

# ESTUDO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGAS NiTi EQUIATÔMICA E Ni<sub>58,5%at.</sub>-Ti<sub>41,5%at.</sub> SOLUBILIZADAS\*

Danilo Abílio Corrêa Gonçalves<sup>1</sup>

Juliana Diniz e Castro<sup>2</sup>

Andrey de Moraes Barcelos Casanova<sup>3</sup>

Rodolfo da Silva Teixeira<sup>4</sup>

Thiago Henrique Fernandes Dias Ferrão<sup>5</sup>

Naiara Vieira Le Sénéchal<sup>6</sup>

Rebeca Vieira de Oliveira<sup>7</sup>

Patricia Freitas Rodrigues<sup>8</sup>

Andersan dos Santos Paula<sup>9</sup>

## Resumo

Este trabalho avaliou a efetividade do tratamento térmico de solubilização de uma liga de NiTi com 58,5%at. Ni comparado a uma liga de composição equiatômica, elaboradas por *vacuum arc remelting* (VAR). A solubilização foi realizada à 950 °C, em forno de atmosfera não controlada, com tempo de encharque de 2 h, seguido de resfriamento rápido em água à temperatura ambiente. Foram analisadas imagens de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura, após preparação metalográfica, das amostras fundidas e solubilizadas, bem como, quantificação da segunda fase pela análise de micrografias ópticas. As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo ensaio de dureza por microindentação Vickers. O tratamento térmico imposto resultou em alterações morfológicas na liga equiatômica e não foi possível verificar a dissolução completa dos precipitados da liga com elevado teor de Ni. Foi observado a diminuição da dureza com a solubilização do NiTi equiatômico, e aumento na liga Ni<sub>58,5%at.</sub>-Ti<sub>41,5%at.</sub>. Logo, para se obter uma solubilização ótima das ligas, se faz necessário um tempo de encharque maior.

**Palavras-chave:** ligas de NiTi com elevado teor de Ni; Solubilização; Ligas com memória de forma.

## A STUDY ON THE MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND MECHANICAL PROPERTIES AT NiTi EQUIATOMIC AND Ni<sub>58,5at.%</sub>-Ti<sub>41,5at.%</sub> ALLOYS SOLUTIONED

### Abstract

This paper evaluated the effectiveness of the solution thermal treatment on NiTi alloy with 58.5at.% Ni compared to equiatomic composition alloy, obtained by vacuum arc remelting (VAR). The solution was carried out at 950 °C on uncontrolled atmosphere furnace with 2 h soaking time, followed by rapid cooling in water at room temperature. Optical microscopy and scanning electron microscopy images were analyzed after metallographic preparation of the cast and solutioned samples, as well as quantification of the second phase by optical micrographs analysis. The mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness test. The thermal treatment imposed resulted in morphological alterations at equiatomic alloy and it was not possible to verify the complete dissolution of the precipitates at alloy with high Ni content. It was observed decrease of hardness with the solution at NiTi equiatomic and increase at Ni<sub>58,5at.%</sub>-Ti<sub>41,5at.%</sub> alloy. Thus, to obtain an optimal solution of the alloys, a greater soak time is required.

**Keywords:** NiTi high content Ni alloys; Solution; Shape memory alloys.

- <sup>1</sup> Eng. Mecânico, M.Sc., doutorando em Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), Seção de Engenharia de Materiais (SE-8), Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ- Brasil.
- <sup>2</sup> Eng. Civil, mestranda em Ciência dos Materiais, bolsista CNPq, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>3</sup> Tecnólogo em Processos Metalúrgicos, M.Sc., doutorando em Ciência dos Materiais, bolsista CAPES, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>4</sup> Eng. Metalurgista, M.Sc., doutorando em Ciência dos Materiais, bolsista CAPES, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>5</sup> Eng. Mecânico, M.Sc., doutorando em Ciência dos Materiais, bolsista CAPES, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>6</sup> Eng. Mecânica, M.Sc., doutoranda em Ciência dos Materiais, bolsista CAPES, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>7</sup> Eng. Produção, M.Sc., doutoranda em Ciência dos Materiais, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>8</sup> Bacharel em Química Industrial, M.Sc., D.Sc., Pós-doutoranda do PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
- <sup>9</sup> Eng. Metalurgista, M.Sc., D.Sc., Professora Associada, PPGCM/SE-8/IME, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Ligas de NiTi com memória de forma têm sido largamente usadas devido às suas propriedades estruturais e físicas. Esse tipo de liga quando apresenta composição mais próxima à equiatômica tem aplicações na medicina e odontologia para fabricação de *stents*, filtros vasculares e fios ortodônticos. Isso se deve à moderada temperatura para transformação de fase e grande capacidade de recuperação de forma que garante a superelasticidade. Também são empregados na engenharia como acoplamentos e atuadores. As ligas de NiTi com elevado teor de Ni (53 a 57%at. Ni) apresentam boa resistência à corrosão, à tração, ao desgaste e dureza, podendo ser usadas em ferramentas de perfuração para exploração de petróleo, componentes de veículos aeroespaciais e automotivos [1].

Pela fração do diagrama de equilíbrio da liga NiTi (Figura 1), uma liga equiatômica pode ser aquecida até aproximadamente 1600 K (1327 °C) e ainda permanecer no campo monofásico.

Considerando uma liga exatamente equiatômica, no processo de solidificação, a fase líquida passa à sólida formando uma matriz homogênea de NiTi. Entretanto, no caso de ligas ligeiramente enriquecidas em níquel, as dendritas formam-se primeiro com um percentual maior de Ni ( $Ni_xTi_y$ ). O líquido remanescente ao ser resfriado forma a matriz respeitando as condições de equilíbrio. O resultado morfológico da solidificação é uma fase dendrítica enriquecida em níquel e uma outra fase referente a matriz NiTi [2-4].

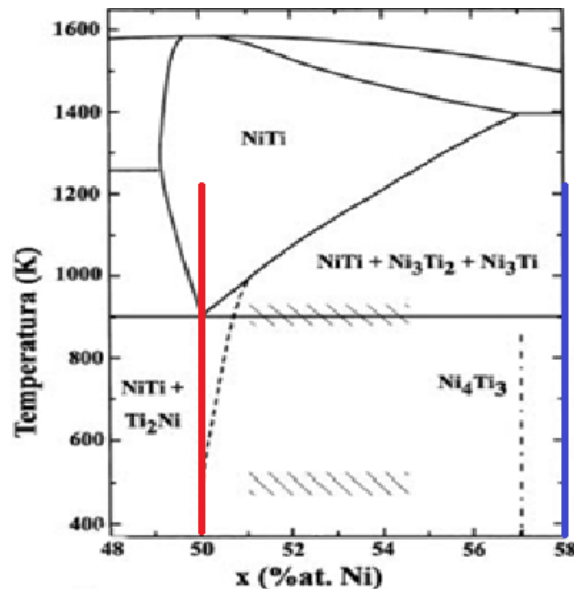
O ponto eutético da liga NiTi é aproximadamente 62%at. Ni a 1110 °C (ou 1383 K). A solidificação de  $Ni_{58,5\%at.}-Ti_{41,5\%at.}$  inicia-se com a formação da matriz em uma região hipoeutetoide ao cruzar a linha *liquidus*, tendo a formação de uma fase sólida coexistindo como a líquida. O líquido remanescente transforma-se em sólido na temperatura do patamar eutético. Dentre os precipitados presentes, existe o  $NiTi_3$ , principal precipitado devido ao envelhecimento,  $Ni_3Ti$ ,  $NiTi_2$ ,  $NiTi + Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$ ,  $NiTi_2$  e  $Ni_2Ti_4O$ . Ainda pelo diagrama de equilíbrio (Figura 1) é possível observar que a liga com elevado teor de Ni mesmo quando aquecida por longo período, não atinge o campo monofásico NiTi em estado sólido [1-3].

Neste trabalho, a liga equiatômica foi usada para o entendimento da máxima dissolução na liga de elevado teor em Ni, que não possui capacidade de se dissolver por completo [1-4]. Sustentado ainda pela literatura, onde Xu (2019) apresenta em seu trabalho que uma liga de NiTi com 60%at. Ni fundida por VAR, não tem a dissolução da fase  $Ni_3Ti$  após solubilização em 980 e 1005 °C por 8 horas observando a coexistência das fases  $Ni_3Ti$ , B2 e  $Ni_4Ti_3$  [5].

Devido ao seu processamento, a presença de impurezas como carbono e oxigênio são observadas e tendem a alterar as características da liga ao formar carbetos e óxidos [4].

O tratamento térmico de solubilização para ligas de NiTi com distintos percentuais de Ni visa obter estrutura austenítica (B2) homogênea estável a temperatura ambiente [4]. O procedimento é guiado pelo diagrama de equilíbrio da liga de NiTi e consiste no aquecimento em dada temperatura para que a liga se localize em um campo monofásico. O tempo de encharque é estabelecido em função da dissolução completa dos precipitados, mas dependendo da composição, por maior que seja o tempo de encharque ainda haverá presença de precipitados. Em seguida, é feito um resfriamento rápido o suficiente para impedir a formação de segunda fase e precipitados que tendem a se formar no resfriamento próximo à condição de equilíbrio, como mostrado na Figura 1 [2-4].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a morfologia e a fração de fases obtidas no tratamento de solubilização realizado a 950 °C durante 2 h em uma liga NiTi equiatômica e outra com 58,5%at. de Ni, em comparação à estrutura obtida por fusão VAR. Entretanto, em ligas NiTi, quando aquecidas acima de 980 °C sem atmosfera inerte de proteção, os óxidos formados têm a capacidade de entrar em estado líquido. Para evitar esta ocorrência, foi escolhida a temperatura de 950 °C para o tratamento térmico [1-3].



**Figura 1.** Parte do diagrama de equilíbrio NiTi. Em destaque, o campo do tratamento de solubilização da liga equiatômica (vermelho) e rica em Ni (azul), adaptado de [6].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram obtidos por fundição em VAR de titânio e níquel de alta pureza, obtendo-se uma liga NiTi equiatômica e outra com 58,5 %at. de Ni. Os lingotes foram seccionados com disco de corte diamantado na cortadora de precisão Struers Minitom. O material foi separado em duas partes: uma foi submetida ao processo de solubilização e outra usada para caracterização da estrutura fundida.

O tratamento térmico de solubilização ocorreu no forno de resistência elétrica Quimis sem atmosfera de proteção, no laboratório de Química do IME, a um patamar de 950 °C e encharque de 2 horas, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente. Na Tabela 1 é apresentada a identificação do conjunto de amostras analisadas.

**Tabela 1.** Identificação das amostras analisadas

Código	Condição
NiTi_VAR	Liga NiTi equiatômica fundida
NiTi_S	Liga NiTi equiatômica fundida e solubilizada
58NiTi_VA R	Liga NiTi com 58,5%at. Ni fundida
58NiTi_S	Liga NiTi com 58,5%at. Ni fundida e solubilizada

A caracterização microestrutural foi realizada através do microscópio óptico Olympus BX53M e a observação da morfologia da segunda fase por microscopia eletrônica de



varredura, MEV Quanta 250 FEG da FEI com detector de elétrons secundários, tensão de aceleração de 20 kV e 10 kV, *spot size* 5 e distância de trabalho de 10 mm. A quantificação de fases foi realizada a partir de micrografias ópticas com auxílio do software ImageJ, em um total de dez imagens de 200 X por condição, a fim de se tomar uma amostragem representativa. O ensaio de dureza por microindentação Vickers foi feito no durômetro Shimadzu HMV-G21DT, na escala HV 0,2 (1,961 N), com tempo de carregamento de 15 s, no laboratório do Instituto Militar de Engenharia acreditado na norma ISO 17025.

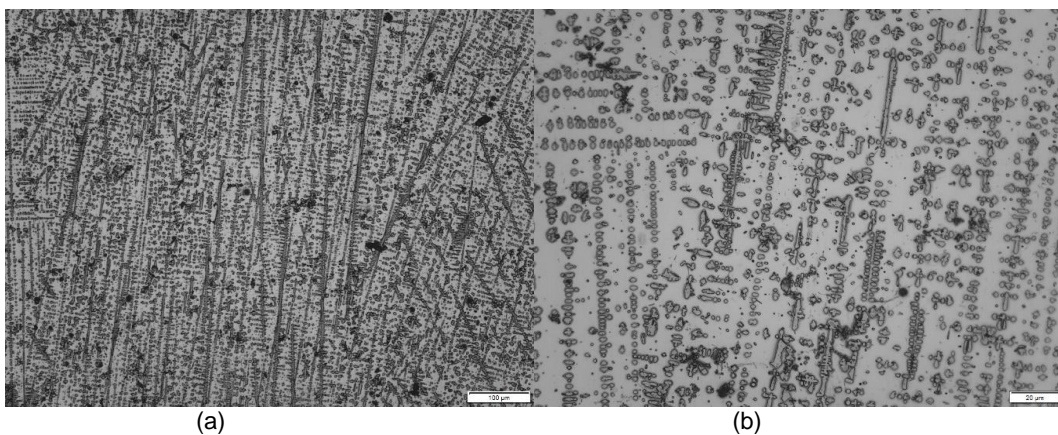
A preparação superficial das amostras foi feita por lixamento, a partir da lixa com granulometria P80 para retirada da camada oxidada no forno até a lixa P4000, seguido do polimento eletrolítico em solução de 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em metanol, tensão de 20 V e tempo de 5 segundos.

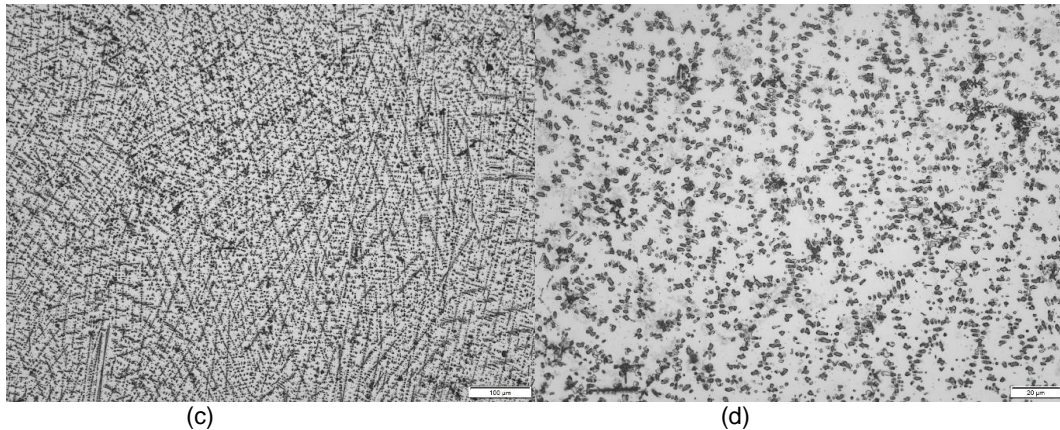
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2 e 3 encontra-se a caracterização por microscopia óptica em diferentes aumentos das amostras de NiTi equiatômica e com 58,5%at. de Ni, na condição fundida (NiTi\_VAR e 58NiTi\_VAR) e solubilizada (NiTi\_S e 58NiTi\_S). A partir das imagens foi possível observar, de maneira geral, que as amostras submetidas à solubilização apresentaram a diminuição da segunda fase (parte escura) e o aumento da matriz austenítica (parte clara).

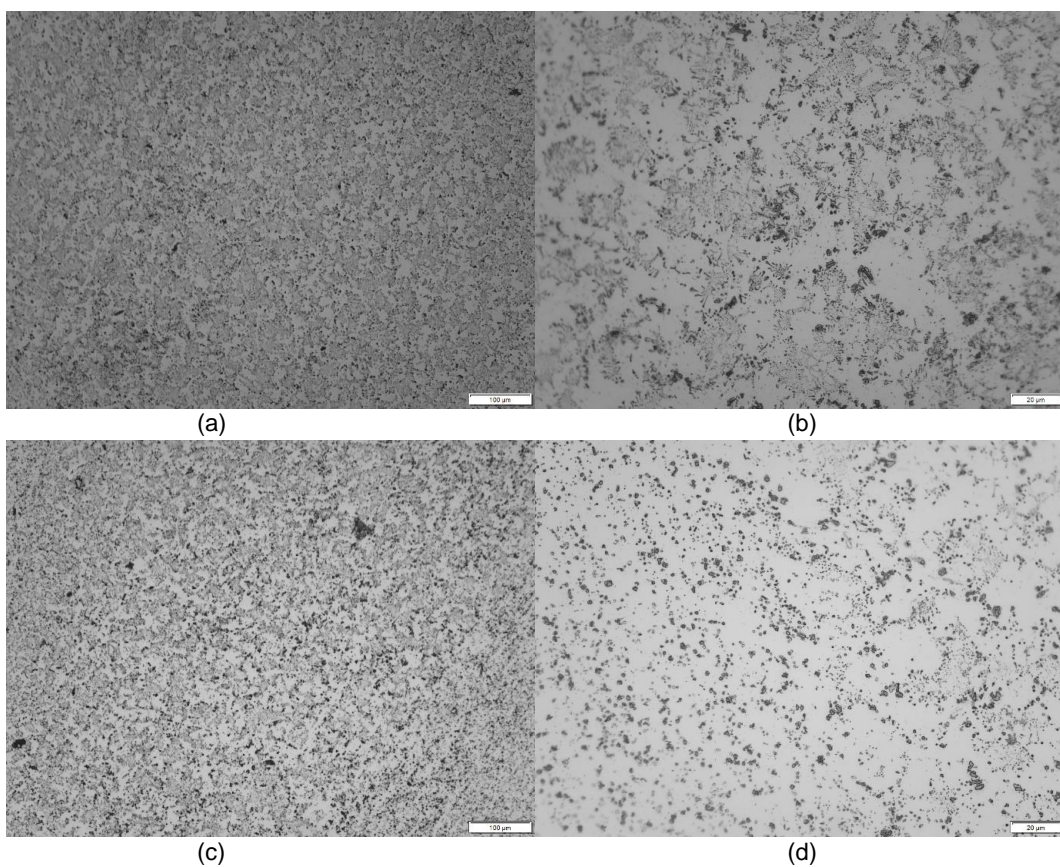
Ao comparar as imagens antes e após a solubilização da amostra equiatômica na Figura 2, percebe-se a diminuição da estrutura dendrítica de solidificação da segunda fase. Para esta liga a expectativa inicial seria a dissolução completa dos precipitados uma vez que, segundo o diagrama de fases, na temperatura de 950 °C é possível alcançar o campo monofásico NiTi. Entretanto, o processo de fundição por VAR é conhecido por não favorecer a agitação da massa fundida, como ocorre no aquecimento por indução. A literatura reporta a utilização da temperatura de 1000 °C com 12 horas de encharque para o tratamento de solubilização de um liga próxima à composição equiatômica (50,5%at. Ni), também fundida por VAR [8].

Jiang (2013) em seu trabalho elaborou uma liga NiTi equiatômica por VAR. Posteriormente, realizou-se o aquecimento, com a amostra selada em tubo de quartzo protegida por Ar, a 800 °C por 8 h, iniciando seu resfriamento em forno a 450 °C por 30 min, seguido resfriamento rápido em água. Tanto a amostra somente fundida, quanto a solubilizada, apresentaram a mesma morfologia dendrítica observada na Figura 2 [7].





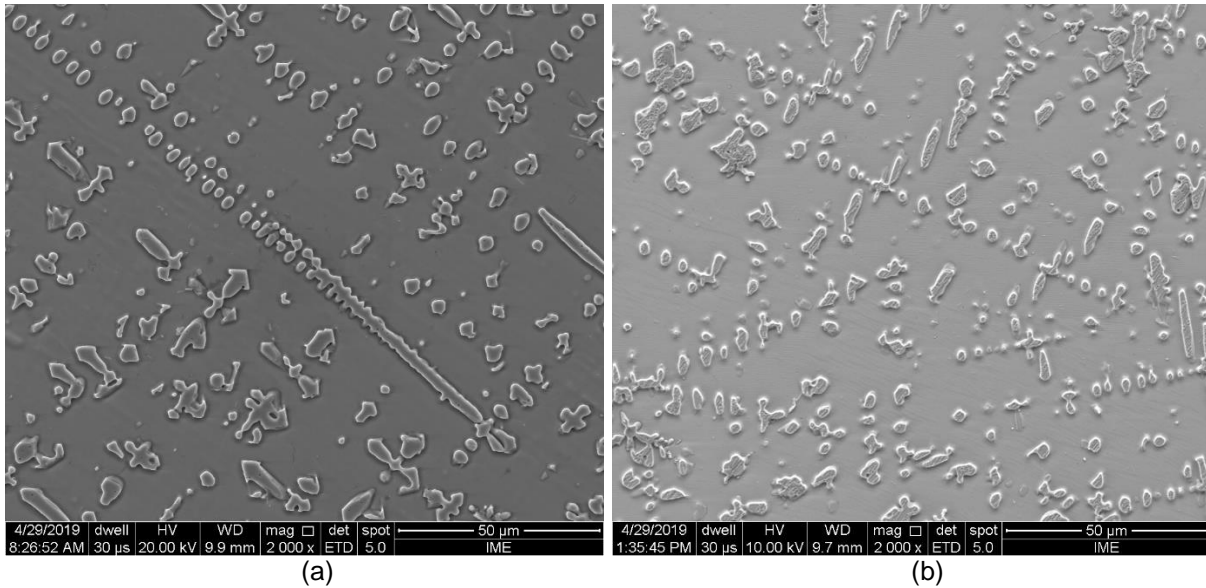
**Figura 2.** Micrografia óptica de: (a) NiTi\_VAR em 50 X, (b) NiTi\_VAR em 200 X, (c) NiTi\_S em 50 X e (d) NiTi\_S em 200 X.



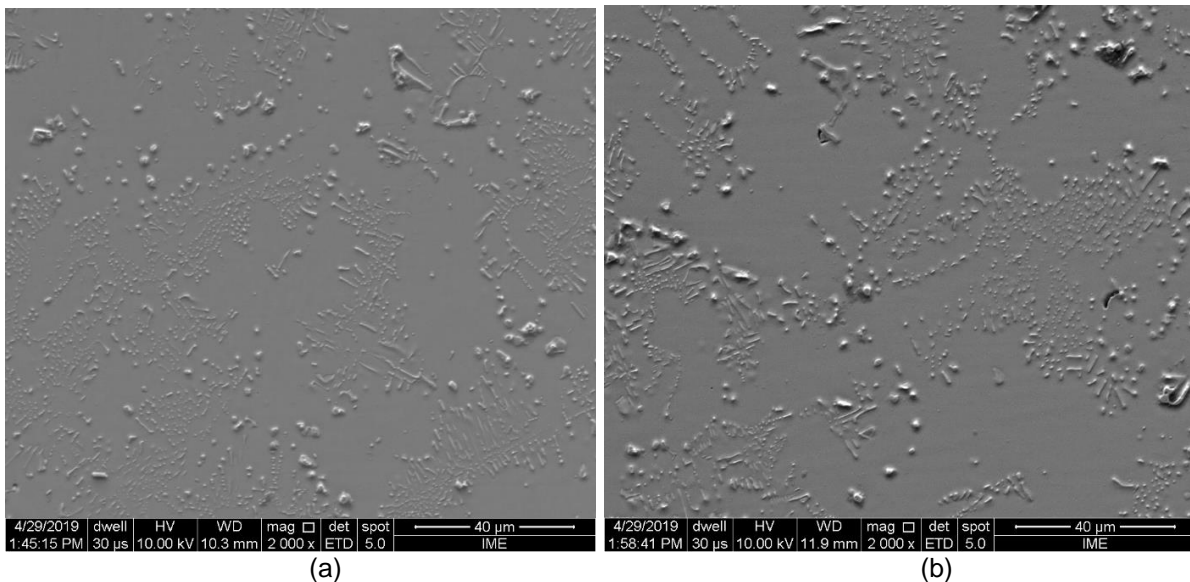
**Figura 3.** Micrografia óptica de: (a) 58NiTi\_VAR em 50 X, (b) 58NiTi\_VAR em 200 X, (c) 58NiTi\_S em 50 X e (d) 58NiTi\_S em 200 X.

Em relação ao aspecto morfológico, foi verificada alterações decorrentes do tratamento térmico apenas na liga NiTi equiatômica. Ao se observar as Figuras 4 e 5, percebe-se que a estrutura dendrítica de solidificação deixou de ser contínua.





**Figura 4.** Micrografia eletrônica de varredura: (a) NiTi\_VAR e (b) NiTi\_S.



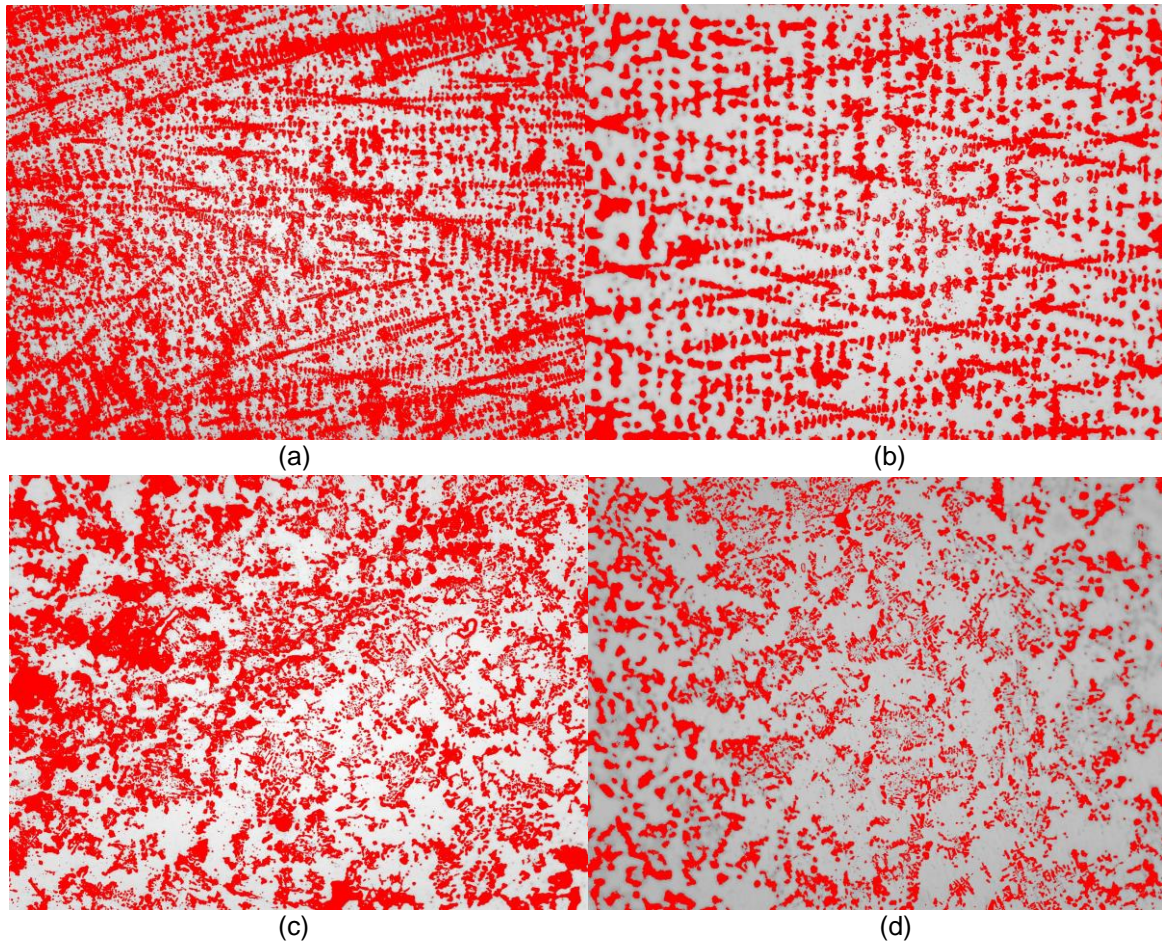
**Figura 5.** Micrografia eletrônica de varredura: (a) 58NiTi\_VAR e (b) 58NiTi\_S.

A quantificação de fases (Figura 6) evidencia a fração de precipitados formados, destacados pelo software em vermelho, em relação a matriz para cada condição analisada. Os valores mostrados na Tabela 1 mostram uma redução significativa da segunda fase com a realização do tratamento de solubilização, como também, as amostras no estado fundido (NiTi\_VAR e 58NiTi\_VAR) apresentaram maior dispersão nos valores medidos.

Na Tabela 1 também são mostrados os valores de dureza. Para as amostras de composição equiatômica, houve uma diminuição de dureza com a solubilização. Já para a amostra de elevado teor de níquel, o tratamento térmico acarretou no aumento de dureza, uma vez que a presença de Ni em solução sólida na matriz é mais eficaz no endurecimento que a formação de precipitados neste grupo.

No trabalho de Hornbuckle (2015), a liga 58Ni-42Ti (%at.) obtida por VAR, homogeneizada à vácuo a 1050 °C por 24 h com resfriamento no forno, em seguida, solubilizada a 1050 °C por 10 h com resfriamento em água, obteve dureza próxima a 630 HV [1].





**Figura 6.** Micrografia óptica em 200 X após quantificação de fases: (a) NiTi\_VAR, (b) NiTi\_S, (c) 58NiTi\_VAR e (d) 58NiTi\_S.

**Tabela 1.** Resultado do ensaio de dureza e quantificação de segunda fase

	NiTi_VAR	NiTi_S	58NiTi_VAR	58NiTi_S
Dureza Vickers (HV)	610±28	513±31	313±04	355±03
Fração de 2ª fase (%)	43,52±4,19	34,40±2,90	33,40±4,56	22,93±1,56

### 3 CONCLUSÃO

O tratamento térmico de solubilização de fato promoveu a dissolução de precipitados, mas não por completo. O próprio processo de fundição VAR, utilizado para obter os materiais de partida, contribuiu para heterogeneidade estrutural das ligas.

Para a liga de NiTi equiatômica, a completa homogeneização da estrutura se daria em um tempo de encharque seis vezes superior ao empregado (cerca de 12 h), já na liga com 58,5%at. Ni, sua completa solubilização não seria possível mesmo em períodos de encharque demasiadamente longos, tendo em vista que o seu posicionamento no diagrama de equilíbrio não permite atingir o campo monofásico de NiTi em função do elevado teor de níquel. Contudo, pela quantificação de fases, observou-se a diminuição da fração percentual de precipitados com a solubilização. A alteração na morfologia da segunda fase foi perceptível na liga equiatômica, em função da perda de continuidade das dendritas.



Alterações nos valores de dureza confirmam as mudanças estruturais ocorridas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao departamento de engenharia de materiais e metalurgia da COPPE/UFRJ pela fusão das ligas em forno VAR; ao Instituto Militar de Engenharia por disponibilizar os recursos para a solubilização, preparação e caracterização conduzidas. A autora Juliana agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Hornbuckle BC, Yu XX, Noebe DR, Martens R, Weaver ML, Thompson GG. Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich Nitinol alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2015;639:336-344.
- 2 Teixeira EN. Otimização das Condições dos Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento em Arame Forjado de liga de NiTi rica em Ni para Aplicações Superelásticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Brasil. 2013.
- 3 Fan QC, Zhang YH, Wang YY, Sun MY, Meng YT, Huang SK, Wen YH. Influences of Transformation Behavior and Precipitates on the Deformation Behavior of Ni-rich NiTi Alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2017;700:269-280.
- 4 Rodrigues PF, Fernandes FMB, Paula AS, Ribeiro SB, Teixeira EN, Diniz SB. Estudo Estrutural e Termofísico de uma Liga de NiTi Submetida a Diferentes Tratamentos de Solubilização. *Anais do Congresso Anual da ABM*. 2017;72(1):2389-2398.
- 5 Xu GX, Zheng LJ, Zhang FX, Zhang H. Influence of solution heat treatment on the Microstructural Evolution and Mechanical behavior of 60NiTi. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;775:698-706.
- 6 Somsen CH, Zahres H, Kastner J, Wassermann EF, Kakeshita T, Saburi T. Influence of thermal annealing on the martensitic transitions in Ni–Ti shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1999;273-275:310-314.
- 7 Jiang H, Cao S, Ke C, Ma X, Zhang X. Fine-Grained Bulk NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by Rapid Solidification Process and Its Mechanical Properties and Damping Performance. *Journal Materials Science Technology*. 2013;29(9):855-862.
- 8 Shahmir H, Nili-Ahmadabadi M, Naghdi F. Superelastic behavior of aged and thermomechanical treated NiTi alloy at  $A_f + 10$  °C. *Materials and design*. 2011;32:365-370.