

EFEITO DE TRAÇÃO PRELIMINAR ASSOCIADO A TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE UM FIO DE NITI SUPERELÁSTICO*

Pedro Damas Resende¹
Leandro de Arruda Santos²
Vicente Tadeu Lopes Buono³

Resumo

As propriedades físicas e mecânicas de ligas NiTi são fortemente influenciadas pelo seu histórico termomecânico. Este trabalho visa avaliar a influência de uma deformação preliminar (chegando ao escorregamento da martensita) aliada ao recozimento de uma liga NiTi sobre suas propriedades através de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória), ensaios de tração até a ruptura e difração de raios X (DRX). Observou-se um aumento da histerese térmica como resultados dos tratamentos, e as transformações martensíticas passaram a ocorrer com formação de fase intermediária (fase R) para os grupos recozidos. Os valores de tensões de início e fim de patamar do grupo tratado diminuíram em relação ao grupo do material como recebido.

Palavras-chave: NiTi, DSC; Difração de raios X; Precipitados Ti₃Ni₄.

PRELIMINARY STRESS APPLICATION EFFECTS ASSOCIATED WITH HEAT TREATMENT ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A SUPERELASTIC NITI WIRE

Abstract

The physical and mechanical properties of NiTi alloys are strongly influenced by their thermomechanical history. This work aims to evaluate the effect of a preliminary deformation (until the martensitic plastic regime) combined with annealing on the properties of a NiTi alloy by DSC (Differential Scanning Calorimeter), tensile tests until the rupture and X-ray diffraction (XRD). It was observed an increase in terms of thermal hysteresis as a consequence of the treatments, and the martensitic transformation that initially occurred in a single step, started to have an intermediary step associated to the R-phase formation in the heat-treated groups. The stress related to the start of transformation lowered with the treatments.

Keywords: NiTi, DSC; X-ray diffraction; Ti₃Ni₄ precipitates.

¹ Graduando do curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro de Materiais, doutor, Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³ Físico, doutor, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas do sistema níquel-titânio de composição aproximadamente equiatômica possuem as mais diversas aplicações, desde a utilização em elementos de estabilização estrutural em construção civil até na área da saúde, como em odontologia e medicina [1-3]. As características físicas, químicas e mecânicas do NiTi são os diferenciais que justificam seu uso bem sucedido nestas áreas.

A liga NiTi pode recuperar grandes deformações, que em outros materiais, como por exemplo o aço, estariam associadas à deformação plástica. Este comportamento pode ser explicado por uma transformação martensítica de natureza termoelástica ocorrida no material. A fase austenítica (B2) de alta temperatura se transforma em martensita (B19') durante o resfriamento, caracterizando a transformação martensítica direta (TM). A mudança de fases é reversível, e ocorre em caminho inverso à TM, sendo chamada de transformação reversa (TR). Acima de uma temperatura A_f o material é completamente austenítico. Com o resfriamento, atinge-se uma temperatura denominada M_s em que se inicia a TM até que M_f é atingida, e marca o fim da TM, estando o material completamente martensítico. O aquecimento do material desencadeia a TR de maneira análoga, com suas temperaturas críticas associadas A_s e A_f . Há uma histerese térmica associada a esse fenômeno, o que significa que as temperaturas de início e final da transformação, direta ou reversa, não são coincidentes. Dependendo do histórico termomecânico da liga, pode ser que a TM ocorra com a formação da fase intermediária, fase R, antes de formar martensita B19' [1].

A transformação martensítica também pode ocorrer em condições isotérmicas pela aplicação de tensão, tendo como único pré-requisito que a deformação ocorra acima de A_f e abaixo de uma temperatura crítica M_d , que é a temperatura máxima em que a tensão desencadeia a transformação martensítica no NiTi [1]. Nesse caso, ocorre a martensita induzida por tensão (MIT) e a transformação reversa ocorre com a retirada da carga, dando origem à superelasticidade (SE). Para uma temperatura de deformação abaixo de M_f ocorre o efeito memória de forma (EMF). No EMF a retirada não implica em recuperação da forma, sendo necessário um aquecimento acima de A_f para a recuperação da deformação.

As temperaturas de transformação de fase da liga estão diretamente relacionadas com a sua composição e uma pequena mudança na proporção atômica do material acarreta em grandes mudanças nas temperaturas de transformação. O controle preciso da composição é difícil, o que faz com que os tratamentos termomecânicos sejam a melhor opção para programar as temperaturas de transformação do material [1]. O recozimento do NiTi favorece a precipitação de compostos ricos em Ni, conforme pode ser visualizado no diagrama TTT mostrado na Figura 1 para uma liga com 52%at. Ni. O tratamento da liga em temperaturas abaixo de 600°C favorece a formação da fase Ti_3Ni_4 , metaestável em relação à fase de equilíbrio $TiNi_3$, provocando mudanças nas temperaturas de transformação da liga e também diminuição na tensão mínima para indução de martensita, devido à redução do teor de Ni na matriz [2].

A deformação também se apresenta como alternativa para estabilização da martensita induzida durante as etapas do tratamento, fazendo com que ocorra um rebaixamento do patamar da curva tensão-deformação [4].

Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos nas temperaturas de transformação de fase e nas propriedades mecânicas de fios superelásticos de NiTi

tracionados até o início da deformação plástica da martensita e posteriormente submetidos a recozimento à temperatura 500°C.

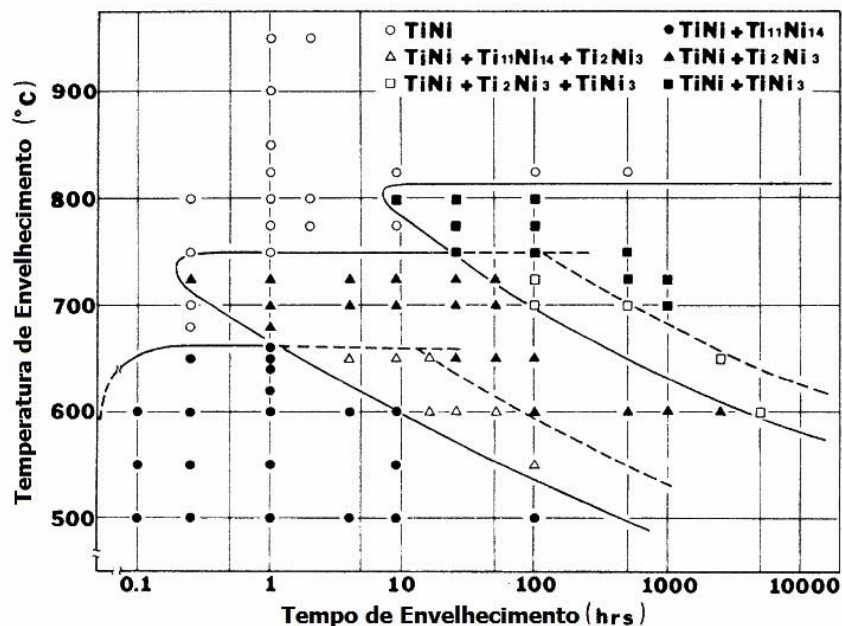


Figura 1 - Diagrama TTT para liga NiTi 52%at. de Ni [2]

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Quatro grupos de sete fios de NiTi superelásticos em temperatura ambiente foram divididos em condições de tratamento listadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos realizados para cada grupo ensaiado

Grupo	Tração até 10%	Recozimento a 500°C
1	Não	Não
2	Sim	Não
3	Não	Sim
4	Sim	Sim

A determinação das temperaturas de transformação em amostras de aproximadamente 20mg foi feita por calorimetria diferencial exploratória (DSC 60, Shimadzu, Japão), com amplitude térmica de análise de -80°C a 80°C e taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

Para os grupos que passaram por recozimento foi utilizado forno tubular com atmosfera controlada de argônio. As amostras foram submetidas a um patamar de 500°C por 1h e depois temperadas em água à temperatura ambiente.

A tração inicial até 10% e os ensaios de tração até a ruptura foram realizados em máquina universal de ensaios Instron 5582 com taxa de deformação de $1,0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, à temperatura ambiente. Os fios utilizados tinham 90 mm de comprimento útil e 1 mm de diâmetro. Foi utilizado extensômetro tanto para a tração preliminar quanto para os ensaios até a ruptura.

A identificação das fases presentes em cada grupo foi feita por difração de raios X em equipamento PANalytical PW1710 com radiação Cu K α ($\lambda=0,15418 \text{ nm}$). A faixa de varredura utilizada foi $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com passo de $0,02^\circ/\text{s}$.

Todos os testes de DSC e ensaios de tração foram feitos em triplicata e os valores finais apresentados são a média dos valores de cada repetição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DSC

Para as amostras dos grupos 1 e 2, as curvas de DSC obtidas apresentam picos relativos às transformações muito largos e de formato variável, provocando um desvio muito grande para a média e ocasionalmente impossibilitando a determinação das temperaturas pelo método de interseção das tangentes. Sendo assim, o parâmetro utilizado para a avaliação das mudanças provocadas por cada tipo de procedimento foi a temperatura de pico para cada transformação. A temperatura A_f das amostras do grupo 1 pôde ser determinada, $A_f = 5,00^\circ\text{C}$, e mostra que o fio é, realmente, superelástico em temperatura ambiente, estando assim de acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante. As temperaturas de pico referentes à TM, TR e transformação $B2 \leftrightarrow$ fase R, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Temperaturas de picos relacionados às transformações de fase ($^\circ\text{C}$)

GRUPO	TR	B2 \leftrightarrow R	TM
1	-4,26	-	-9,59
2	-4,72	-	-5,64
3	23,91	14,38	-34,31
4	35,70	25,16	-27,29

Nota-se uma ligeira variação nas temperaturas de transformação entre o grupo 1 e o grupo 2, indicando que a deformação prévia tem pouca influência nas mesmas. Já nos grupos 3 e 4, houve um aumento significativo na histerese térmica em comparação com os grupos 1 e 2. Observa-se, de forma geral, um aumento nas temperaturas de TR e uma diminuição nas temperaturas de TM. O aumento nas temperaturas de TR está relacionado com o aumento da presença de Ti_3Ni_4 , uma vez que este processo contribui para a diminuição do teor de Ni da matriz, resultando em um aumento generalizado das temperaturas de transformação [1]. Porém, é observado uma diminuição nas temperaturas de TM para os grupos 3 e 4 o que se opõe ao anteriormente exposto. Essa diminuição pode ser explicada pelo tratamento de recozimento ao qual esses grupos foram submetidos. A subestrutura de deslocamentos oriunda do processo de trefilação auxilia a TM, possibilitando que a mesma ocorra em temperaturas maiores. Durante o recozimento a microestrutura é recuperada, diminuindo-se a densidade de deslocamentos e, conseqüentemente, dificultando a TM [2], que irá necessitar de um maior ΔT (menor temperatura de pico) para ocorrer. Além disso, a TM deixou de ocorrer em etapa única e passou a ter como intermediária a fase R, devido à precipitação de composto Ti_3Ni_4 que auxilia este fenômeno [1].

3.2 Difração de raios X

O difratograma obtido para o grupo 1 mostra que a fase B2 está presente em maior quantidade, pois apresenta picos com maior intensidade. Há também picos relacionados à martensita $B19'$, Ti_3Ni_4 e TiO_2 presente na superfície do fio. Entre o

grupo 1 e o grupo 2, pode-se observar a mesma intensidade relativa entre os picos, porém com uma queda na intensidade absoluta devido à introdução de defeitos no material ao se tracionar as amostras do grupo 2, como mostrado na Figura 2.

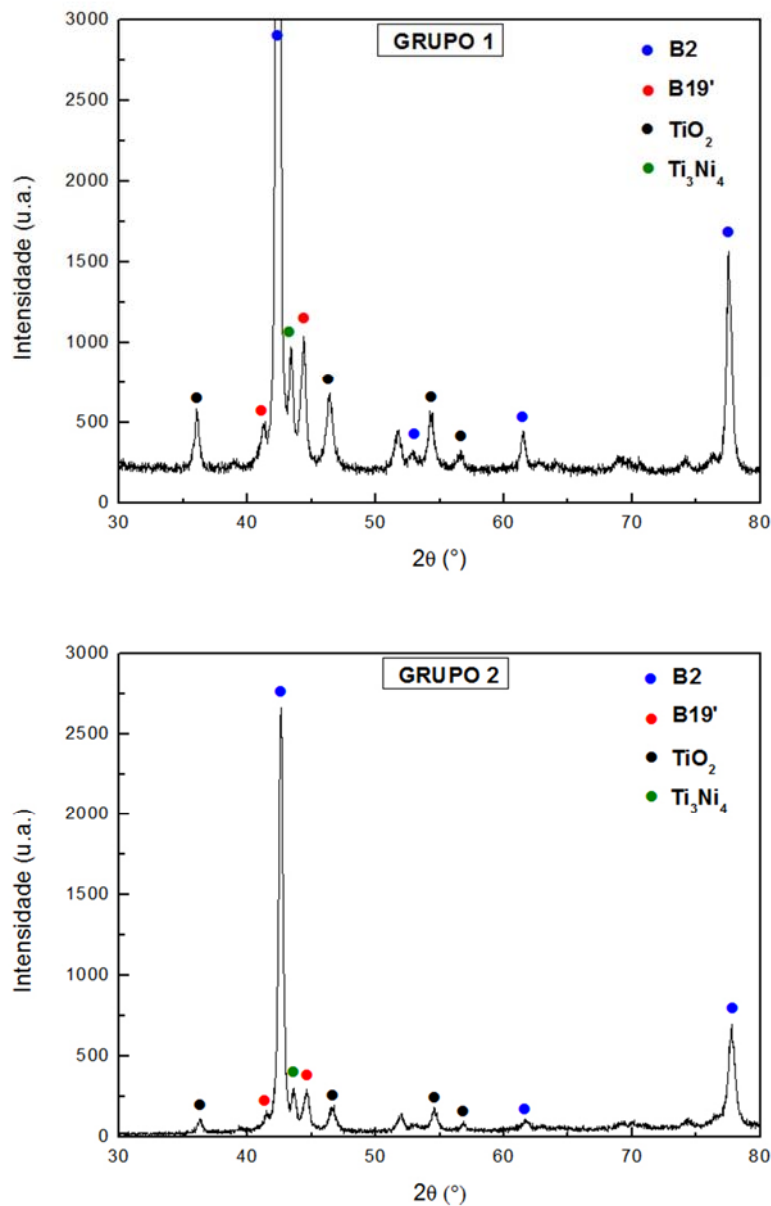


Figura 2 – Difratograma de raios X para as amostras dos grupos 1 e 2.

Para o grupo 3 as mesmas fases são observadas em relação aos grupos 1 e 2, porém a intensidade relativa dos picos referentes ao Ti_3Ni_4 aumenta ligeiramente, devido ao processo de recozimento que possibilita a precipitação de mais Ti_3Ni_4 . Essa quantidade mostrou-se ainda maior para o fio que foi tracionado antes de passar por recozimento (grupo 4). Além disso, para o grupo 4, é notável a presença de grande quantidade de fase R na temperatura de análise. Fato que vem ao encontro das temperaturas de transformação de fase obtidas por DSC (Tabela 2).

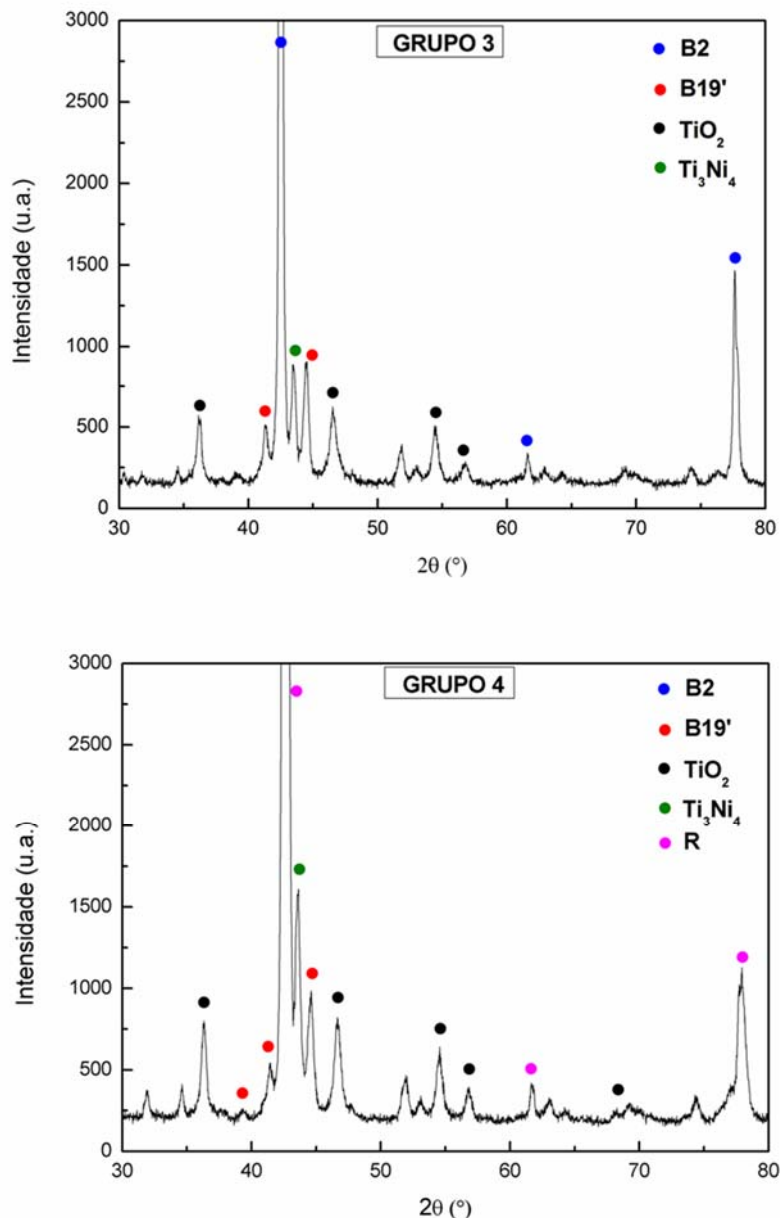


Figura 3 – Difratomogramas de raios X para as amostras dos grupos 3 e 4.

3.3 Ensaios de Tração

A análise das curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ), mostrada na Figura 4, indica que houve uma diminuição na tensão de início de patamar (σ_P) assim como na tensão de fim do patamar (σ_{FP}) com a progressão dos tratamentos. O alongamento total se manteve constante entre os grupos 1 e 2, aumentou para uma deformação acima de 25% no grupo 3 e caiu para uma deformação da ordem de 10% no grupo 4. É observada uma diminuição dos valores de patamar, tanto em termos de tensão quanto de deformação. Isso é explicado pela estabilização de uma maior quantidade de martensita, uma vez que o patamar de reorientação da martensita maclada é menor que o patamar associado à transformação martensítica induzida por tensão observada na liga superelástica.

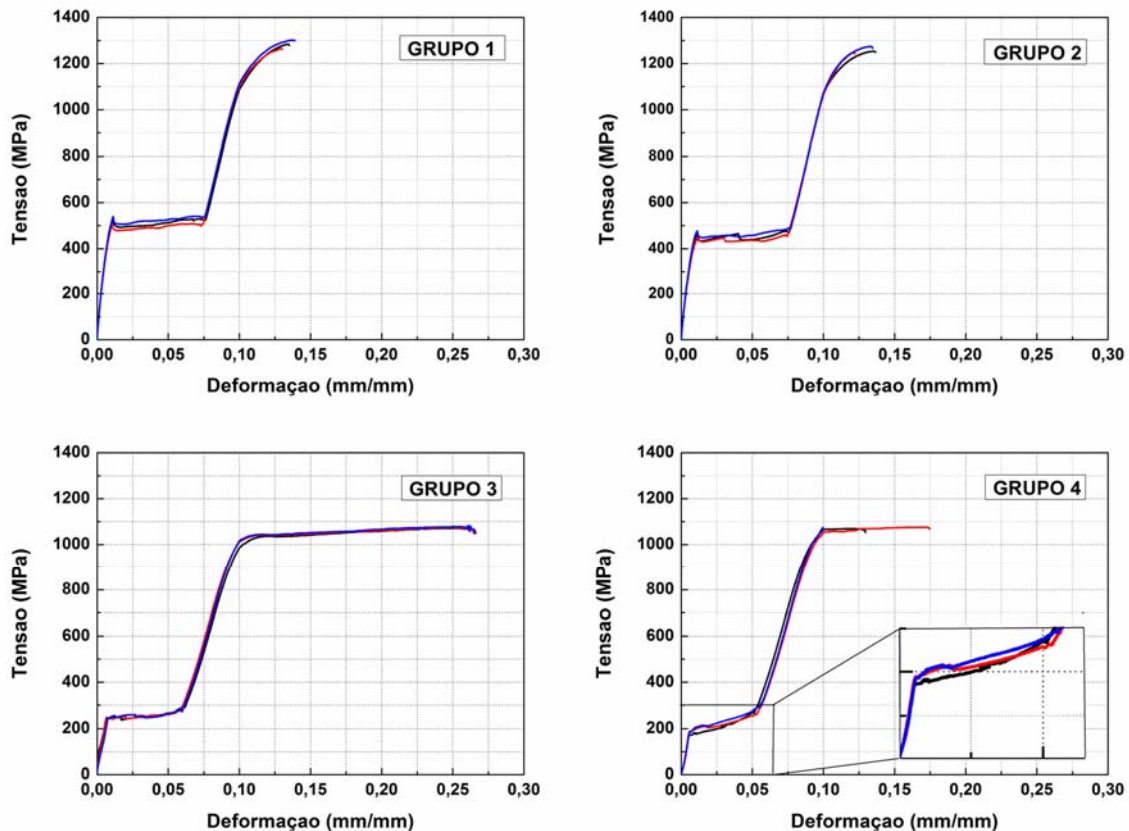


Figura 4 – Curvas tensão(σ) versus deformação(ϵ) para os quatro grupos ensaiados

A presença de fase R no grupo 4 também pode ser observada através do ensaio de tração. Primeiramente, observa-se um desvio da linearidade no primeiro regime elástico da curva (porção ampliada), associado à reorientação da fase R presente. Observa-se também pronunciada inclinação do patamar para este grupo em comparação aos demais. Isso pode ser explicado pelo fato de este patamar ser resultado tanto da transformação da fase R em martensita induzida por tensão, quanto pela reorientação da martensita já existente. Estes dois fenômenos ocorrem em tensões distintas, resultando em um patamar mais inclinado.

O grupo 3 apresentou aumento em termos de alongamento no regime plástico em comparação aos grupos 1 e 2. Isso ocorreu devido ao tratamento de recozimento, que recuperou defeitos e diminuiu o encruamento presente nos fios não tratados. O grupo 4 voltou a apresentar menor alongamento no regime plástico justamente pela introdução de defeitos (encruamento) oriunda da pré-deformação. Uma outra consequência importante do tratamento de recozimento é a diminuição da tensão necessária para promover deformação plástica. É sempre bem vinda uma condição que permita aumentar este limite, fazendo-se interessante a pré-deformação realizada no grupo 4. Em trabalhos subsequentes, sugere-se uma ciclagem mecânica posterior ao recozimento com o intuito de aumentar ainda mais o limite plástico dessas ligas.

Na tabela 3 traz o efeito dos tratamentos sobre as tensões de início e fim de patamar. De forma geral a diminuição das tensões de patamar é benéfica para aplicações em que se desejam grandes deformações em menores níveis de tensão. Além disso, existem resultados [5] que associam a presença de martensita estável à uma maior vida em fadiga. Em outras palavras, através dos tratamentos realizados nesse trabalho obteve-se alterações microestruturais que aperfeiçoam o comportamento mecânico de ligas NiTi inicialmente superelásticas.

Tabela 3 –Tensões de início e fim de patamar de transformação

GRUPO	σ_P (MPa)	σ_{FP} (MPa)
1	499,95	525,05
2	442,11	469,03
3	241,30	280,95
4	181,05	273,30

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudou-se os efeitos da deformação prévia, recozimento e a combinação destes dois sobre as propriedades físicas e mecânicas de fios de NiTi superelásticos. Através de resultados de DSC, DRX e ensaios de tração, concluiu-se o seguinte:

- O processo de recozimento resultou no aumento da histerese térmica da liga, como consequência da precipitação de segunda fase e recuperação da subestrutura de deslocações oriunda do processo de trefilação.
- O recozimento também possibilitou a TM em duas etapas e a estabilização de fase R, sendo estes resultados confirmados pela DRX.
- Os ensaios de tração mostraram uma diminuição da tensão de patamar em função do recozimento e pré-deformação, algo que pode ser positivo para a vida em fadiga desta liga.
- Entretanto o recozimento diminuiu a tensão necessária ao escorregamento, sugerindo-se para trabalhos futuros um maior esforço no sentido de endurecer este material através de ciclos de deformação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES/PROEX, FAPEMIG e à PRPq/UFMG pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*. 2005;50:511-678.
- 2 Otsuka K, Wayman CM. *Shape Memory Materials*. United Kingdom: Cambridge University Press. 1998.
- 3 Khodaverdian A, Ghorbani-Tanha AK, Rahimian, M. An innovative base isolation system with Ni–Ti alloy and its application in seismic vibration control of Izadkhasht Bridge. *Journal of Intelligent Material System and Structures*. 2012;23(8):897 – 908.
- 4 Costa IMO, Resende, PD, Figueiredo AMG, Bahia MGA, Bueno VTL. Efeito de tratamentos térmicos nas propriedades físicas e mecânicas de um fio de NiTi superelástico. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. *Anais do 69º Congresso Anual da ABM - Internacional; 2014; São Paulo, Brasil*. São Paulo: ABM; 2014. p. 1895-1904. [acesso em 14 de março de 2015]. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/anais>.
- 5 Figueiredo AM, Modenesi P, Bueno, V. Low-cycle fatigue of superelastic NiTi wires. *International Journal of Fatigue*. 2008;31:751-758.