

ANÁLISE DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA TiNi COM EMF RECOZIDA E RESFRIADA AO AR¹

Everton Maick Rangel Pessanha²
Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova³
Andrey Escala Alves⁴

Resumo

No presente trabalho foi estudada uma liga TiNi com Efeito de Memória de Forma (EMF) recozida em distintas temperaturas, na faixa de 300°C a 550°C com resfriamento ao ar e deformadas por compressão até a fratura. Este estudo incluiu técnicas de caracterização de composição física por difração de raios X, análise microestrutural com o auxílio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, análise de resistividade elétrica, bem como o ensaio de deformação por compressão e análise química semi-quantitativa por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). A liga TiNi com a composição determinada como 51,6%at.Ti a 48,4%at.Ni é sensível ao Tratamento Térmico (TT) de recozimento e possui uma estrutura composta da fase martensítica B19', da fase estável Ti₂Ni e da fase R, em proporções variáveis. A fase de alta temperatura B2 foi encontrada na liga recozida a 550°C. A resistividade elétrica da liga se mostrou sensível ao TT e revelou um aumento correlacionado com a presença da fase R. A fratura da liga foi do tipo dúctil-frágil, resultado de deformação complexa envolvendo transformação martensítica reversível, deformação plástica e elástica convencional.

Palavras-chave: Liga TiNi; Transformação martensítica reversível; Tratamento térmico; Propriedades; Estrutura.

ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE TiNi ALLOY WITH SME ANNEALED AND COOLED AIR

Abstract

The present work studies a TiNi alloy with Shape Memory Effect (SME) annealed in distinct temperatures, from 300°C to 550°C, with cooling in air and deformed by compression until fracture. This study includes characterization techniques of phasic composition, by X-Ray diffraction, microstructural analysis with the aid of optical microscopy and scanning electron microscopy, electrical resistivity analysis, as well as a deformation test and semi-quantitative chemical analysis by EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). The TiNi alloy with composition 51,6%at.Ti-48,4%at.Ni is sensible to annealing heat treatment and holds a structure composed of the B19' martensitic phase, the stable phase Ti₂Ni, and the R phase, in different proportions. The high temperature phase B2 was found in the alloy annealed at 550°C. The electrical resistivity of the alloy has shown sensitive to heat treatment and revealed an increasing correlated with the presence of phase R. The fracture of the alloy was type ductile-brittle, result of complex deformation involving reversible martensitic transformation and conventional elastic and plastic deformation.

Key words: TiNi Alloy; Reversible martensitic transformation; Heat treatment; Properties; Structure.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Mestrando em Eng. e Ciência dos Materiais, Lamav, CCT, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ; ewerton_cosmos@yahoo.com.br.

³ Eng.^a Metalúrgica, M.Sc., Ph.D., Professora Associada, Lamav, CCT, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ; lioudmila@uenf.br.

⁴ Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campos dos Goytacazes/RJ; andreya@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Em todas as ligas com Efeitos Não Elásticos (ENE) ocorrem Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR) que se desenvolve em um intervalo de temperatura M_s - M_f , no resfriamento, e em um intervalo de temperatura A_s - A_f , no aquecimento. Nessas temperaturas o material sofre as alterações drásticas não somente na sua composição física, mas também em muitas propriedades físicas e mecânicas como, por exemplo, módulo de elasticidade e módulo de cisalhamento, resistividade elétrica, limite de elasticidade, atrito interno, calor específico e expansão térmica.⁽¹⁻⁴⁾

Assim, dentre várias ligas que sofrem TMR e podem exibir o Efeito de Memória de Forma (EMF), com a capacidade de recuperar deformações consideráveis, se destacam ligas a base do composto intermetálico TiNi, com elevados parâmetros do EMF, alta resistência a corrosão e boa biocompatibilidade, possuindo uma ampla utilização na área tecnológica, como atuadores, em conectores elétricos, indústria eletrônica, bem como aplicações na área médica e odontológica com implantes dentários, arames de fixação de ossos, entre outros.^(1,3,5)

O diagrama binário Ti-Ni é caracterizado pela presença de várias soluções sólidas e compostos intermetálicos e apresenta uma região de homogeneidade do intermetalido TiNi, com uma faixa de solubilidade moderada para o excesso de Ti ou de Ni.⁽⁶⁾ As ligas de TiNi, em temperaturas elevadas, possuem a estrutura CCC ordenada B2 do tipo CsCl e em 1.090°C ocorre a transição ordem-desordem.^(7,8)

Com o resfriamento, abaixo da temperatura crítica M_s , ocorre a transformação para a fase martensítica B19' com estrutura monoclinica. Pode ocorrer também a transformação para a fase intermediária R que possui a estrutura trigonal descrita por uma rede hexagonal.^(9,10) Esta transformação é caracterizada por um acentuado aumento da resistividade.⁽⁶⁾

Dentre as principais propriedades físicas e mecânicas da liga TiNi destacam-se as propriedades elétricas sensíveis as transformações de fase, causadas pela variação na composição, ou pela temperatura ou deformação.^(1,11,12) Durante a deformação as ligas TiNi podem apresentar vários estágios de transformação reveladas na curva tensão-deformação, como o patamar de "pseudo-escoamento" onde ocorre as transformações estruturais correlacionadas com o acúmulo de deformação do EMF.

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da estrutura e propriedades físicas e mecânicas da liga TiNi, com EMF, sujeitas a vários Tratamentos Térmicos (TT) de recozimento na faixa de 300°C a 550°C com resfriamento ao ar e posterior deformação por compressão até a fratura com uma interrupção a 10% de deformação com descarga e retorno, visando contribuir cientificamente na investigação destas ligas, bem como avaliar a influência do recozimento na sua estrutura e propriedades.

2 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foi utilizada uma liga de composição equiatômica de TiNi, na forma de um fio, com \varnothing de 5,12 mm, produzido por trefilação a quente no Instituto de Metalurgia de Moscou (IMET) na Rússia. O fio de TiNi, como recebido, apresentava curvaturas, assim, para que o mesmo memorizasse a configuração em linha reta, foi submetido ao alinhamento dentro de um tubo, para fixar a forma, na temperatura de 500°C durante 30 min, usando um forno EDG 3P-S 1800, com resfriamento ao ar. Logo em seguida o fio foi seccionado para obter amostras a serem termicamente tratadas e analisadas. Para análise estrutural por difração de raios X, microscopia

ótica e medidas elétricas, foram cortadas sete amostras de aproximadamente 5 mm de comprimento e para ensaios mecânicos foram seccionadas sete amostras de aproximadamente 10 mm de comprimento.

O TT de recozimento foi realizado em distintas temperaturas, na faixa de 300°C a 550°C durante 1 hora com o resfriamento ao ar. A vantagem dos TT nas ligas TiNi com EMF é otimizar as suas propriedades físicas e mecânicas e alcançar memória de forma desejada e/ou propriedades de pseudoelasticidade.⁽¹³⁾

A composição química da liga foi estimada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Superscan/SS500-50 Shimadzu.

A identificação das fases presentes na liga foi realizada através da análise por difração de raios X (DRX) nas amostras de TiNi no estado inicial, ou seja, após o alinhamento, bem como na liga após o TT de recozimento e nas amostras deformadas por compressão. As fases presentes na liga foram identificadas através da comparação entre os valores das distâncias interplanares obtidas no banco de dados do programa JCPDS-2006. O DRX foi realizado no difratômetro 7000 Shimadzu utilizando a radiação de Cu-K α com $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. O regime de execução das análises foi na faixa de ângulo 2θ entre 36° e 48°, com um passo de varredura Δ de 0,01 segundo por 3 segundos.

Os corpos de prova foram cortados na máquina de corte Miniton e em seguida foram preparados metalograficamente para análise, seguindo as etapas metalográficas convencionais, lixamento, polimento e ataque químico em uma solução composta de 10 ml de ácido fluorídrico (HF), 40 ml de ácido nítrico (HNO₃) e 50 ml de água destilada. As amostras metalograficamente preparadas foram analisadas através da microscopia ótica utilizando os microscópios Jenavert, Neophot-32 e Olympus.

A análise mecânica através do ensaio de deformação por compressão foi realizada nas amostras de TiNi de aproximadamente 10 mm de comprimento termicamente tratadas. As amostras foram deformadas até a fratura com uma interrupção em 10% de deformação com descarga e retorno, na máquina universal de ensaios de materiais Instron modelo 5582 com velocidade de deformação de 0,2 mm/min. A morfologia das amostras deformadas foi analisada por meio do MEV modelo Superscan/SS500-50 Shimadzu.

O módulo de elasticidade (E) da liga foi determinado no início da deformação elástica (E1) e após o patamar de “pseudo-escoamento”, ou seja, na segunda etapa elástica (E2) na curva tensão-deformação.

As medidas de resistividade elétrica da liga recozida foram realizadas à temperatura ambiente através de uma fonte programável Tektronix PS 2520G, um multímetro Agilent 3458A de resolução de 8½ dígitos e fazendo uso do sistema de ponteiras de quatro pontas colineares e equidistantes, modelo Cascade Microtech C4s 44/5 SN 2333. Foram realizadas cinco medições para cada TT e os valores de resistividade foram obtidos através da Equação 1 para amostras circulares de dimensões laterais finitas ($d < 40 \text{ s}$) “depositadas” sobre substratos não-condutores.⁽¹⁴⁾

$$\rho = \frac{V}{i} 2.\pi.s.F_1.F_2 \quad (1)$$

Na Equação 1, V é a tensão (μV) a ser medida, i é a corrente (mA) utilizada e s é a distância entre as ponteiras de 1 mm. Os fatores de correção F_1 e F_2 na Equação 1 foram desconsiderados no cálculo de resistividade elétrica, pois o valor de F_1 é tabelado e foi desprezado pelas características da amostra. O fator de correção F_2 também é tabelado tendendo ao infinito para o valor correspondente a espessura da

amostra (de aproximadamente 5 mm), sendo mais utilizado em amostras de espessura bem finas, como em filmes.

3 RESULTADOS

A análise química semi-quantitativa, identificando os elementos químicos principais e a sua distribuição em diferentes regiões da liga TiNi, mostrou que em média a liga estudada possui uma composição química de 51,6%Ti a 48,4%Ni em percentagem atômica e 46,5%Ti a 53,5%Ni em percentagem em peso.

3.1 Análise Estrutural por Difração de Raios X

A análise estrutural por difração de raios X da liga TiNi no estado inicial, após o alinhamento a 500°C durante 30 min, revelou que a sua estrutura é composta pela fase predominantemente martensítica B19' com estrutura monoclinica e grupo espacial $P2_1/m$.^(10,15) Destaca-se também no difratograma a fase intermediária R com a estrutura trigonal^(9,10) que sofre uma distorção romboédrica. Foram identificados ainda traços da fase estável Ti_2Ni que possui a estrutura cúbica com grupo espacial $Fd\bar{3}m$.^(6,8,16) O difratograma obtido da liga TiNi após o TT de recozimento a 300°C e 350°C, comparado com a liga deformada, está apresentado nas Figuras 1a e 1b, evidenciando a presença da fase martensítica B19'. Observa-se que apesar das modificações nas intensidades dos picos com a deformação, a identificação das fases predominantes com o TT prevaleceu após a liga ter sido submetida à deformação por compressão. Além destes picos, é provável a presença da fase intermediária R. Esta fase aparece com maior intensidade na liga TT (Figura 1a), mas após a deformação a intensidade desta fase foi menor. Observa-se ainda no difratograma das Figuras 1a e 1b a presença da fase estável Ti_2Ni .

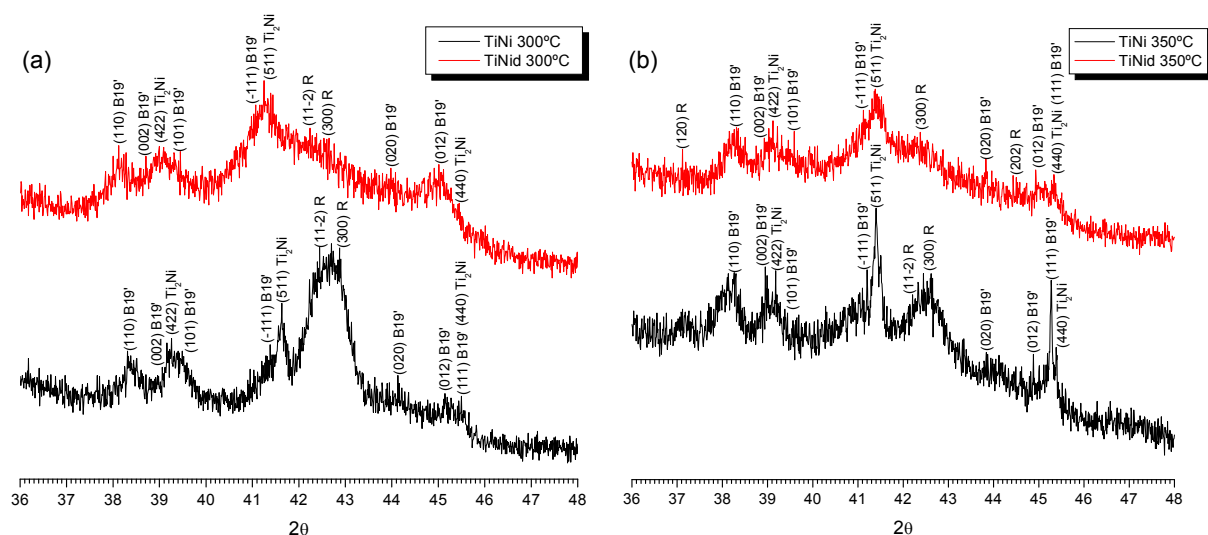


Figura 1. Difratograma da liga TiNi recozida (a) a 300°C; e (b) a 350°C e deformada.

A estrutura da liga TiNi recozida a 400°C, 450°C e 470°C, em comparação com a estrutura após a deformação, está apresentado nas Figuras 2a, 2b e 2c. Observa-se que a fase martensítica B19' foi revelada como majoritária. Foi identificada ainda a fase intermediária R e a fase estável Ti_2Ni .

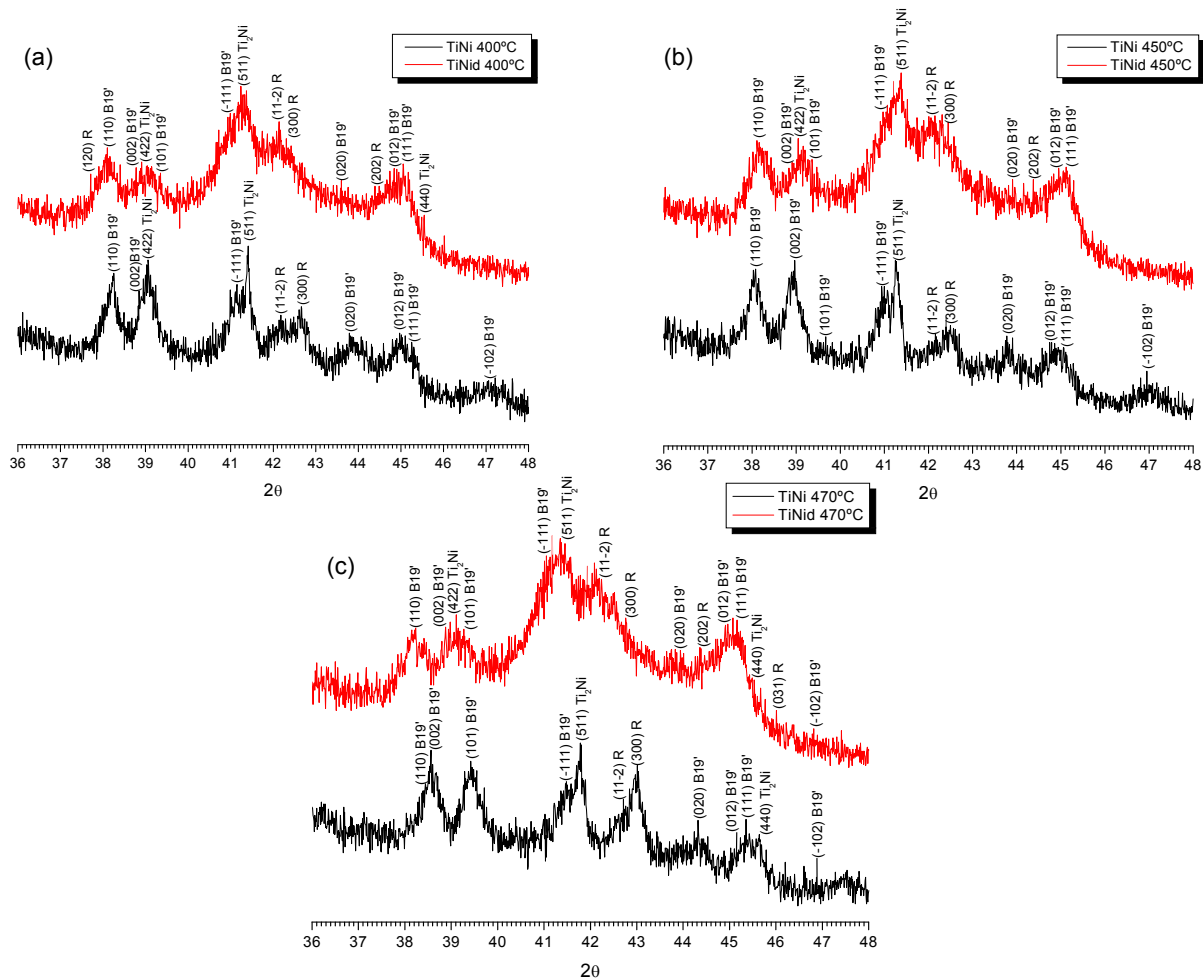


Figura 2. Difratoograma da liga TiNi recozida (a) a 400°C(a); (b) 450°C; e (c) a 470°C e deformada.

As Figuras 3a e 3b apresenta o resultado de análise por difração de raios X da liga TiNi recozida a 500°C e 550°C que revelou, principalmente, a fase martensítica B19', bem como a presença da fase estável Ti₂Ni e ainda a fase intermediária R.

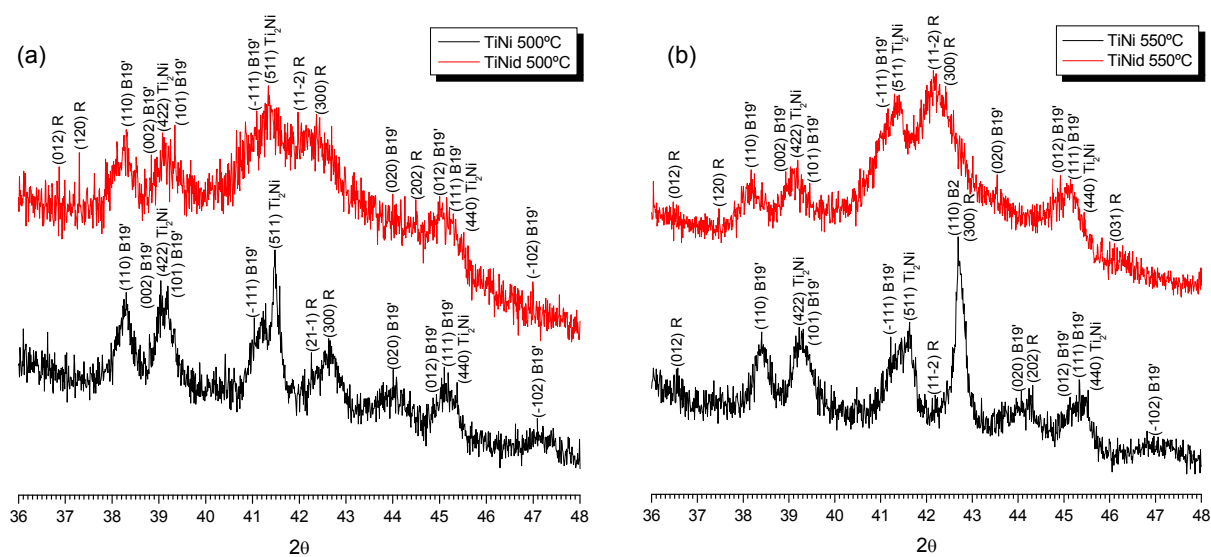


Figura 3. Difratoograma da liga TiNi recozida (a) a 500°C; e (b) a 550°C e deformada.

Observa-se que no recozimento a 550°C (Figura 3b), o esperado pico (300)_R sobrepõe o pico principal (110)_{B2} da fase de alta temperatura ordenada B2 com estrutura CCC. Após a deformação, em comparação com o difratograma da liga recozida, a fase de alta temperatura não foi identificada.

A Tabela 1 mostra as fases identificadas nos difratogramas da liga TiNi após o TT e com a deformação. As fases entre parênteses indicam que foram encontradas nas análises de DRX, porém em menores quantidades, comparadas com as outras fases identificadas.

Tabela 1. Fases presentes na liga TiNi recozidas e deformadas por difração de raios X

Tratamento Térmico (°C)	Fases presentes após tratamento térmico	Fases presentes com a deformação
300	B19' + R + Ti ₂ Ni	B19' + Ti ₂ Ni + (R)
350	B19' + Ti ₂ Ni + (R)	B19' + Ti ₂ Ni + (R)
400	B19' + Ti ₂ Ni + (R)	B19' + R + (Ti ₂ Ni)
450	B19' + Ti ₂ Ni + (R)	B19' + Ti ₂ Ni + (R)
470	B19' + Ti ₂ Ni + R/(B2)	B19' + Ti ₂ Ni + (R)
500	B19' + Ti ₂ Ni + (R/B2)	B19' + Ti ₂ Ni + (R)
550	B19' + Ti ₂ Ni + B2 + (R)	B19' + Ti ₂ Ni + (R)

A liga TiNi mostrou ser sensível ao TT em distintas temperaturas, no entanto, a sua estrutura não se revelou o bastante na análise metalográfica. A Figura 4 mostra a microestrutura da liga TiNi recozida em distintas temperaturas, na faixa de 300°C a 550°C e revelou a presença de uma matriz martensítica B19', como principal, com precipitados dispersos de Ti₂Ni, indicado na Figura 4 por setas. A fase intermediária R não foi claramente visualizada nas micrografias pela análise ótica. Lembrando que ela é coerente tanto na fase martensítica B19' como na fase de alta temperatura B2,^(9,17) a sua formação pode desenvolver um relevo característico a martensítico.

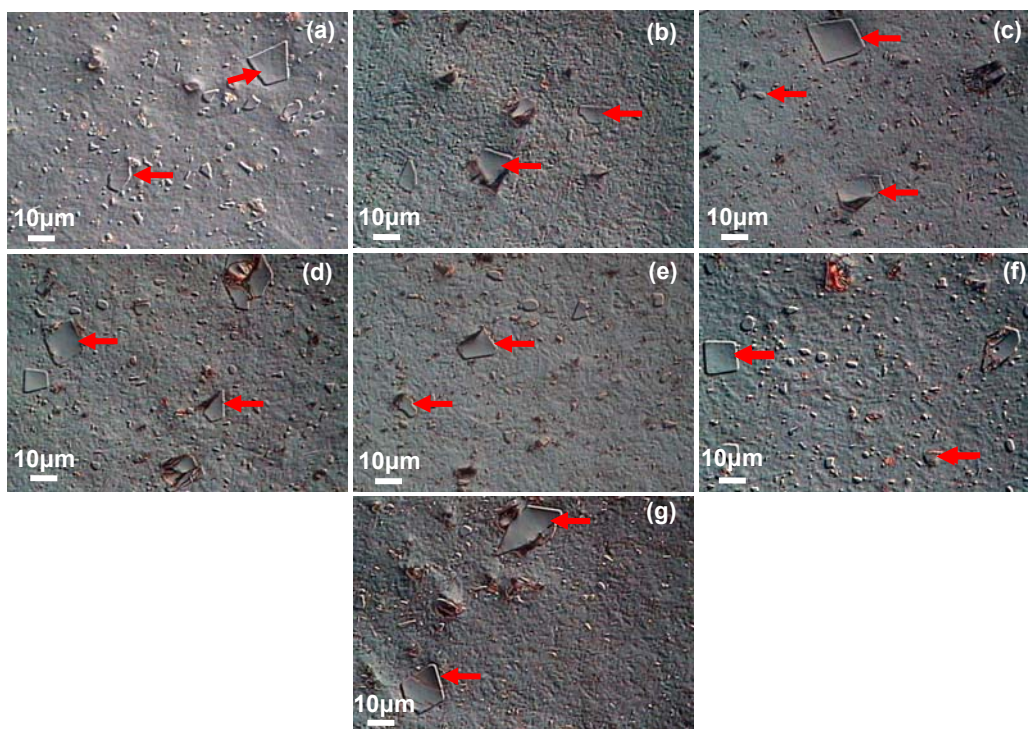


Figura 4. Microestrutura da liga TiNi recozida (a) a 300°C; (b) a 350°C; (c) a 400°C; (d) a 450°C; (e) a 470°C; (f) a 500°C; e (g) a 550°C, no aumento de 500X observada por interferência diferencial. As setas indicam a presença de precipitados dispersos de Ti₂Ni.

3.2 Análise de Resistividade Elétrica

A Figura 5 mostra o comportamento de resistividade elétrica da liga TiNi em função das temperaturas de recozimento com a variação do erro absoluto, considerando um nível de confiança de 95% com o coeficiente de Student de 1,96.

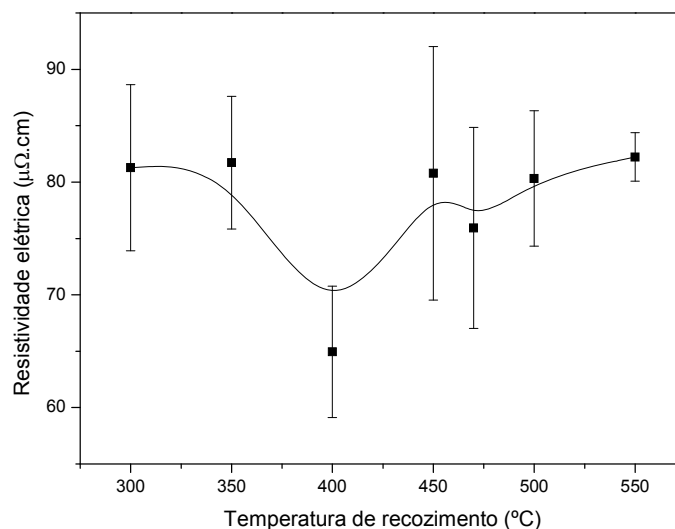


Figura 5. Resistividade elétrica das liga da liga TiNi recozida.

Os resultados de corrente (mA) e da diferença de potencial ($\mu\Omega.cm$) variaram durante as medidas e presume-se que este fato se deve a presença de poros e do composto intermetálico Ti_2Ni identificados na caracterização do material dificultando o contato das ponteiros com a matriz da liga durante a medição.

3.3 Comportamento Mecânico da Liga TiNi Recozida

A Tabela 2 apresenta os valores de deformação acumulada após 10% e a tensão a 10%, bem como a deformação total quando o material se fratura e a sua tensão máxima nas distintas temperaturas de TT de recozimento. Os resultados demonstram poucas variações na deformação total demonstrando uma elevada resistência da liga até 29,4% de deformação no recozimento a 550°C.

Tabela 2. Resultados das curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida

Temperaturas de recozimento da liga TiNi (°C)	Deformação Acumulada após 10% (%)	Tensão a 10% (MPa)	Deformação Total (%)	Tensão Máxima (MPa)
300	5,8	1487	28,8	2756
350	6,0	1538	28,1	2764
400	6,1	1439	28,4	2648
450	5,8	1484	27,9	2640
470	6,3	1516	27,8	2679
500	6,0	1477	28,2	2717
550	6,2	1470	29,4	2733

A Figura 6a mostra as curvas tensão-deformação sobrepostas para todas as amostras TT e deformadas sob as mesmas condições. Observa-se a semelhança no comportamento mecânico do material, bem como as pequenas variações na tensão

e na deformação. Pode-se observar ainda em detalhe as curvas tensão-deformação sobrepostas da liga TiNi recozida até a deformação a 10%, ampliando a extensão da deformação acumulada, bem como o início e o fim do patamar de “pseudo-escoamento” (Figura 6b).

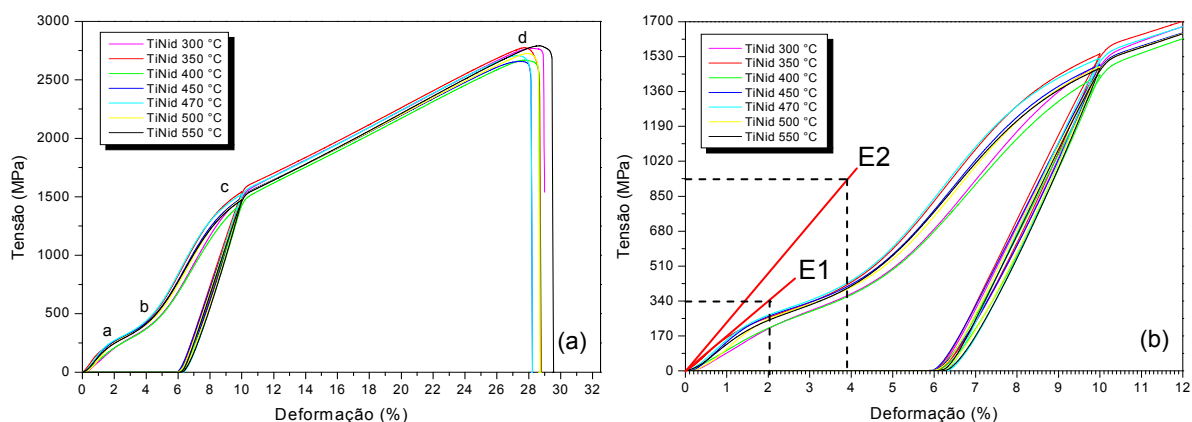


Figura 6. (a) Curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida em distintas temperaturas; e (b) o detalhe da curva da liga TiNi recozida e deformada a 10%.

Sendo assim, todas as amostras TT em distintas temperaturas apresentam na curva tensão-deformação na Figura 6a regiões de grande importância na avaliação do comportamento mecânico do material em estudo. Destaca-se uma região inicial relacionada à deformação elástica até o ponto *a*, logo em seguida tem-se uma região (entre o ponto *a* e *b*) que apresenta o início e o fim do patamar de “pseudo escoamento” que varia de 0,9% a 2,2% com uma tensão entre 147 MPa-237 MPa e se estende de 5% a 5,7% de deformação a cerca de 595 MPa-659 MPa.

Do ponto *b* ao ponto *c* tem-se a região que sofre a deformação elástica até 10% de deformação. Com a posterior descarga o material acumulou uma deformação que varia entre 5,8%-6,3%. À medida que aumenta a tensão o material se deforma até a sua ruptura que varia de 27,8% a 29,4% com uma tensão máxima de 2.640 MPa-2.764 MPa (ponto *d*), como se pode observar na Tabela 2.

A Figura 7 mostra o comportamento do módulo de elasticidade encontrado para a liga TiNi recozida em distintas temperaturas. Observa-se que o módulo de elasticidade apresentou um decréscimo após TT a 400°C, variando em forma de “V”.

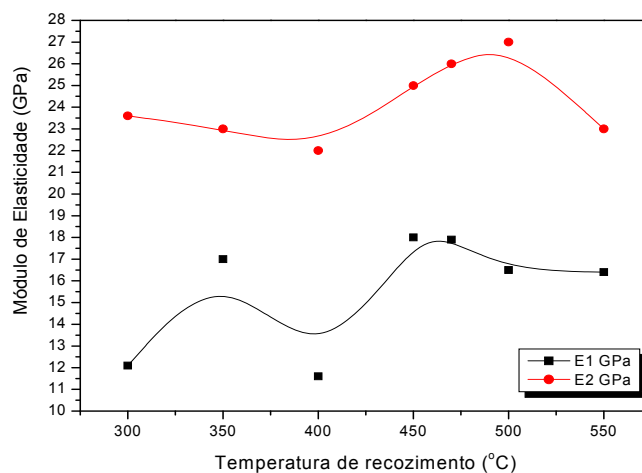


Figura 7. Comportamento dos módulos de elasticidade E1 e E2 para a liga TiNi recozida.

3.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de TiNi se fraturaram com as mesmas características ao longo de sua seção transversal dividindo sua superfície em duas partes assimétricas com deslizamento ao longo de um plano inclinado em torno de 45°. A Figura 8 mostra a superfície de fratura da liga TiNi recozida a 300°C e 350°C caracterizada por um aspecto de fratura dúctil-frágil. Observa-se que a fratura ocorreu com a propagação de trincas (Figura 8a), ao mesmo tempo em que a sua superfície apresenta microcavidades fibrosas com forma esférica ou alongada (Figuras 8b, 8c, 8d).

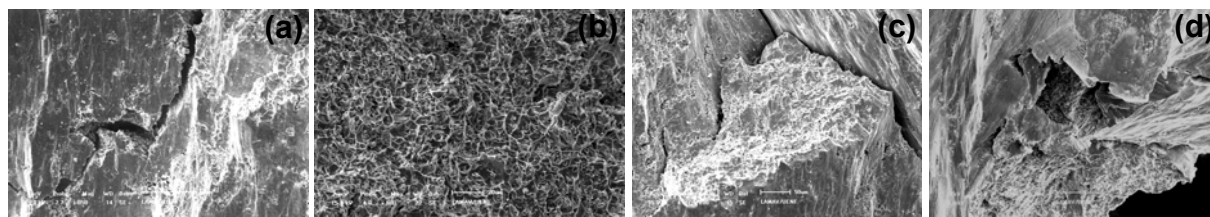


Figura 8. Superfície de fratura da liga TiNi recozida a (a, b) 300°C; e (c, d) 350°C e submetida ao ensaio de compressão.

Observa-se na Figura 9 a morfologia da superfície de fratura da liga TiNi recozida a 400°C (Figuras 9a e 9b), 450°C (Figuras 9c e 9d) e 470°C (Figuras 9e e 9f) que apresentam similaridades com um aspecto de fratura do tipo dúctil com microcavidades (Figuras 9d e 9e), e linhas de deformação típica de fratura frágil (Figuras 9a e 9b). A fratura do material na Figura 9c ocorre por clivagem ao longo de planos cristalográficos específicos. Ainda destaca-se nas Figuras 9a-9f partículas que parecem estar se desfragmentando da superfície de fratura, estas partículas também foram observadas por microscopia ótica da liga recozida e identificadas como precipitados dispersos de Ti₂Ni.

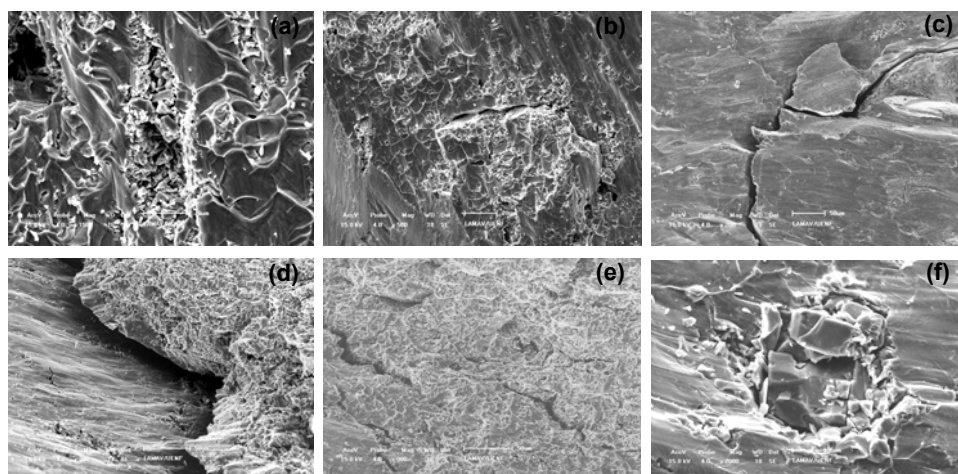


Figura 9. Superfície de fratura da liga TiNi recozida (a, b) a 400°C; (c, d) a 450°C; e (e, f) a 470°C e submetida ao ensaio de compressão.

A morfologia na Figura 10 mostra o aspecto de fratura da liga recozida a 500°C (Figuras 10a e 10b) e a 550°C (Figuras 10c e 10d). Destacam-se as linhas de deformação, bem como várias trincas. Observa-se também na Figura 10b, na ampliação de 2.000X, o aspecto em que o material parece se desfragmentar. As Figuras 10c e 10d apresentam trincas ao mesmo tempo em que se têm linhas de deformação e microcavidades.

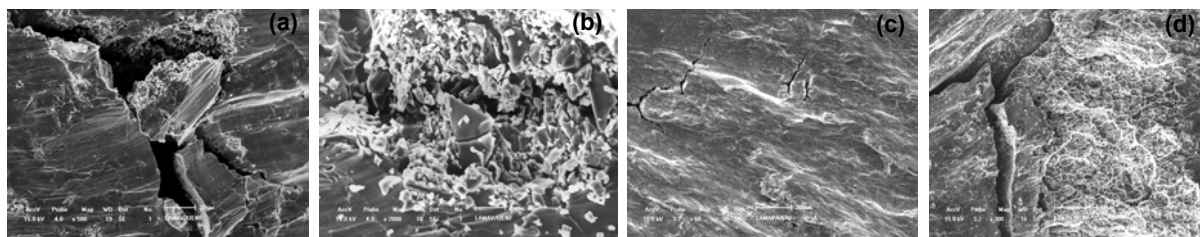


Figura 10. Superfície de fratura da liga TiNi recozida (a, b) a 500°C; e (c, d) a 550°C e submetida ao ensaio de compressão.

4 DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X mostraram alterações nos difratogramas após o TT e deformação revelando a sensibilidade da liga TiNi. Assim, destaca-se a predominância da fase martensítica B19', bem como a participação da fase intermediária R e da fase estável Ti₂Ni. A liga recozida a 550°C, que apresentou a estrutura B19'+B2+Ti₂Ni, sendo deformada sofreu TMR induzida sob tensão do tipo B2→B19'/R, com reorientação das fases martensítica B19' e de transição R. As transformações na estrutura, ocorridas no patamar de “pseudo-escoamento”, são correlacionadas com o acúmulo de deformação do EMF.

A difração de raios X na liga TiNi recozida a 550°C revelou a presença da fase de alta temperatura B2, sendo assim, o valor elevado na resistividade elétrica após este TT está de acordo com o valor encontrado na literatura^(9,17) que determinam os valores de resistividade na faixa de $82 \pm 18 \mu\Omega.cm$ para fase de alta temperatura. Nas medidas de resistividade ocorreu um desvio nos resultados, evidenciando possível influência de várias fases presentes no material. As ligas TiNi com EMF exibem distintos valores de resistividade devido às suas diferentes características e comportamentos de transformação martensítica.⁽¹⁸⁾ É interessante destacar ainda que a liga apresenta menores valores de resistividade elétrica no recozimento a 400 e 470°C (Figura 5) estando de acordo com a resistividade para as ligas ordenadas^(19,20) que tende a diminuir.

Verifica-se ainda na Figura 5 que no recozimento a 300°C a liga apresenta uma elevada resistividade elétrica, ao mesmo tempo em que sua estrutura revela uma notável presença da fase R, estando, desta forma, de acordo com a literatura^(18,21) que destaca que o aparecimento da fase intermediária R é caracterizada por um aumento na resistividade elétrica da liga TiNi.

Na liga de TiNi recozida em distintas temperaturas, predominantemente martensítica, a deformação se desenvolve por maclagem.⁽⁶⁾ À medida que a carga é imposta ao material tem-se à deformação elástica até que começa a ocorrer alguma TMR, reorientação da estrutura e acúmulo de deformação correlacionada com EMF até 10% de deformação. O módulo encontrado durante a deformação elástica E2 é maior do que o E1. Com a descarga ocorre o alívio de tensões acompanhado pela transformação em sentido oposto, pois o estado sob tensão não é estável termodinamicamente, fazendo com que a martensita fique reorientada e o material tende a voltar ao estado inicial, no entanto a deformação não é recuperada plenamente e ainda permanece na liga de TiNi recozida alguma deformação acumulada. Com o aumento da tensão o material se deforma proporcionalmente até que começa aparecer às primeiras trincas que se propagam até a ruptura completa do material, que se deformou plasticamente.

O módulo de elasticidade encontrado no presente trabalho apresentou um decréscimo no TT a 400°C, variando em forma de “V”, estando de acordo com o

trabalho de Huang⁽¹⁷⁾ que destaca que o módulo de elasticidade em um fio de TiNi policristalino varia em forma de “V”. A redução do módulo de elasticidade da liga no recozimento a 400°C indica uma maior deformação elástica. Segundo Lifshic *et al.*⁽¹⁹⁾ e Matlakhova⁽⁴⁾ nas ligas que sofrem TMR os módulos de elasticidade sofrem uma queda e passam por um mínimo, indicando, no caso de aquecimento, uma perda de rigidez elástica da malha martensítica.

As amostras de TiNi recozidas analisadas por MEV, após a deformação, revelaram uma morfologia associada à fratura do tipo dúctil-frágil por cisalhamento e clivagem que exibem uma deformação complexa correlacionada com a TMR, deformação elástica e plástica com uma grande absorção de energia, apresentando regiões com linhas de deformação e cavidades fibrosas esféricas ou alongadas. A fase estável Ti₂Ni também foi observada na morfologia das amostras fraturadas. Esta fase estável aparece também nos contornos de grãos e assim é impossível utilizá-la para melhorar as características de memória de forma,⁽⁶⁾ pois fragiliza o material. Neste sentido, a fase estável Ti₂Ni que apareceu no material em forma de precipitados, se desfragmentou ainda mais com a deformação demonstrando a sua fragilidade.

5 CONCLUSÕES

A liga TiNi com a composição determinada como 51,6 at.%Ti a 48,4 at.%Ni (46,5%Ti a 53,5%Ni em peso), é sensível ao TT de recozimento e deformação, composta predominantemente pela fase martensítica B19', bem como apresenta a fase estável Ti₂Ni e a fase R. A fase de alta temperatura B2 foi encontrada na liga recozida a 550°C, entretanto, não foi revelada após a deformação, sofrendo TMR induzida sob tensão. O material se deforma plasticamente até 27,8%-29,4% com uma tensão que varia de 2.640 MPa a 2.764 MPa, até sua fratura que possui aspecto morfológico do tipo dúctil-frágil resultado de deformação complexa envolvendo TMR, deformação plástica e elástica convencional.

A resistividade elétrica também mostrou ser sensível ao TT apresentando uma redução no recozimento a 400°C e 470°C, característica das ligas ordenadas, e revelou ainda um aumento da resistividade no recozimento a 300°C correlacionado com a presença da fase intermediária R. Os valores de resistividade elétrica encontrados no presente trabalho estão na faixa de 70 ± 10 μΩ.cm e são compatíveis com os da fase martensítica B19'.

Dentre as distintas temperaturas de TT utilizadas no presente trabalho, o recozimento a 400°C se mostrou mais viável para obter uma combinação de propriedades e estrutura otimizada para as ligas com EMF indicando um potencial para a aplicação na área tecnológica.

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem o apoio à pesquisa concedido pela Faperj, CNPq e CAPES, bem como o apoio técnico oferecido pelo Laboratório de Materiais Avançados (Lamav) da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

REFERÊNCIAS

- 1 OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. In: OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. (eds.) Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998, p. 01-26 e 27-48.
- 2 WU, X. D., WU, J. S., WANG, Z. Variation of electrical resistance of near stoichiometric NiTi during thermo-mechanic procedures. Smart Materials and Structures, v.8, Issue 5, 1999, p. 574-578.
- 3 MIYAZAKI, S. Development and characterization of shape memory alloys. In: FREMOND, M., MIYAZAKI, S. Shape memory alloys. International Centre for Mechanical Sciences, n. 351. Springer Wien New York, 1996, p. 69-114, 142.
- 4 MATLAKHOVA, L. A. Desenvolvimento dos regimes de deformação e tratamento termomecânico das ligas a base de TiNi para criação dos elementos de força em construções com o efeito de memória de forma. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais Metálicos e Tratamentos Térmicos). Instituto de Metalurgia e Materiais (IMET), Moscou, Rússia, 1988, 193 p.
- 5 TOBUSHI, H., KITAMURA, K., YOSHIMI, Y. DATE, K. Bending Deformation and Fatigue Properties of Precision-Casting TiNi Shape Memory Alloy Brain Spatula. In: CISMASIU, C. (ed.) Shape Memory Alloys. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, (2010), p. 41-60.
- 6 OTSUKA, K., REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science, 2005, 50, pp. 516-528, 532-544, 561-566, 587-590, 632, 633.
- 7 MARGOLIN, H. M., ENCE, E., NIELSEN, J. P. Titanium-nickel phase diagram. Trans. AIME, v. 197, 1953, p. 243-247.
- 8 POOLE, D. M., HUME-HOTHERY, W. The equilibrium diagram of the system nickel-titanium. J./Inst. Metals. V. 83, 1954, p. 473-474.
- 9 FUKUDA, T., SABURI, T., DOI, K., NENNO, S. Nucleation and Self-Accommodation of the R-Phase in Ti-Ni Alloys. Materials Transactions, JIM, vol. 33, n. 3, 1992, p. 271-277.
- 10 SABURI, T. Ti-Ni shape memory alloys. In: OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. (eds.) Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998, p. 49-96.
- 11 WASILEWSKI, R. J. Stress-assisted martensite formation in TiNi. Scripta Metallurgical, v. 5. n. 2, 1971, p. 127-130.
- 12 HE, Z., GALL, K. R., BRINSON, L. C. Use of Electrical Resistance Testing to Redefine the Transformation Kinetics and Phase Diagram for Shape-Memory Alloys. Metallurgical and Materials Transactions. V. 37A, march, 2006, p. 579-587.
- 13 ELAHINIA, M. H., HASHEMI, M., TABESH, M., BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. Progress in Materials Science, Nov. 2011, p. 1-36.
- 14 GIROTTO, E. M., SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. Quím. Nova, vol. 25, n. 4, 2002, p. 639-647. ISSN 0100-4042.
- 15 HUANG, X.; ACKLAND, G. J.; RABE, K. M. Crystal structures and shape–memory behaviour of NiTi. Nature Materials, n. 2, 2003, p. 307-311.
- 16 PURDY, G. R., PARR, J. G. A study of the titanium-nickel system between Ti₂Ni and TiNi. Trans. Of AIME. Vol. 221, n. 3, 1961, p. 636-639.
- 17 HUANG, W. Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures. PhD dissertation of engineering. Cambridge, Inglaterra, University of Cambridge, 1998, 175 p.
- 18 WU, S. K., LIN, H. C., LIN, T. Y. Electrical resistivity of Ti–Ni binary and Ti–Ni–X (X = Fe, Cu) ternary shape memory alloys. Materials Science and Engineering, A438-440, 2006, p. 536–539.
- 19 LIFSHIC, B. G., RRAPOSHKIN, V. C., LINECKIY, YA. L. Propriedades físicas de metais e ligas. Ed. Metalurgia, Moscou, 1980, 319 p. (Livro em Russo).

- 20 HUMMEL, R. E. Electronic Properties of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd ed., 1992, p. 75-96.
- 21 FEDOTOV, S. G., MATLAKHOVA, L. A., KOVNERISTYY, Y. K., ZHEBYNEVA, N. F. Structural changes in alloy TiNi with the shape memory affect during deformation. Phys. Met. Metall. Vol. 65, n° 3, 1988, pp 133-139.