

TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E COMPORTAMENTO EM TRAÇÃO DE UMA TIRA DE LIGA NiTi¹

*João Luiz dos Santos²
Ana Maria Gontijo Figueiredo³
Estevam Barbosa de Las Casas⁴
Berenice Mendonça Gonzalez⁵
Vicente Tadeu Lopes Buono⁵*

Resumo

As temperaturas de transformação martensítica e reversa em ligas NiTi superelásticas podem ser modificadas por variações de composição química e tratamentos termomecânicos, determinando a extensão do patamar superelástico, a magnitude da deformação residual e portanto o desempenho da liga em serviço. Neste trabalho, buscou-se correlacionar as propriedades em tração com as características estruturais e temperaturas de transformação de uma tira de NiTi de procedência comercial, visando compreender o comportamento superelástico pouco convencional deste material. A tira foi caracterizada por difratometria de Raios X e analisada por EDS e DSC. Foram realizados ensaios de tração até a ruptura e ensaios de carga e descarga para deformações de 2, 4, 6 e 8%. Observou-se a presença de fase β e martensita monoclinica na estrutura da liga e o comportamento superelástico estendendo-se até aproximadamente 6% de deformação na temperatura ambiente. As curvas de DSC indicaram a formação de fase R e/ou a presença de deslocamentos e heterogeneidades na composição química da liga.

Palavras-chave: Ligas NiTi; Superelasticidade; Transformação martensítica.

TRANSFORMATION TEMPERATURES AND TENSILE BEHAVIOR OF A NiTi ALLOY STRIP

Abstract

The martensitic and reverse transformation temperatures in superelastic NiTi alloys can be modified by changes in the chemical composition and thermomechanical treatments, determining the extension of the superelastic plateau, the magnitude of the residual strain and thereby the alloy performance at service. In this work, an attempt was made at correlating the tensile properties with the structural characteristics and transformation temperatures of a commercial strip of NiTi, aiming to comprehend the less usual superelastic behavior of this material. The strip was characterized by X-ray diffraction and analyzed by EDX and DSC. Tensile tests until rupture and load-unload tests for 2, 4, 6 and 8% strains were performed. The presence of the β phase and monoclinic martensite in the alloy structure and the superelastic behavior up to approximately 6% strain were observed at room temperature. DSC curves indicated the formation of the R-phase and/or the presence of dislocations and composition heterogeneities in the alloy.

Key-words: NiTi alloys; Superelasticity; Martensitic transformation.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Graduando em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.*

³ *Dr., Professor Associado do Departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG.*

⁴ *PhD, Professor Titular do Departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG.*

⁵ *Dr., Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.*

1 INTRODUÇÃO

O efeito memória de forma (EMF) e a pseudoelasticidade ou superelasticidade (SE), ambos de importância científica e comercial, são fenômenos apresentados por ligas NiTi em intervalos de temperatura específicos e numa estreita faixa de composição química, cerca de 50,0% at a 50,5% at. de Ni, para temperaturas abaixo de 650 °C.⁽¹⁾ Nas ligas NiTi a austenita, fase parente ou de alta temperatura, é designada fase β , e possui uma estrutura cúbica de corpo centrado ordenada (B2), enquanto que a martensita, fase de baixa temperatura, é designada fase B19', tem uma estrutura monoclinica. O EMF é caracterizado como um comportamento apresentado por certos tipos de materiais que, após sofrerem deformação aparentemente permanente, recuperam sua forma ao serem aquecidos acima de uma temperatura crítica. Por sua vez a superelasticidade nas ligas NiTi está associada a uma grande deformação recuperável de até 8% sob carga e descarga em uma temperatura apropriada, sem a necessidade de um ciclo térmico. Enquanto o efeito memória de forma constitui um processo térmico e mecânico a superelasticidade é essencialmente um processo mecânico.⁽¹⁾

A transformação martensítica, característica da SE e do EMF, é uma transformação de fase adifusional que ocorre nos sólidos, em que os átomos se movem cooperativamente, por um mecanismo do tipo cisalhamento, portanto sem alterar a composição química da matriz, sendo rearranjados em uma nova estrutura cristalina mais estável.⁽²⁾ Para uma completa manifestação do efeito superelástico, esta transformação de fase deve ser induzida estando a liga completamente austenítica. Dessa forma, a temperatura em que a liga é deformada, em relação às temperaturas de início e final da transformação martensítica, M_s e M_f , e da transformação reversa, A_s e A_f , determina o seu comportamento. O efeito superelástico ocorre porque acima de A_f a liga é austenítica e a tensão aplicada pode induzir a transformação da austenita para martensita termicamente instável, que reverte para austenita quando a tensão é retirada. Devido à baixa simetria da estrutura da martensita em relação à austenita, os movimentos atômicos gerados pela aplicação de tensão são revertidos nesse processo e a deformação é recuperada. Como a transformação martensítica induzida por tensão compete com a deformação plástica da fase parente, alguma deformação plástica geralmente permanece após a transformação reversa na descarga.⁽²⁾ A magnitude desta deformação residual depende principalmente do teor de níquel da liga, do processamento termomecânico prévio e da temperatura de deformação do material.⁽³⁾

As temperaturas de transformação martensítica e reversa das ligas NiTi, e portanto suas propriedades mecânicas, são fortemente influenciadas pelo teor de Ni da matriz. Em ligas de composição aproximadamente equiatômica, que são as que apresentam maior interesse em aplicações tecnológicas, pequenas variações no teor desse elemento causam grandes mudanças de comportamento, associadas ao abaixamento das temperaturas M_s , M_f , A_s e A_f causado pelo aumento do teor de Ni.⁽²⁾ Além disso, durante o tratamento térmico/termomecânico de ligas com teor de Ni em excesso de 50% at., uma série de precipitados ricos em Ni podem se formar, causando aumento das temperaturas de transformação. Em temperaturas abaixo de 680 °C, a sequência de precipitação $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ pode ocorrer, dependendo do tempo de aquecimento e do processamento prévio do material.⁽²⁾

Portanto, a fabricação de chapas, tiras e fios de ligas de NiTi superelásticas para aplicação comercial é tarefa complexa, que exige não apenas um rígido

controle da composição e pureza do material, mas também das condições de processamento empregadas para obtenção do produto final. Dessa forma, os produtos semi-acabados disponíveis no mercado, na forma de chapas, tiras e fios, nem sempre apresentam suas propriedades otimizadas e, em alguns casos, possuem propriedades diferentes das esperadas. Neste trabalho, buscou-se correlacionar as propriedades em tração com as características estruturais e temperaturas de transformação de uma tira de NiTi de procedência comercial, visando compreender o comportamento superelástico deste material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de uma tira com 2,1 mm de largura e 0,3 mm de espessura foram adquiridas da empresa Nitinol Devices and Components. (Fremont, CA, EUA). A composição química da liga foi determinada de maneira semiquantitativa por espectroscopia de energia de Raios X – EDS (Thermo Noran Quest) no microscópio eletrônico de varredura (Jeol 6360LV). Foram analisadas cinco amostras, determinando-se a composição em duas regiões por amostra, totalizando dez resultados. As fases presentes foram determinadas por difratometria de Raios X – DRX (PANalytical PW1710), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e um cristal monocromador de grafita. As temperaturas de transformação foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial - DSC (Shimadzu DSC-60) em ciclos de aquecimento/resfriamento entre -80°C e 80°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Amostras da tira foram ensaiadas em tração até a ruptura (Instron 5581) na temperatura ambiente, a uma taxa de deformação de $1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Foram também realizados ensaios de carga e descarga em tração, utilizando a mesma taxa de deformação, para deformações de 2%, 4%, 6% e 8%, visando avaliar a variação da deformação residual com a deformação total aplicada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da liga, obtida por EDS, foi 51,3%Ni-48,7%Ti (desvio padrão de 1,0%) em percentagem atômica. A Figura 1 apresenta uma imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra metalográfica da tira, polida com pasta de diamante e sem ataque. Observa-se a presença de partículas, cuja composição química média, obtida por EDS, apresentou a razão estequiométrica Ti_2Ni . Precipitados deste tipo podem formar-se no equilíbrio em ligas NiTi com excesso de Ti.⁽²⁾ Entretanto, a composição média da liga apresentou excesso de Ni. Análises mais detalhadas revelaram a presença de oxigênio nas partículas. A inclusão deste elemento na análise por EDS fez com que a composição química média das mesmas se tornasse 59,3%Ti – 31,7%Ni – 9,0%O, em percentagem atômica. Devido às dificuldades inerentes à técnica para análise de elementos leves como o oxigênio, e ao fato do volume analisado certamente incluir a matriz ao redor das partículas, é provável que a razão estequiométrica $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ descreva melhor a composição química das mesmas. Partículas de óxido com essa composição têm sido observadas em ligas NiTi e identificadas como inclusões.^(4,5)

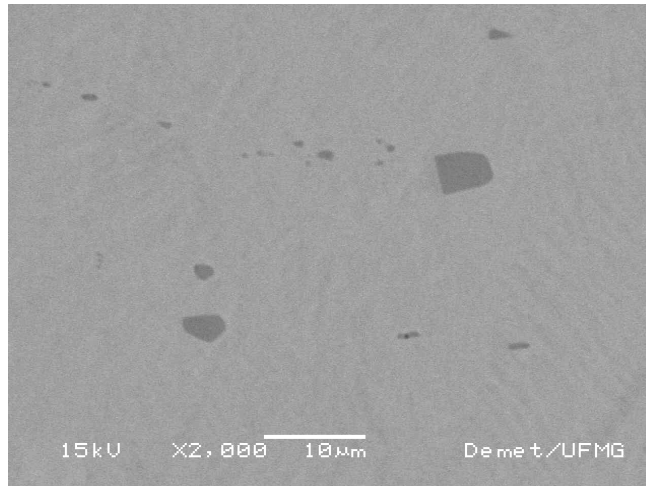


Figura 1. Imagem de elétrons retro-espalhados de amostra da tira sem ataque químico.

O difratograma de raios X da tira em estudo (Figura 2), mostrou que a austenita, fase β , era a fase predominante. Entretanto, foi detectada a presença de cerca de 10% de martensita monoclinica, fase B19', na análise quantitativa baseada na determinação da área sob os picos. Não foram identificados picos de difração correspondentes aos compostos Ti_4Ni_2O , à fase R ou a precipitados do tipo Ti_3Ni_4 , estes últimos geralmente formados durante o processamento termomecânico de ligas com Ni em excesso da razão estequiométrica 1:1.⁽²⁾ A presença da fase martensítica na liga à temperatura ambiente, na ausência de tensões externas, indica que a temperatura final de transformação da martensita para austenita, A_f , se encontra acima da temperatura ambiente.

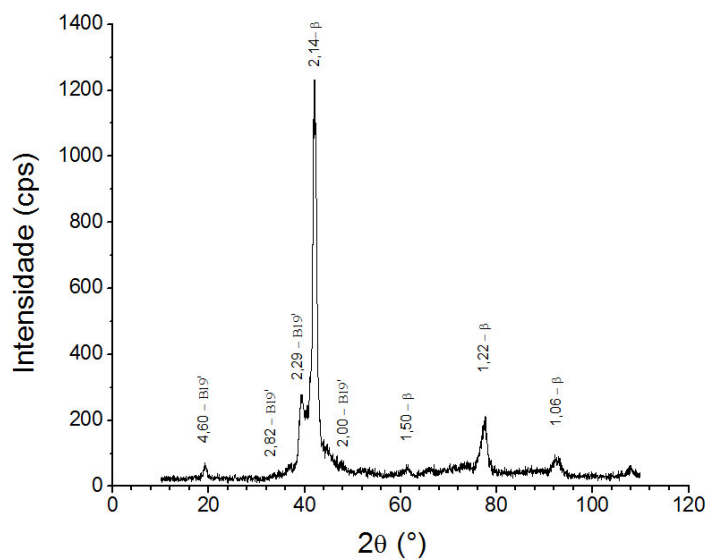


Figura 2. Difratograma de raios X da tira (distâncias interplanares em Å).

Curvas típicas de DSC obtidas em amostras da tira são mostradas na Figura 3, revelando a presença de picos de transformação alargados e de difícil resolução. As temperaturas indicadas nas curvas delimitam as regiões de transformação no resfriamento/aquecimento. A curva de resfriamento mostra a ocorrência de pelo menos duas transformações, enquanto que, no aquecimento, duas ou mais transformações podem ter ocorrido. Resultados semelhantes foram obtidos por vários autores em ligas ricas em Ni^(6,7) e são geralmente atribuídos à sequência de transformações austenita → fase R → martensita, associada à formação de precipitados Ti₃Ni₄. Podem também estar associados à presença de discordâncias, devido ao emprego de temperaturas de recozimento mais baixas após o processo de conformação a frio.⁽⁶⁾ Além disso, podem ser a consequência de heterogeneidades na composição química da liga, estas últimas causadas pela formação de precipitados nos contornos de grão da austenita.⁽⁷⁾

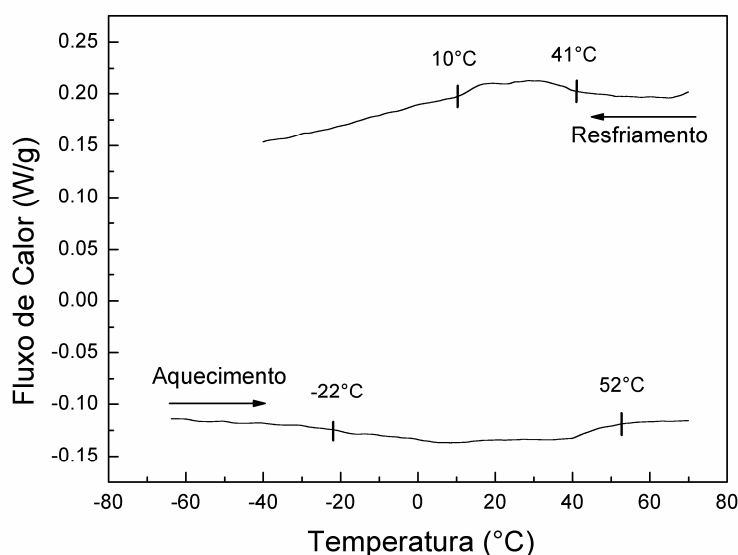


Figura 3. Curvas de DSC da tira durante aquecimento/resfriamento.

A Figura 4 mostra uma curva típica de tensão nominal, σ , versus deformação nominal, e , obtida em ensaio de tração da tira até a ruptura. São também apresentados na figura os valores médios da tensão de transformação austenita → martensita, do limite de resistência e do alongamento até a fratura, determinados em três ensaios realizados nas mesmas condições (erros médios absolutos menores que 5% para as tensões e 10% para o alongamento). Pode-se observar, também, a presença de um patamar superelástico cuja extensão é relativamente pequena, inferior a 6% de deformação e a ocorrência de fratura da tira tão logo o limite de resistência é alcançado, isto é, a quantidade de deformação plástica não-uniforme é quase nula. A existência do patamar superelástico, que se inicia no máximo da tensão de transformação, 496 MPa, é devida à nucleação de variantes de martensita convenientemente orientadas em relação à tensão aplicada, que em seguida crescem a valores aproximadamente constantes de tensão.⁽⁸⁾

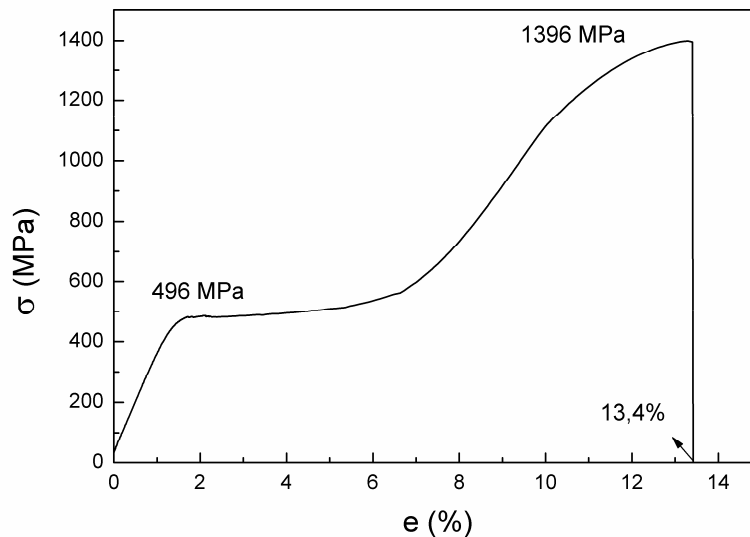


Figura 4. Curva de tração típica da tira em estudo, mostrando parâmetros de interesse.

Curvas de carga e descarga em tração para deformações totais de 2%, 4%, 6% e 8% são mostradas na Figura 5. Observa-se que as tensões de transformação ao final do patamar superelástico se elevam de 538 a 802 MPa, enquanto as deformações residuais variam de 0,16% a 0,33%. Essas deformações não recuperáveis são o resultado da contribuição dos processos de fluxo plástico convencional e têm relação direta com a quantidade de defeitos gerados durante a deformação.⁽⁹⁾

A Figura 6 mostra a evolução da deformação residual, e_{Res} , e da tensão de transformação, σ_{A-M} , com a deformação total aplicada, e_T . Observa-se uma tendência de crescimento exponencial desses parâmetros com o aumento linear da deformação total. Isto evidencia que a deformação plástica da austenita concorre diretamente com a transformação martensítica. Verifica-se que a deformação de 8% corresponde a uma considerável mudança no comportamento desses parâmetros, indicando que o comportamento superelástico, caracterizado pela nucleação de variantes de martensita convenientemente orientadas, está dando lugar à ocorrência de deformação plástica da martensita formada.

Merecem destaque os baixos valores de tensão de transformação ao final do patamar superelástico e da deformação residual apresentados pela tira para deformações de até 6%, que indicam um excelente comportamento superelástico até este percentual de deformação total. Deformações tão elevadas não podem ser acomodadas apenas pela transformação austenita \rightarrow fase R induzida por tensão, que pode acomodar no máximo 0,8% de deformação em policristais.⁽²⁾ Portanto, a formação da martensita monoclinica tem um papel preponderante no efeito observado e sua presença na temperatura ambiente, detectada pela difração de raios X, é condizente com os baixos valores da tensão de transformação ao final do patamar, uma vez que as variantes de martensita B19' existentes podem facilitar a nucleação de novas variantes durante a aplicação de tensão.⁽¹⁾

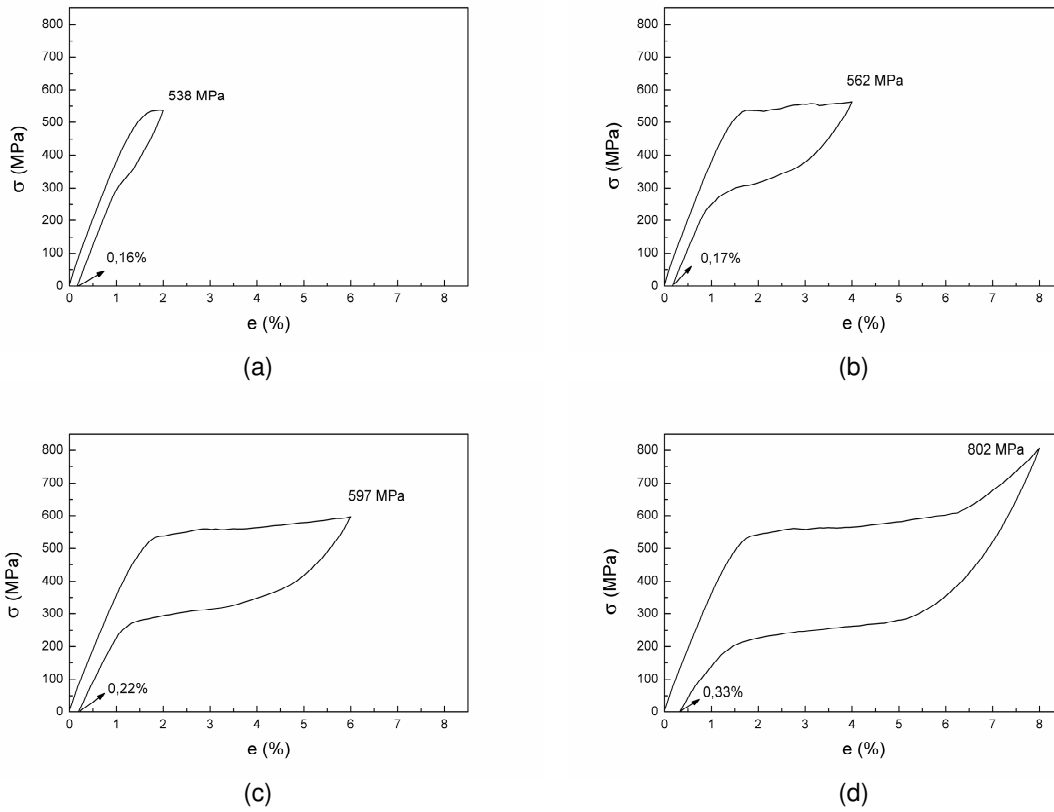


Figura 5. Curvas de carga e descarga em tração para deformações totais de (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

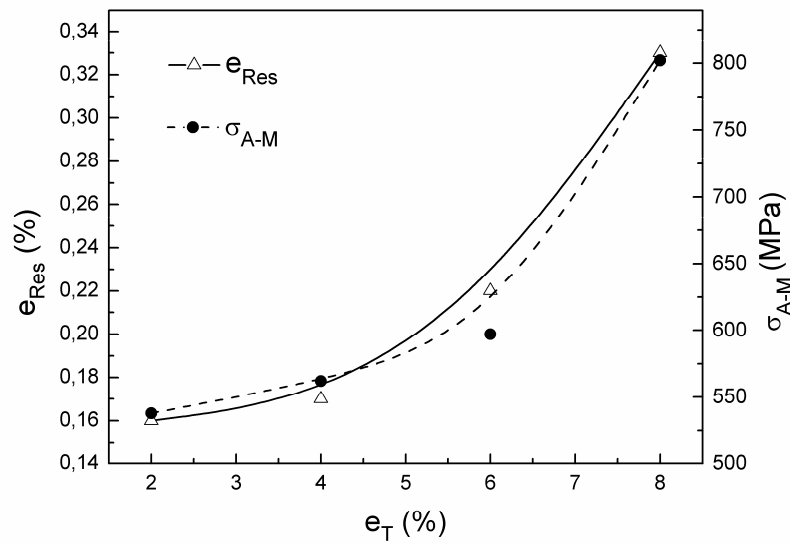


Figura 6. Variação da deformação residual e da tensão de transformação com a deformação total nos ensaios de carga e descarga em tração.

4 CONCLUSÕES

A tira de liga NiTi de procedência comercial caracterizada neste trabalho apresentou um excelente comportamento superelástico para deformações totais de até 6%, caracterizado pela pequena variação na tensão do patamar superelástico e pela baixa deformação residual. As características microestruturais observadas são condizentes com a ocorrência de transformações múltiplas, do tipo austenita → fase R → martensita, mas podem também estar associadas à presença de discordâncias resultantes do emprego de baixas temperaturas de recozimento após conformação a frio e a heterogeneidades de composição causadas pela formação de precipitados nos contornos de grão da austenita.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, por apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 OTSUKA, K.; REN, X. Martensitic Transformations in nonferrous shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A273-275, p. 89-105, 1999.
- 2 OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*, 1 ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1998, 284p.
- 3 MIYAZAKI, S., IMAI, T., IGO, Y., OTSUKA, K. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 17, p. 115-120, 1986.
- 4 McNANEY, J.M.; IMBENI, V.; JUNG, Y.; PAPADOPOULOS, P.; RITCHIE, R.O. An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory Nitinol alloy under biaxial loading. *Mechanics of Materials*, v. 35, p. 969-986, 2003.
- 5 SCHMAHL, W.W.; KHALIL-ALLAFI, J.; HASSE, B.; WAGNER, M.; HECKMANN, A.; SOMSEN, Ch. Investigation of the phase evolution in a super-elastic NiTi shape memory alloy (50.7at.%Ni) under extensional load with synchrotron radiation. *Materials Science and Engineering A*, v. 378, p. 81-85, 2004.
- 6 FRICK, C.P.; ORTEGA, A.M.; TYBER, J.; MAKSOUND, A.EI.M.; MAIER, H.J.; LIU, W.; GALL, K. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 405, p. 34-39, 2005.
- 7 DLOUHÝ, A.; BOJDA, O.; SOMSEN, Ch.; EGGELER, G. Conventional and in-situ transmission electron microscopy investigations into multistage martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, p. 409-413, 2008.
- 8 HUANG, X., LIU, Y. Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*, v. 45, p. 153-160, 2001.
- 9 MELTON, K.N.; MERCIER, O. Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, v. 27, p. 137-144, 1979.