

# CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES COM ALÍVIO DE TENSÕES EM UMA LIGA NI-TI<sup>1</sup>

*Christian Mariani Lucas dos Santos<sup>2</sup>*

*Andersan dos Santos Paula<sup>3</sup>*

*Francisco Manuel Braz Fernandes<sup>4</sup>*

*Carlos Sérgio da Costa Viana<sup>5</sup>*

## Resumo

A transformação de fase austenita-martensita reversível é observada pela técnica de DSC em uma liga comercial de Ni-Ti com 50,8% at.Ni. Inicialmente, foram preparadas amostras com tratamentos térmicos em temperaturas entre 350 a 550°C por 30 minutos, seguidos de resfriamento rápido em água. Após a análise de DSC os dados foram tratados matematicamente para a construção das curvas-S de transformação. Este tratamento matemático consiste em uma primeira etapa, na eliminação ruídos, criação de uma linha base e deconvolução de picos sobrepostos. Em uma segunda etapa, é calculada a área dos picos de transformação para a análise da energia entálpica envolvida, bem como as temperaturas de início e fim da transformação de cada fase e, por fim, a geração da curva-S de transformação com base na porcentagem transformada, em relação à faixa de temperatura de transformação. Os resultados apresentam uma melhor visualização dos picos de transformação da análise de DSC, principalmente nos aspectos de início e fim das transformações de fases e na variação da declividade das curvas-S de uma mesma fase em diferentes tratamentos térmicos.

**Palavras-chave:** Ligas com memória de forma de NiTi; Tratamento térmico; Análise de DSC.

## KINETICS OF PHASE TRANSFORMATION WITH STRESS FREE IN A NI-TI ALLOY

### Abstract

The reversible austenite-martensite phase transformation is observed by DSC analysis in a commercial Ni-Ti alloy with 50.8at.%Ni. Initially, samples was prepared by thermal treatment with temperatures between 350 and 550°C follow by fast cooling in water. After DSC analysis the primary results was processed to draw the S-curves. In this processing data noise is eliminated, the base line is created and is made the deconvolution of overload peaks. In a second step, the peaks area is calculated for the enthalpy energy analysis, so as the start and final transformation temperatures. In the end, the S-curves are plotted by phase percentage versus temperature transformation. The results shows a good view of peak transformation of DSC analysis, mainly in start and final phase transformation aspects and in the S-curve declivity variation of the same phase in different thermal treatments.

**Key-words:** NiTi shape memory alloy; Thermo treatment; DSC analysis.

---

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

<sup>2</sup> *D.C. Professor da Faculdade do Centro Leste, UCL – Brasil*

<sup>3</sup> *D.C. Pesquisadora da Divisão de Metrologia de Materiais, INMETRO – Brasil*

<sup>4</sup> *D.C. Professor da Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL – Portugal*

<sup>5</sup> *Ph.D. Professor da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, UFF – Brasil*

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF) são muito sensíveis a mudanças de composição química e tratamentos térmicos e/ou mecânicos. As transformações de fases responsáveis pelo efeito de memória de forma (EMF) e pela superelasticidade (SE) são fortemente afetadas pelos tratamentos térmicos.<sup>[1-3]</sup> Muitos pesquisadores<sup>[4-7]</sup> apresentam artigos relativos à influência do trabalho a frio, do recozimento e da cinética de precipitação durante o envelhecimento na transformação martensítica das ligas de Ni-Ti.

As condições essenciais para a realização do EMF e da SE estão na reversibilidade cristalográfica da Transformação Martensítica (TM) e na não ocorrência de deslizamento durante a deformação. Alguns autores<sup>[8-10]</sup> propõem que o EMF é uma característica das ligas ordenadas com TM termoelásticas.

As ligas termoelásticas favorecem o EMF e a SE devido em parte pela pequena força motriz para a transformação, o que evita a introdução de discordâncias, e em parte pela presença de muitas maclas móveis, promovendo assim a reversibilidade cristalográfica. A estrutura ordenada é também relacionada com a reversibilidade cristalográfica e a não ocorrência de deslizamentos. Se a estrutura é desordenada há vários caminhos possíveis para a evolução estrutural da fase mãe e a mudança de caminho muda a estrutura, que, por consequência, aumenta a energia do sistema. Mas se for ordenada, haverá um único caminho sem destruir a ordem original da fase mãe, durante a transformação reversa. Esta também é favorável por ter alta tensão crítica em comparação com as estruturas desordenadas, o que evita a ocorrência de deslizamentos.

Sob este aspecto, espera-se que as características do EMF e da SE possam ser melhoradas por endurecimento das ligas termoelásticas. Do ponto de vista metalúrgico há três meios de aumentar a tensão crítica para o deslizamento: endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e encruamento.

As ligas de NiTi com EMF e SE apresenta transformações de fases em uma etapa, B19' (martensita) ↔ B2 (austenita), em duas ou em múltiplas etapas, incluindo a fase-R intermédia dependendo da história térmica e termomecânica da liga. As temperaturas de transformação são geralmente observadas acima da temperatura ambiente para as ligas ricas em Ni, enquanto nas ricas em Ti se situam abaixo da temperatura ambiente.

No presente trabalho, um tratamento térmico para alívio de tensões é realizado em diversas temperaturas com uma liga Ni-Ti comercial de 50,8%at.Ni. As transformações de fase são analisadas pela técnica de DSC (Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria Diferencial de Varrimento) e os resultados desta análise são trabalhados em planilhas eletrônicas e programas matemáticos para a deconvolução de picos e criação das curvas-S de transformação.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material em estudo é uma liga Ni-Ti com 50,8%at.Ni (de acordo com o fornecedor) em formato de fios com seção transversal de 2,31 mm de diâmetro e exibe uma característica superelástica à temperatura ambiente.

A liga Ni-Ti foi fornecida pela Memory-Metalle GmbH, Alemanha ([www.memory-metalle.de](http://www.memory-metalle.de)). Segundo este, a liga foi fundida em um forno de indução a vácuo em atmosfera de argônio usando um cadinho de grafite compactada.

Os tratamentos térmicos e as análises de DSC foram realizados no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT), pertencente ao Departamento de Ciência dos Materiais (DCM) da Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno

de mufla CASSEL com controlador EUROTHERM 91E e termopar auxiliar de porta SD15 – NiCr-Ni (0~1200) SHIMADEM. O resfriamento rápido foi realizado em água à temperatura ambiente. As temperaturas de tratamento térmico foram de 350, 450 e 550°C por 30 minutos.

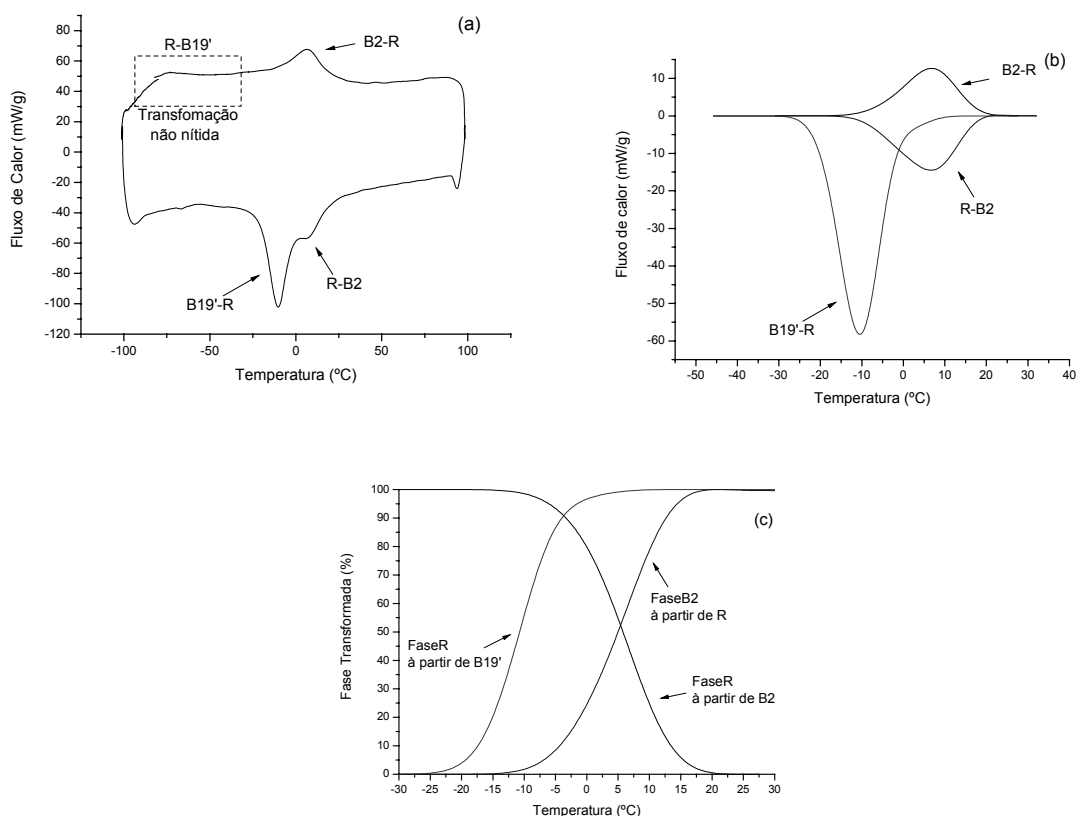
Para as análises de DSC foi utilizado o equipamento SETARAM DSC92 com ciclos térmicos entre +80 e -80°C e taxa de aquecimento e resfriamento de 7,5°C/min. Nestas análises de DSC foi incluída uma amostra no estado Como Recebido (CR), além das amostras com tratamento térmico.

Após a análise de DSC, os dados foram coletados e transferidos para planilhas eletrônicas para o seguinte tratamento matemático: seleção dos intervalos dos picos de transformação, cálculo do fluxo de calor normalizado pela massa (mW/g), criação da linha base e deconvolução dos picos sobrepostos.

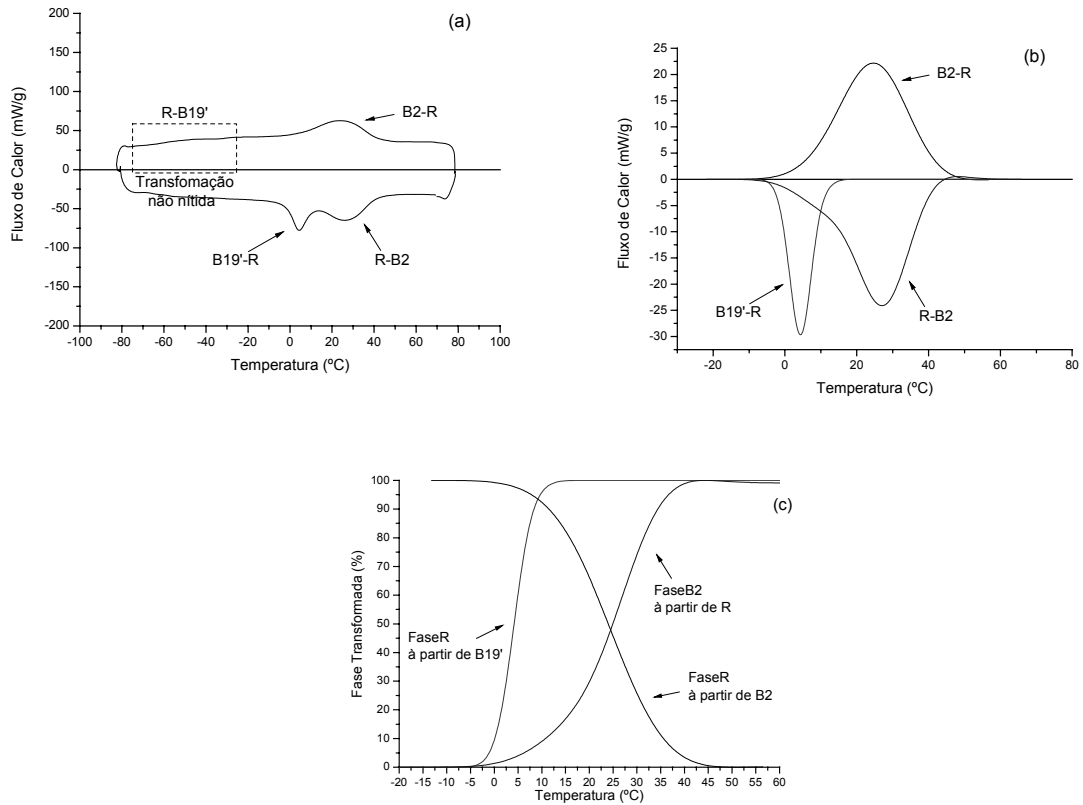
Para esta primeira etapa, foi utilizada a ferramenta Peak Fitting do programa computacional OriginPro 7.0. Em uma segunda etapa foi utilizado o programa MatLab 5.0 para o cálculo das áreas entre as curvas de transformação e a linha base, além das temperaturas para 1 e 99% da fração transformada e a energia entálpica envolvida para a mesma.

### 3 RESULTADOS

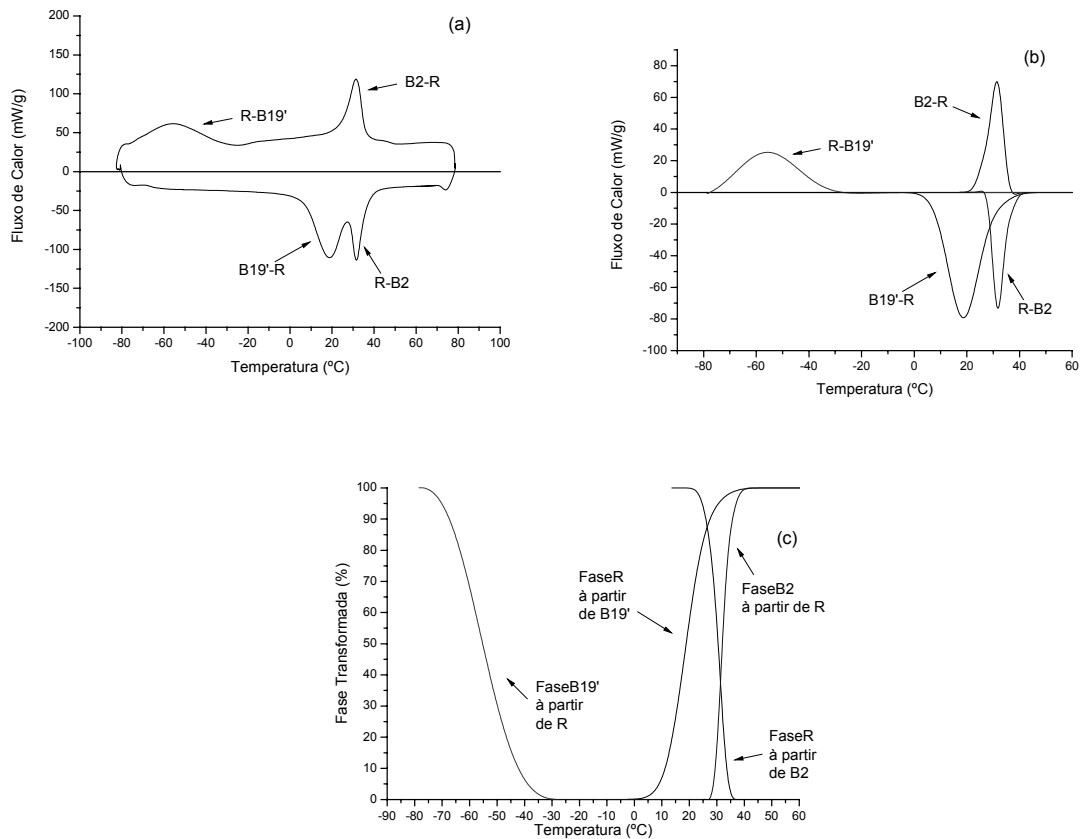
As Figuras de 1 a 4 apresentam a sequência de tratamento de dados para os diversos tratamentos térmicos. A Figura 1 apresenta os resultados da amostra CR, enquanto as Figuras 2, 3 e 4 são referentes aos resultados das amostras que foram tratadas termicamente a 350, 450 e 550°C, respectivamente.



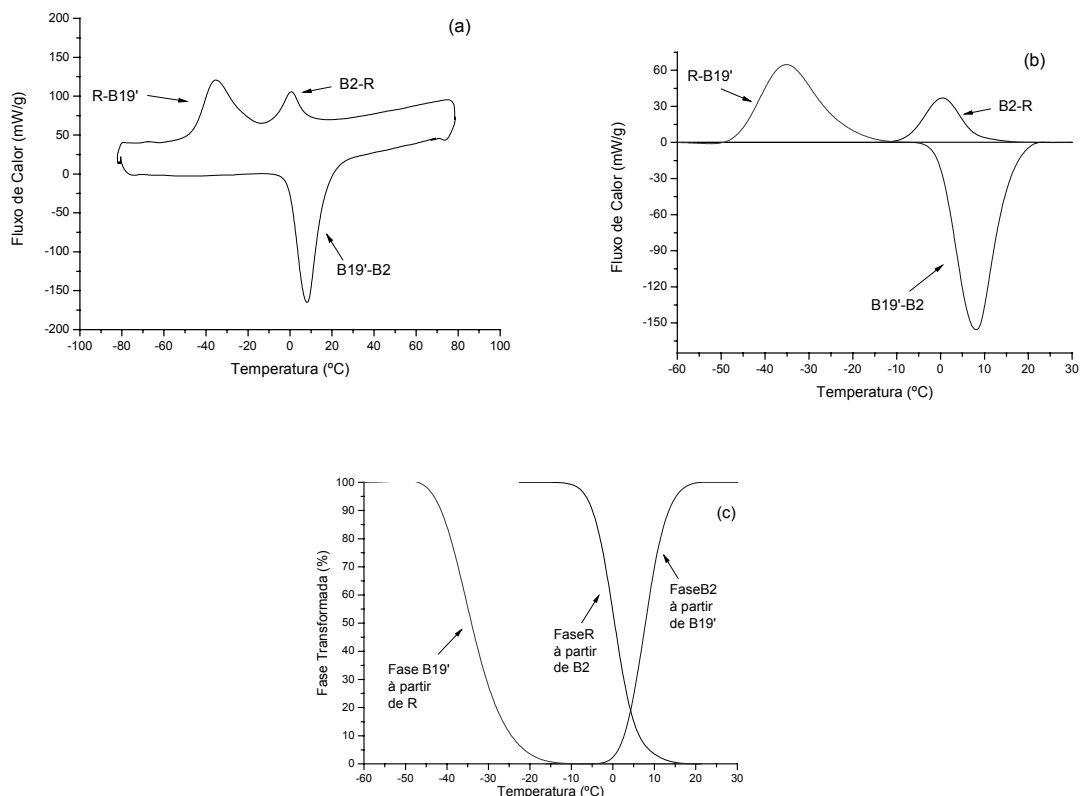
**Figura 1** – Amostra CR: (a) dados fornecidos pela análise de DSC, (b) normalização da linha base e deconvolução de picos sobrepostos e (c) curvas-S de transformação.



**Figura 2** – Amostra tratada a 350°C: (a) dados fornecidos pela análise de DSC, (b) normalização da linha base e deconvolução de picos sobrepostos e (c) curvas-S de transformação.



**Figura 3** – Amostra tratada a 450°C: (a) dados fornecidos pela análise de DSC, (b) normalização da linha base e deconvolução de picos sobrepostos e (c) curvas-S de transformação.



**Figura 4** – Amostra tratada a 550°C: (a) dados fornecidos pela análise de DSC, (b) normalização da linha base e deconvolução de picos sobrepostos e (c) curvas-S de transformação.

A Tabela 1 apresenta as temperaturas para 1 e 99% da área entre as curvas e a linha base, ou seja, as temperaturas de início e fim de cada transformação de fase, sendo estas a B2 (cúbica - austenita), R (trigonal com distorção romboédrica - fase-R) e B19' (monoclínica - martensita). Os índices “i” e “f” são referentes a “início” e “fim”, respectivamente, e o símbolo “-” assinala uma transformação não nítida e sem apresentação de valores.

Além disso, na Tabela 1 são apresentadas as energias entálpicas das transformações das fases ( $\Delta H$ ), sendo exotérmicas para o resfriamento e endotérmicas para o aquecimento.

**Tabela 1** - Temperaturas das transformações de fases a 1 e 99% para amostras CR e com tratamentos térmicos por 30 min com resfriamento rápido em água.

	Resfriamento						Aquecimento					
	B2 → R			R → B19'			B19' → R			R → B2		
	R <sub>i</sub> (°C)	R <sub>f</sub> (°C)	$\Delta H$ (J/g)	B19' <sub>i</sub> (°C)	B19' <sub>f</sub> (°C)	$\Delta H$ (J/g)	R <sub>i</sub> (°C)	R <sub>f</sub> (°C)	$\Delta H$ (J/g)	B2 <sub>i</sub> (°C)	B2 <sub>f</sub> (°C)	$\Delta H$ (J/g)
CR	+19	-12	1,8	-	-	-	-23	+4	5,2	-12	+18	2,1
350	+44	+1	4,2	-	-	-	-3	+13	1,9	-1	+40	4,0
450	+36	+23	3,9	-33	-74	5,2	+5	+37	9,7	+28	+39	3,3
550	+14	-9	3,1	-16	-45	8,2	-	-	-	-1	+18	12,9

## 4 DISCUSSÃO

Para a amostra CR, a Figura 1a apresenta uma transformação não nítida da fase R para a fase B19' durante o resfriamento, porém a transformação B19'→R torna-se visível a uma temperatura menor que 0°C e, em seguida, surge o pico da transformação R→B2 sobreposto ao pico anterior.

Na Figura 1b, somente os picos evidentes são normalizados com uma linha base. Os picos sobrepostos foram deconvoluídos, sendo possível a análise das temperaturas de transformação destes. Em seguida, na Figura 1c, as curvas-S foram geradas à partir da análise anterior, considerando o percentual de transformação ao longo da faixa de temperatura de cada fase.

A Figura 2 apresenta a amostra que foi tratada a 350°C por 30 minutos. De forma similar à Figura 1, não há uma transformação R→B19' nítida, mas é observado que as temperaturas de transformação das fases aumentam em torno de 20°C. Pode-se observar, também, que a transformação da fase-R permanece na mesma faixa de temperatura tanto no aquecimento quanto no resfriamento, o que está de acordo com o comportamento desta fase [11]. Em outros termos, não há uma histerese significativa para esta transformação.

Na Figura 2c, durante o aquecimento, as curvas-S sugerem que tanto a fase-R, que nucleia à partir da fase B19', quanto a fase B2, que pode nuclear à partir da fase-R ou diretamente da fase B19', têm início de transformação a uma mesma temperatura. Porém, a declividade da curva-S de formação da fase-R é maior e, no intervalo entre as temperaturas de 0 a 15°C, as duas fases coexistem.

Na base da curva-S de transformação da fase B2 (Figura 2c), a curvatura que dá início à formação desta fase é diferente da curvatura final, podendo ser justificada pela presença da transformação B19'→R que ocorre na mesma faixa de temperatura.

Na Figura 3, a amostra tratada a 450°C por 30 minutos, seguido de resfriamento rápido em água, apresenta um pico nítido da transformação R→B19'. Para as transformações B19'→R e R→B2 no aquecimento e B2→R no resfriamento, as temperaturas são próximas daquelas observadas na amostra tratada a 350°C, porém a energia por unidade de massa na transformação B19'→R é significativamente maior nesta amostra tratada a 450°C. Com isso, o aspecto das curvas-S de transformação é alterado (Figura 3c), passando a uma transformação de duas fases coexistentes para o fim da transformação B19'→R, e não mais no início da mesma como apresentado pela Figura 2c.

O aumento da temperatura do tratamento térmico auxilia no alívio de tensões e permite tornar nítida a transformação B19'-R pela técnica de DSC. A curva-S (Figura 3c) desta transformação apresenta uma declividade menor do que as curvas das outras e também sugere influenciar na declividade da curva-S da transformação B19'-R, além de modificar as temperaturas de início e fim de transformação de todas as fases da liga quando comparadas com a amostra CR.

No tratamento térmico a 550°C por 30 minutos, seguido de resfriamento rápido em água (Figura 4), aparece um único pico de transformação no aquecimento. Este pico foi chamado de transformação B19'→B2, porém, pode-se supor que as transformações B19'→R e R→B2 estejam completamente sobrepostas [11-12], o que sugere o aumento da energia entálpica na transformação.

Por outro lado, observa-se a presença de uma pequena histerese em relação à transformação B2→R, que também é indicada pelas curvas-S (Figura 4c) com o aumento do intervalo de temperaturas para um percentual de transformação a 50%.

Ao se comparar as Figuras 3c e 4c, há um aumento das temperaturas de início e fim da transformação R→B19' e uma redução destas na transformação B2→R.

Uma outra observação pode ser feita na Tabela 1. A soma das energias entálpicas exotérmicas envolvidas nas transformações que ocorre no resfriamento, tendem a se aproximar da energia entálpica endotérmica do aquecimento para o tratamento térmico a 550°C, em relação aos demais.

## 5 CONCLUSÃO

Para a liga Ni-Ti em estudo, os tratamentos térmicos realizados foram efetivos para o alívio de tensões e análise das fases envolvidas nos ciclos térmicos da técnica de DSC.

As temperaturas de transformação são alteradas com os tratamentos térmicos e indicam a tendência de uma transformação por uma única etapa no resfriamento (B2→B19') e no aquecimento (B19'→B2).

O procedimento de deconvolução apresentou-se eficiente na separação de picos sobrepostos e auxiliou na identificação das temperaturas de transformação das fases.

As curvas-S de transformação sugeridas neste trabalho, facilitam a observação das transformações de fases, mas ainda podem ser trabalhadas para fornecer informações referentes às taxas de transformação, volume de transformação ou fração de energia por intervalo de temperatura, histerese e comportamento cinético de uma ou duas fases correlacionadas.

## AGRADECIMENTOS

C.M.L.S e C.S.C.V agradecem ao CNPq (processo141664/2002-9). A.S.P. e F.M.B.F. agradecem à FCT/MCTES pelo fundo plurianual do CENIMAT.

## REFERÊNCIAS

- 1 WASILEWSKI, R.J., BUTLER, S.R., HANLON, J.E., WORDEN, D. Homogeneity Range and Martensitic Transformation in TiNi, Metallurgical Transaction, v. 2, p. 229, 1971.
- 2 KHACHIN, V.N., PASKAL YU, I., GUNTER, V.E., MONASEVICH, A.A., SIVOKHA, V.P. , Fizika Metallov i Metallovedenie, v. 46, p. 511-520, 1978.
- 3 LIU, Y., CHEN, X., McCORMICK, P.G. Effect of Low Temperature Ageing on the Transformation Behaviour of Near-equiatomic NiTi, Journal of Material Science, v. 32, p. 5979-5984, 1997.
- 4 SOMSEN, Ch., ZÄHRES, H., KÄSTNER, J., WASSERMANN, E.F., KAKESHITA, T., SABURI, T. Influence of Thermal Annealing on the Martensitic Transitions in Ni-Ti Shape Memory Alloys, Material Science and Engineering A, v. 273-275, p. 310-314, 1999.
- 5 MILLER, D.A., LAGOUDAS, D.C. Influence of Cold Work and Heat Treatment on the Shape Memory Effect and Plastic Strain Development of NiTi, Material Science and Engineering A, v. 308, p. 161-175, 2001.
- 6 PAULA, A.S., CANEJO, J.P.H.G., MARTINS, R.M.S., BRAZ FERNANDES, F.M. Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperature Ranges of a Ni-Ti Shape Memory Alloy, Material Science and Engineering A, v. 378, p. 92-98, 2004.

- 7 CANEJO, J.P.H.G. Tratamento Térmico de Ligas com Memória de Forma Visando a Obtenção de Diferentes Gamas de Temperaturas de Transformação, M.Sc. Thesis, FCT/UNL, Lisbon – Portugal, 2005.
- 8 OTSUKA, K., REN, X., Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50: 511–678 (2005).
- 9 OTSUKA, K., WAYMAN, C.M., *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 40-44 (1998).
- 10 MIYAZAKI, S., OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys – I. Self-Accommodation, *Acta Metallurgica*, v. 37, p. 1873-1884, 1989.
- 11 PAULA, A.S. Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti: Caracterização Estrutural e Optimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma, PhD Thesis, FCT/UNL, Lisbon – Portugal, 2006.
- 12 SANTOS, C.M.L. Ligas Ni-Ti ricas em Ni: Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma, PhD Thesis, IME, Rio de Janeiro – Brazil, 2006.