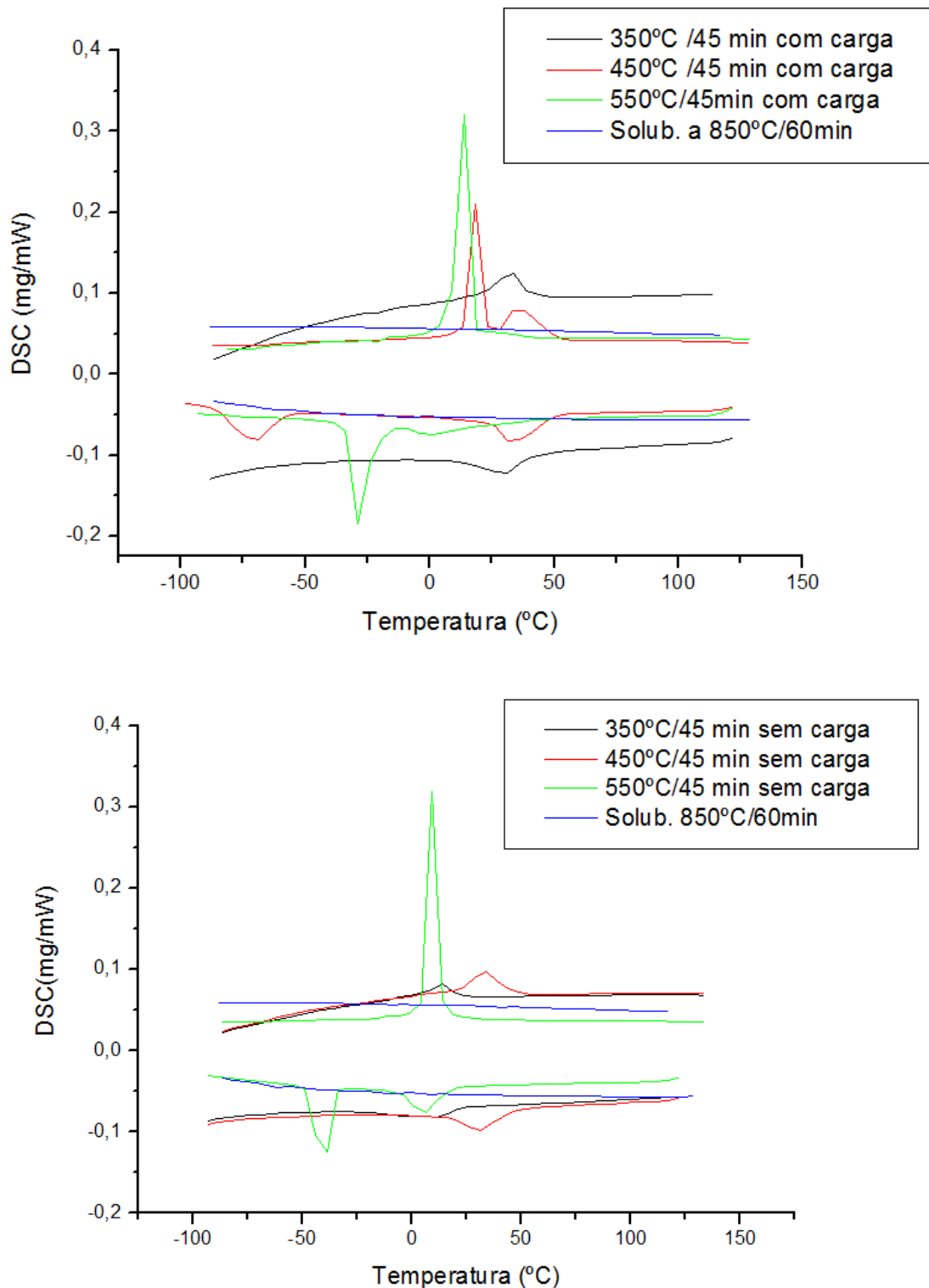


Figura 3. Curva de DSC da liga NiTi envelhecidas sem e com aplicação de carga em 350,450 e 550°C e 45minutos

A figura 4 mostra o gráfico da análise da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as temperaturas de 350, 450, 550°C durante 180 minutos com e sem carga:

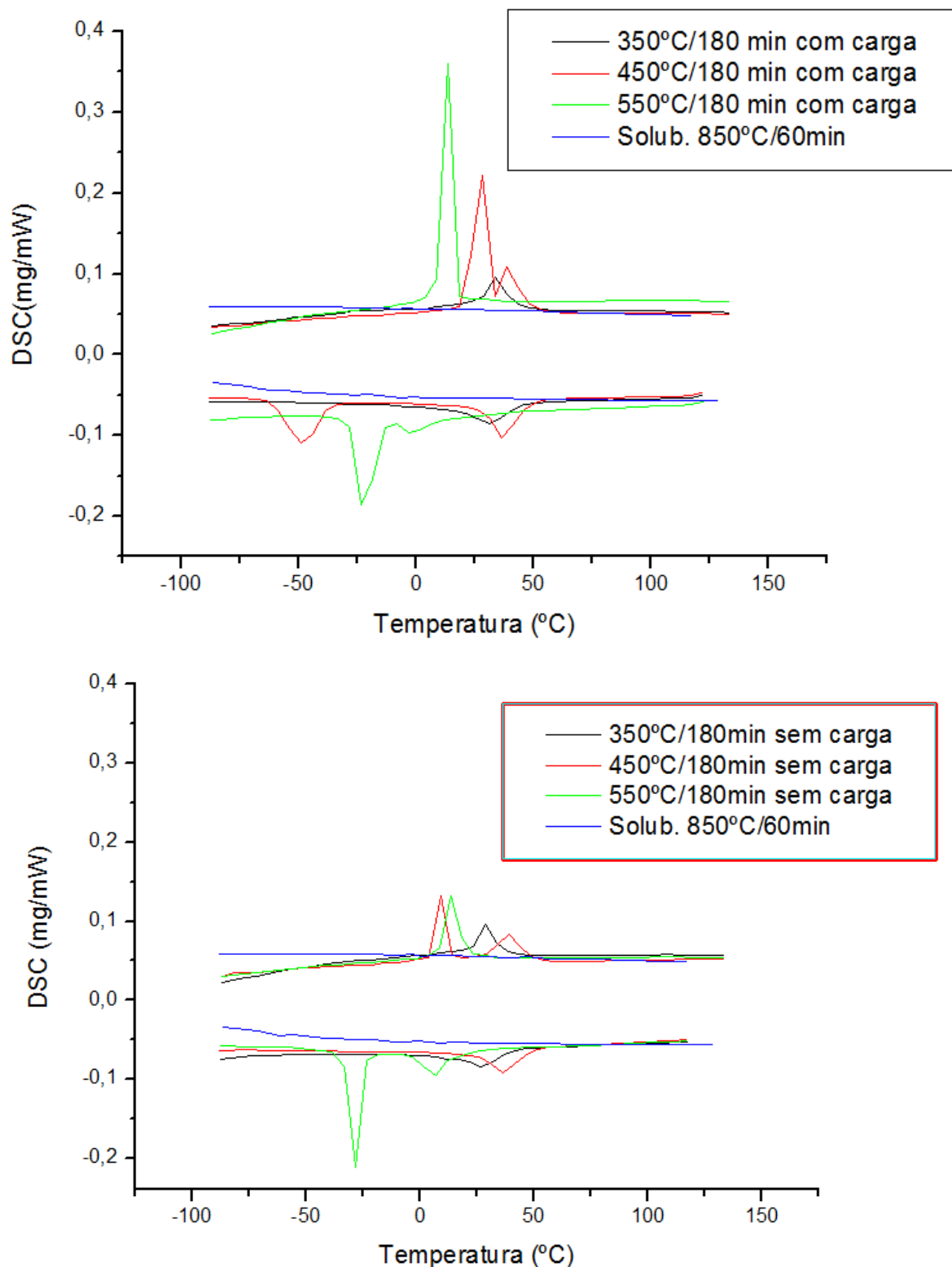


Figura 4. Curva de DSC da liga NiTi envelhecidas sem e com aplicação de carga em 350,450 e 550°C e 180minutos

A tabela 1 mostra as temperaturas obtidas na transformação de fases das amostras tratadas termicamente.

Tabela 1. Temperaturas de transformação de fase da liga NiTi no ensaio de DSC

AMOSTRA	A _i (°C)	A _p (°C)	A _r (°C)	M _i (°C)	M _p (°C)	M _r (°C)
C/ carga a 350°C/45min	28	32,3	35,3	38,6	30,4	21
C/ carga a 450°C/45min	14,1 / 32,6	19,2/35,3	21,6 / 38,0	-59,8 / 29,2	-70,3 / 33,1	-82,8 / 28,1
C/ carga a 550°C/45min	9,7	13,4	15,9	-24,3	-29,3	-32,2
C/ carga a 350°C/180min	30,4	34,8	38,1	24,3	31,8	37,9
C/ carga a 450°C/180min	21,9 / 34,8	27,2 / 38,4	30,0 / 40,8	-38,7 / 50,0	-47,4 / 35,6	-60,4 / 30,9
C/ carga a 550°C/180min	11,8	14,6	16,0	-15,9	-21,6	-27,6
S/ carga a 350°C/45min	-6,2 / 8,8	-4,6 / 13,6	-2,5 / 17,6	21,5	13,1	-1,9
S/ carga a 450°C/45min	28,8	31,3	34,3	38,3	29,3	22,9
S/ carga a 550°C/45min	7,9	10,3	11,7	-37,8 / 13,3	-41,5 / 4,2	-44,4 / -0,2
S/ carga a 350°C/180min	26,8	29,3	31,5	34,7	28,2	19,9
S/ carga a 450°C/180min	7,7 / 33,2	9,4 / 37,3	11,6 / 45,1	48,9	35,6	29,0
S/ carga a 550°C/180min	13,6	16,1	17,3	-25,9 / 9,3	-29,8 / 4,7	-32,3 / 0,5
S/ carga a 850°C/60min	--	-	-	-	-	-

O tratamento térmico realizado 350°C durante 45 e 180 minutos observa-se um aumento da temperatura M_p e, este fato pode estar relacionado com a precipitação da fase Ti₃Ni₄ e, conseqüentemente, é acompanhada pela diminuição na concentração de níquel da matriz; resultando no aumento da temperatura M_i até se atingir a composição de equilíbrio naquela determinada temperatura [5].

Já o envelhecimento aplicado a temperatura de 450°C durante 45 minutos com carga observou o aparecimento de dois picos de transformação no aquecimento e no resfriamento, enquanto que o mesmo envelhecimento realizado a 450°C durante 45min sem a aplicação de carga não apresentou dois picos de transformação no aquecimento e no resfriamento. Este fato, pode estar relacionado, conforme a literatura, a formação de finas placas de Ti₃Ni₄ no envelhecimento que promovem alterações das transformações martensíticas de B2-B19' para B2-R-B19'.

O envelhecimento aplicado a temperatura de 450°C durante 180 min com carga observou-se também o aparecimento de dois picos de transformação no aquecimento e no resfriamento, enquanto que o mesmo envelhecimento sem a aplicação de carga apresentou somente dois picos no aquecimento do corpo de prova na análise térmica.

Comparando as temperaturas de transformação (M_p) dos ensaios de envelhecimento sob carga e sem carga a 45 minutos observa-se um aumento na temperatura de transformação nas amostras envelhecidas sob carga, este fato pode também estar relacionado com a diminuição na concentração de níquel da matriz devido a

formação do precipitado Ni_3Ti_4 que causa o aumento da temperatura M_i até se atingir o equilíbrio naquela determinada temperatura.

O envelhecimento sob carga realizado a temperatura de $550^\circ C$ durante os mesmos tempos de 45 e 180 minutos observa-se quanto maior o tempo de tratamento maior será as temperaturas de transformação de fase M_p . A figura 1 nos mostra a curva TTT para a liga Ti-52 at.% Ni e, em $550^\circ C$, as possíveis fases são NiTi + Ni_3Ti_4 , porém deve ser salientado que concentração de níquel da liga utilizada neste trabalho é menor que a da figura 1.

O ensaio realizado a $850^\circ C$ durante 60 minutos durante uma hora nos mostra que não há indícios de transformação martensítica durante a análise de DSC deve-se ao fato que o material nesta temperatura apresentará uma característica solubilizada.

Em algumas temperaturas ocorre a aparecimento de dois picos de transformação que pode estar ligado a presença da fase R que se trata de uma fase com estrutura trigonal e que aparece em liga de NiTi ricas em níquel. A fase R é intermediária na transformação martensítica B2-R-B19'.

Quanto maior a temperatura do ensaio de envelhecimento, menor será a probabilidade da presença da fase Ni_3Ti_4 , porque conforme a figura 1 a esta fase Ni_3Ti_4 possui estabilidade até a $680^\circ C$ que é acompanhada pela diminuição na concentração de níquel da matriz; resultando no aumento da temperatura M_i .

4 CONCLUSÃO

- Caso os picos de transformação de fases esteja relacionado com a fase R este fato pode estar ligado a presença da fase Ni_3Ti_4 .
- O aumento da temperatura de pico M_p o pode estar relacionado com a precipitação da fase Ti_3Ni_4 é acompanhada por diminuição na concentração de níquel da matriz; resultando no aumento da temperatura M_i .
- A análise térmica mostra que os envelhecimentos realizados nas temperaturas de $450^\circ C$ durante 45 e 180 minutos apresenta dois picos de transformação de fases tanto no aquecimento e no resfriamento do material, sendo que este fato pode estar relacionado a fase R que é uma fase intermediária na transformação martensítica B2-R-B19', desta forma, serão realizados mais ensaios para que se tenha conclusões definitivas sobre as causas do aparecimento destes dois picos na análise térmica.

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 Otsuka, K.; Wayman, C. M. Shape Memory Alloys. 1998.
- 2 Nishida, M.; Wayman, C. M.; Honma, T. Precipitation Processes in Near-Equiatomic NiTi Shape Memory Alloy. Metallurgical Transactions A, v. 17 A, p. 1505–1015, 1986.
- 3 Khalil-Allafi, J.; Dlouhy, A.; Eggeler, G. Ni₄Ti₃ -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. , v. 50, p. 4255–4274, 2002.
- 4 Massalski, T. B.; Binary Alloys Phase Diagrams. ASM International: Metals Park, 1986.



- 5 Otubo, J.; Rigo, O. D.; Neto, C. M.; Mei, P. R.; Coelho, A. A. 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.
- 6 Otsuka, K., Ren, X. (2005). *Physical Metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*. Elsevier, 511-678.
- 7 ASM Internacional. *Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials*; 2011.