

EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM UMA LIGA DE NI-TI EQUIATÔMICA SUBMETIDA AO TRATAMENTO DE ENVELHECIMENTO EM TEMPOS CURTOS¹

Patrícia Freitas Rodrigues²
Shimeni Baptista Ribeiro³
Andersan dos Santos Paula⁴
Claudia Marques Fontanezzi⁵
Heide Heloise Bernardi⁶
Jorge Otubo⁶

Resumo

Uma chapa laminada a quente proveniente de uma liga de Ni-Ti, com composição próxima a equiatômica e baixa graduação de impurezas, foi utilizada neste estudo a cerca da influência de tempos curtos de encharque próximo a 500°C no envelhecimento associado a características estruturais e termofísicas. É sabido que os tratamentos térmicos e termomecânicos, o teor de Ni e Ti, a adição de elementos de liga e a presença de impurezas, bem como as transformações de fase envolvidas são fatores que podem influenciar na estrutura, no comportamento do efeito memória de forma ou na superelasticidade numa dada condição de trabalho. Foram analisadas as temperaturas de transformação de fase através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as fases presentes a temperatura ambiente por difração de raios X (DRX).

Palavras-chave: Ligas Ni-Ti; Efeito de memória de forma; Superelasticidade; transformação de fase.

PHASE TRANSFORMATIONS STRUCTURAL EVOLUTION OF A Ni-Ti EQUIATOMIC ALLOY SUBMITTED TO AGING TREATMENT AT SHORT TIME¹

Abstract

A hot-holed Ni-Ti alloy sheet, with a composition near equiatomic and low level of contaminations, was used analyze the influence of short soaking times close to 500°C on the aging associated to structural and thermophysics characteristics. It is well known that the thermal and thermomechanical treatment, Ni and Ti content, alloying addition, the presence of impurities the involved phase transformations are factors that may influence on the structure, shape memory effect or superelastic behavior related to a working condition. The phase transformation temperatures were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and the presence of phases at room temperature by X-ray diffraction (XRD).

Key words: Ni-Ti alloys; Shape memory effect; Superelasticity; Phase transformations.

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

² Mestranda, Eng. Metalúrgica, EEIMVR, VMT, Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ M.Sc., Doutoranda em Eng. Metalúrgica, EEIMVR, PPGEM, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁴ D.Sc., Professora Adjunta, EEIMVR, PPGEM, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁵ D.Sc., Pós-Doutoranda, ITA, DEM, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁶ D.Sc., Professor Adjunto, ITA, DEM, São José dos Campos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas NiTi com efeito de memória de forma ou superelasticidade são ligas metálicas que apresentam solubilidade moderada do Níquel (Ni) e do Titânio (Ti), assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas⁽¹⁾.

Estas ligas possuem a habilidade de retornar a forma ou o tamanho previamente definido, quando submetidas a um tratamento termomecânico apropriado. A transformação de fase martensítica promove a recuperação da forma das ligas com memória de forma, gerando dois tipos de efeitos, a pseudoelasticidade e o efeito com memória de forma. Estas propriedades despertam interesses tecnológicos, e as ligas possuem inúmeras aplicações⁽²⁾.

As temperaturas de transformação de fase são geralmente observadas acima da temperatura ambiente para as ligas ricas em Ti, enquanto nas ricas em Ni se situam abaixo da temperatura ambiente⁽³⁾. Tendo a possibilidade de formação de até três fases nas ligas binárias e para algumas adições de elementos de liga: B2 (austenita) de mais alta temperatura, cúbica do tipo CsCl; fase-R (martensita) de temperatura intermediária, trigonal com distorção romboédrica; e B19' (martensita) de temperatura mais baixa, monoclinica. As ligas apresentam excepcionais propriedades físicas e mecânicas, porém o processo de obtenção desses materiais pode ser um fator complicador para o entendimento do comportamento de policristais associado à transformação de fase, pois as estruturas cristalinas das fases de mais baixa temperatura estão associadas a texturas cristalográficas complexas (fase-R e B19'). Outro fator de grande influência diz respeito à composição química, já que pequenas alterações na proporção equiatômica entre o Ni e o Ti, além de causar grandes alterações nas temperaturas de transformação de fase, podem gerar precipitados que não são capazes de experimentar transformações martensíticas, introduzindo tensões internas na interface matriz-precipitado e agindo como obstáculos à movimentação das discordâncias. Como também, um último fator importantíssimo refere-se à presença e teor de impurezas como C e O, os quais irão se combinar com o Ti e/ou Ni formando TiC, TiO₂ e/ou Ti₄Ni₂O decrescendo o teor efetivo de Ti e/ou Ni livre para contribuir na formação das fases austenita e martensita associadas às temperaturas de transformação de fase.

A precipitação em ligas de Ni-Ti, em condição de equilíbrio e associada a temperaturas altas e tempos longos, pode ocorrer em forma de Ni₃Ti e Ti₂Ni, sendo simples de serem encontradas em ligas ricas em Ni e Ti, respectivamente. Podemos ainda encontrar em fases metaestáveis, como Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti₂ em ligas ricas em Ni, em condição de equilíbrio metaestável. Na determinação de quais precipitados se formarão na matriz de B2 quando do envelhecimento a diversas temperaturas após solubilização com temperatura de encharque a 1.000°C, pode-se observar três intervalos de temperatura, em cada um dos esquemas de decomposição é singular⁽³⁾:

- Envelhecimento a temperaturas abaixo de 680°C: NiTi → NiTi + Ni₄Ti₃ → NiTi + Ni₃Ti₂ → NiTi + Ni₃Ti
- Envelhecimento a temperaturas entre 680°C e 750°C: NiTi → NiTi + Ni₃Ti₂ → NiTi + Ni₃Ti
- Envelhecimento a temperaturas entre 750°C e 800°C: NiTi → NiTi + Ni₃Ti

Os precipitados também afetam as características da transformação martensítica, podendo atuar como centros de nucleação para a formação da fase R. A introdução

de finos precipitados de Ni_4Ti_3 no recozimento ou a introdução de células de discordâncias através de ciclos de deformação/aquecimento são capazes de mudar a transformação martensítica de $B2 \leftrightarrow B19'$ para $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$. Este comportamento é explicado pelo fato de os precipitados e células de discordâncias induzirem o aparecimento de campos de tensões na matriz circundante. Estes campos de tensões produzem uma forte resistência às grandes deformações associadas com a formação de $B19'$. A fase-R produz uma deformação na rede cristalina significativamente menor, o que permite posteriormente a formação de $B19'$ no resfriamento e de $B2$ no aquecimento⁽⁴⁻⁷⁾.

O processamento de ligas Ni-Ti geralmente envolve tratamentos termomecânicos, o que leva à precipitação de partículas metaestáveis de Ni_4Ti_3 . Estas partículas são coerentemente precipitadas na matriz, têm forma lenticular e podem formar oito variantes. As partículas de Ni_4Ti_3 afetam as características da transformação martensítica favorecendo a formação da fase-R e afetando o conteúdo de Ni na matriz. O comportamento da transformação austenita-martensita em dois estágios envolve os perfis de concentração de Ni entre partícula e diferenças nas barreiras de nucleação entre a fase-R e $B19'$ ⁽⁵⁾.

Em particular, as propriedades das ligas de Ni-Ti com teores de Ni acima de 50,5%at são muito sensíveis aos tratamentos térmicos entre 300°C e 500°C.

O presente trabalho visou compreender a influência do tempo de recozimento (envelhecimento) em temperaturas em torno 500°C, com tempos curtos de permanência, nas características estruturais à temperatura ambiente (fases e precipitados presentes) e características termofísicas (temperaturas e sequências de transformação de fases) de uma liga de Ni-Ti quase equiatômica (contendo 55%Ti, 0,05%C, 0,084%O em peso (p/p)), proveniente de uma chapa laminada a quente, após encharque a 850°C, em escala piloto e submetida a um tratamento térmico de solubilização a 850°C por uma hora seguido de resfriamento em água. Com dois posteriores tratamentos de recozimento seguidos a 500°C por 30 min cada e um terceiro tratamento de recozimento por 30 min em distintas temperaturas (400, 450 e 500°C).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

O material em estudo é uma chapa laminada a quente com temperatura de início próxima a 850°C para reduzir a espessura de 18 mm para 1,6 mm proveniente de uma liga Ni-Ti com 51%at.Ni (55%Ti, 0,05%C, 0,084%O em peso (p/p)) elaborada pelo professor e pesquisador Dr. Jorge Otubo do Instituto Tecnológica da Aeronáutica (ITA), Brasil. Espera-se que esse material exiba característica de superelasticidade acima da temperatura ambiente, com base na sua composição química.

2.2 Métodos

O material em estudo foi submetido a tratamentos térmicos de solubilização e recozimento para precipitação, e suas propriedades termofísicas e fases presentes foram posteriormente avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de raios X nas condições como recebida e após cada etapa de tratamento térmico. Os tratamentos térmicos e as análises de Difração de raios X, foram

realizados na Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) da Universidade Federal Fluminense (UFF). Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas no ITA.

2.2.1 Tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno de resistência elétrica do tipo vertical com atmosfera ao ar.

Primeiramente, o material em estudo foi submetido a um tratamento térmico de solubilização, a uma temperatura de 850°C por 1 hora sendo resfriado em água a temperatura ambiente. Posteriormente, este material foi dividido em pequenas amostras com dimensão de 15 mm (direção transversal - DT) por 20 mm (direção de laminação - DL), em seguida as amostras foram submetidas aos tratamentos de recozimento, visando formação de precipitados junto a matriz de B2. A divisão das amostras a partir da chapa laminada a quente foi feita por meio de um processo de corte abrasivo em uma máquina de corte de precisão (Isomet 1000) com o auxílio de disco de diamante.

Os tratamentos de recozimento para precipitação foram realizados da seguinte forma:

- após se separar uma amostra na condição solubilizada, todas as amostras foram aquecidas até 500°C e mantidas por 30 min seguido de resfriamento em água;
- novamente separou-se uma amostra referente ao primeiro recozimento a 500°C, todas as amostras restantes foram aquecidas novamente até 500°C durante 30 min seguido de resfriamento em água;
- novamente separou-se uma amostra referente ao somatório dos efeitos do primeiro e segundo recozimento de 500°C, as três amostras restantes foram submetidas a um tratamento final de recozimento em distintas temperaturas (400°C, 450°C e 500°C) com duração de 30 min e resfriamento em água.

De modo a facilitar a apresentação dos resultados e análise dos mesmos, as amostras em questão foram denominadas por: CR (como recebida); TT0 (tratamento de solubilização); TT1 (primeiro tratamento térmico de recozimento a 500°C/30 minutos); TT2 (segundo tratamento térmico de recozimento a 500°C/30 minutos); TT3, TT4 e TT5 referentes ao tratamento térmico final de recozimento nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C, respectivamente, por 30 minutos cada.

2.2.2 Difração de raios X (DRX)

As amostras para DRX, foram extraídas da chapa laminada a quente (CR) e das distintas amostras submetidas aos tratamentos térmicos citados acima. Essa extração deu-se por meio de um processo de corte abrasivo em uma máquina de corte de precisão (Isomet 1000) com o auxílio de disco de diamante. Após o corte, as amostras foram embutidas à quente (resina fenólica) de modo a favorecer o lixamento de uma de suas faces respectiva ao plano normal, com o intuito de remover a camada de óxido em sua superfície.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas com auxílio de uma lixadeira rotativa manual até 4.000 mesh. Posteriormente a etapa de lixamento, as amostras embutidas foram imersas em uma solução de 45 ml de HNO₃, 45 ml de H₂O e 10 ml HF, por aproximadamente 60 min. Esta decapagem ácida foi realizada com intuito de remover a camada deformada proveniente da etapa de lixamento.

As fases presentes (B2, fase-R e B19') a temperatura ambiente, em cada uma das amostras em estudo, foram determinadas com o auxílio da análise da difração de

raios-X. A variação das intensidades dos picos foram medidas com base no acoplamento $\theta/2\theta$, variando 2θ de 20° a 110° com passo de $0,02^\circ$ num modo de varredura contínuo.

2.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Similar as amostras de DRX, foram extraídas da chapa laminada a quente (CR) e após cada etapa de tratamento térmico, amostras com massa entre 30 a 40 mg para análise de DSC, com auxílio da máquina de corte precisão. Após esta etapa de corte, as amostras foram submetidas à mesma decapagem ácida descrita na preparação das amostras de DRX.

Para as análises de DSC foi utilizado um equipamento Netzsch modelo 404 C/1/G, Pegasus, com forno de baixa temperatura (-150°C a 600°C), com ciclos térmicos entre -80°C e 150°C e taxa de aquecimento e resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As temperaturas de início e fim das transformações de fase foram analisadas a partir dos gráficos gerados pelos ensaios de cada uma das amostras nas distintas etapas do processamento em estudo.

3 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos a partir de análises de DSC, onde pode-se observar as temperaturas e sequências de transformação de fase no material em estudo. Pelos ensaios realizados não foi possível detectar as temperaturas de transformação de fases das amostras nas condições como recebida (CR) e solubilizadas (TT0) na faixa de temperatura onde as amostras foram submetidas aos ciclos térmicos (-80 a 150°C). Supõe-se que nesta condição como recebida (CR) houve a supressão das transformações de fase devido às tensões residuais introduzidas na austenita durante o processo de deformação associado ao efeito do encruamento e recuperação nas etapas finais com temperaturas mais baixas (comparado ao do encharque prévio a 850°C). No entanto, na condição solubilizada (TT0) supõe-se que o campo de estabilidade da austenita compreende temperaturas mínimas de pelo menos -80°C , devido as modificações estruturais na ligas associadas a uma temperatura de encharque (850°C) alta o suficiente para promover completa recristalização e dissolução de precipitados que possam ter se formados durante o resfriamento na etapa de laminação a quente.

No que diz respeito as amostras submetidas as etapas posteriores de recozimento (TT1, TT2, TT3, TT4 e TT5) foi possível observar as temperaturas de transformação de fase, associada a transformação em duas etapas ($B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B19'$) durante o resfriamento. Verifica que quanto maior o tempo de permanência na temperatura de encharque de 500°C (TT1, TT2 e TT5) maiores são as temperaturas para formação da fase-R e de $B19'$. No entanto, para as amostras com os tratamentos de recozimento finais a 400°C (TT3) e 450°C (TT4), verifica-se que as temperaturas de formação da fase-R e de $B19'$ são maiores para o tratamento de 400°C . Relativas às transformações verifica-se que a temperatura de início das transformações no aquecimento são menores que a temperatura de transformação no resfriamento associada a transformação de $B2 \rightarrow R$. De acordo com a literatura^(4,8-11), este comportamento é um indício que as transformações no aquecimento ocorreram em múltiplas etapas ($B19' \rightarrow R$, $B19' \rightarrow B2$ e $R \rightarrow B2$) em distintos pontos da matriz de $B19'$, onde as primeiras regiões (temperaturas mais baixas) a se transformarem estão associadas a transformação de $B19' \rightarrow R$ e as últimas (temperaturas mais altas) associadas a transformação de $R \rightarrow B2$. Verifica-se no caso das transformações no

aquecimento comportamento similar às transformações no resfriamento, ou seja, quanto maior o tempo de permanência na temperatura de encharque a 500°C (TT1, TT2 e TT5) maiores são as temperaturas de transformação; e para o tratamento de recozimento final a 400°C (TT3) e 450°C (TT5) as temperaturas de transformação são superiores para o tratamento de 400°C.

Tabela 1. Sequências e Temperaturas de Transformação de Fase extraídas das curvas de DSC

Amostras	Sequências e Temperaturas de transformação de Fase (°C)											
	Resfriamento						Aquecimento					
	B2→R		B2→B19'		R→B19'		B19'→R		B19'→B2		R→B2	
	R _{ir}	R _{ir}	M _i '	M _f '	M _i ''	M _f ''	R _{ia}	R _{fa}	A _i '	A _f '	A _i ''	A _f ''
CR	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
TT0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
TT1	18,0	-1,0	-	-	-35,0	-50,0	8,0	*	*	*	*	12,0
TT2	22,2	7,0	-	-	-35,0	-48,0	12,0	*	*	*	*	23,0
TT3	48,2	30,9	-	-	1,8	-6,4	42,6	*	*	*	*	47,0
TT4	41,9	32,3	-	-	-5,3	-14,3	37,6	*	*	*	*	42,9
TT5	23,7	13,7	-	-	-18,6	-27,4	22,2	*	*	*	*	27,3

A, R e M referem-se as fases B2, R e B19', respectivamente. Os subscritos i e f referem-se as temperaturas de início (1% formado) e de fim (99% formado) da transformação de fase durante o resfriamento (r) e aquecimento (a). (-) não detectado. (*) indefinido.

As Figuras de 1 a 3 referem-se aos resultados dos ensaios de DRX, para avaliação das fases presentes à temperatura ambiente nas amostras de acordo com as condições de processamento definidas na seção de Materiais e Métodos: CR (como recebida) e TT0 (tratamento de solubilização) – Figura 1; TT1 (primeiro tratamento térmico de recozimento a 500°C – 30 minutos) e TT2 (segundo tratamento térmico de recozimento a 500°C – 30 minutos) – Figura 2; TT3, TT4 e TT5 relativas ao tratamento térmico final de recozimento nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, respectivamente, por 30 minutos cada – Figura 3.

Pode-se se verificar que a amostra como recebida (Figura 1a) é totalmente austenítica a temperatura ambiente, com evidências de precipitados de Ni₄Ti₃, e com nível de tensão de residual elevado na sua estrutura evidenciada pelo alargamento do pico de difração identificado para fase B2 (110) quando comparado à condição solubilizada (TT1 – Figura 1b) totalmente austenítica e com nível de tensão residuais muito inferior, devido ao tratamento de solubilização a 850°C.

As amostras submetidas aos dois primeiros tratamentos de recozimento de 500°C apresentaram-se austeníticas a temperatura ambiente (Figura 2a e 2b), resultados que estão de acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 para as amostras TT1 e TT2. Não foi possível detectar por DRX a fase-R na amostra TT2 (de acordo com os resultados de DSC, a temperatura de início de formação de fase-R (R_{ir}) foi de 22,2°C), pois os principais picos de difração da fase-R estão próximos ao pico (110) de B2 e tem uma intensidade muito menor.

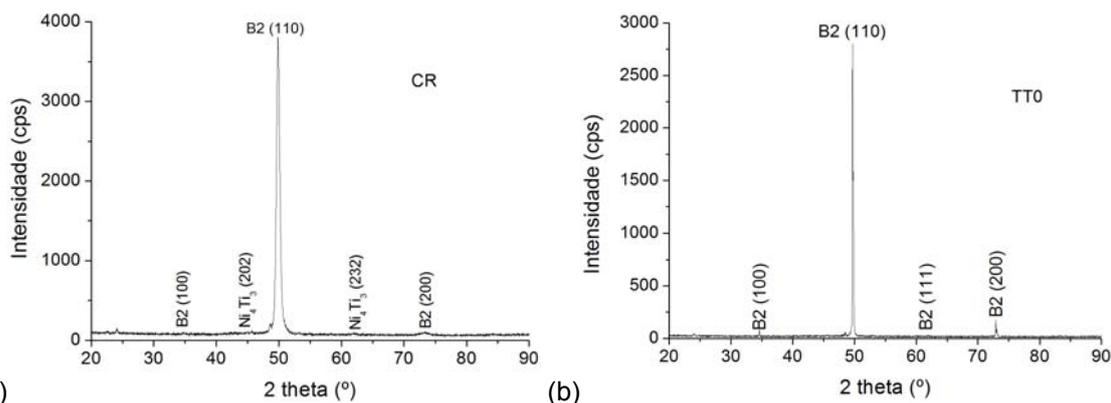


Figura 1 – Espectros de DRX das amostras a temperatura ambiente, nas condições (a) como recebida (CR) e (b) solubilizada (TT0).

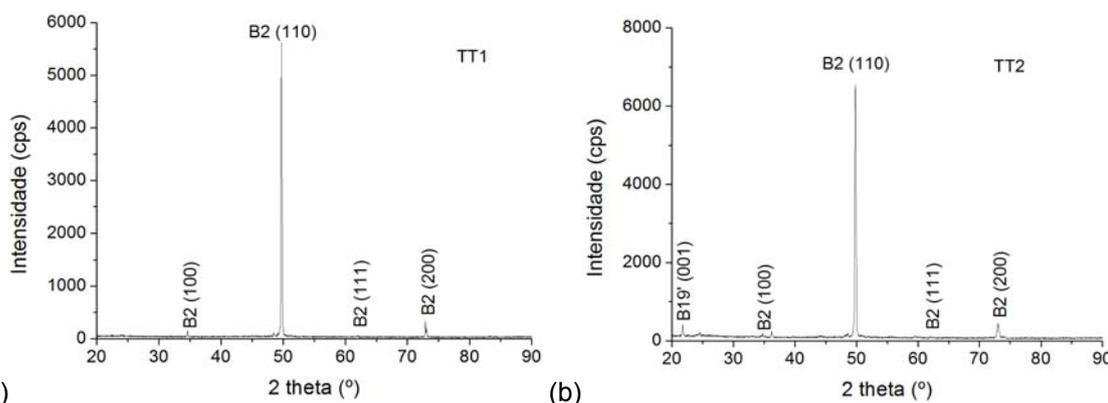


Figura 2 – Espectros de DRX das amostras a temperatura ambiente, nas condições dos dois primeiros tratamentos de recozimento a 500°C (a) TT1 e (b) TT2.

Referentes ao tratamento térmico final, nos espectros do tratamento a 400°C (TT3) e 450°C (TT4) foi possível identificar a fase R e B19', como evidenciado na análise de DSC pelas temperaturas de início e fim da fase R superiores a temperatura ambiente (20°C) Figura 3a,b. Nestas condições também foi possível detectar a fase B19', com maior evidencia para amostra TT4 (Figura 3b) do que para amostra TT3 (Figura 3a). Porém com base nos resultados DSC, a temperatura de início da formação (M_f) de B19' nas amostras TT3 e TT4 são 1,8 e -5,3°C, respectivamente, cerca de 20 a 25°C inferior da temperatura ambiente.

Na Figura 3c, referente a amostra TT5, verifica-se a presença de B2 e do precipitado Ni_4Ti_3 . Apesar da temperatura de início da formação da fase-R ser igual a 23,7°C (Tabela 1), muito próxima a temperatura ambiente, não foi possível observar sua presença pelo espectro de DRX. Pois os primeiros picos de difração associados ao início da formação da fase-R são (112) e (300) e estão localizados em posições angulares muito próximas a do pico de difração (110) de B2, que por possuir uma alta intensidade difração sobrepõe-se aos picos da fase-R referidos.

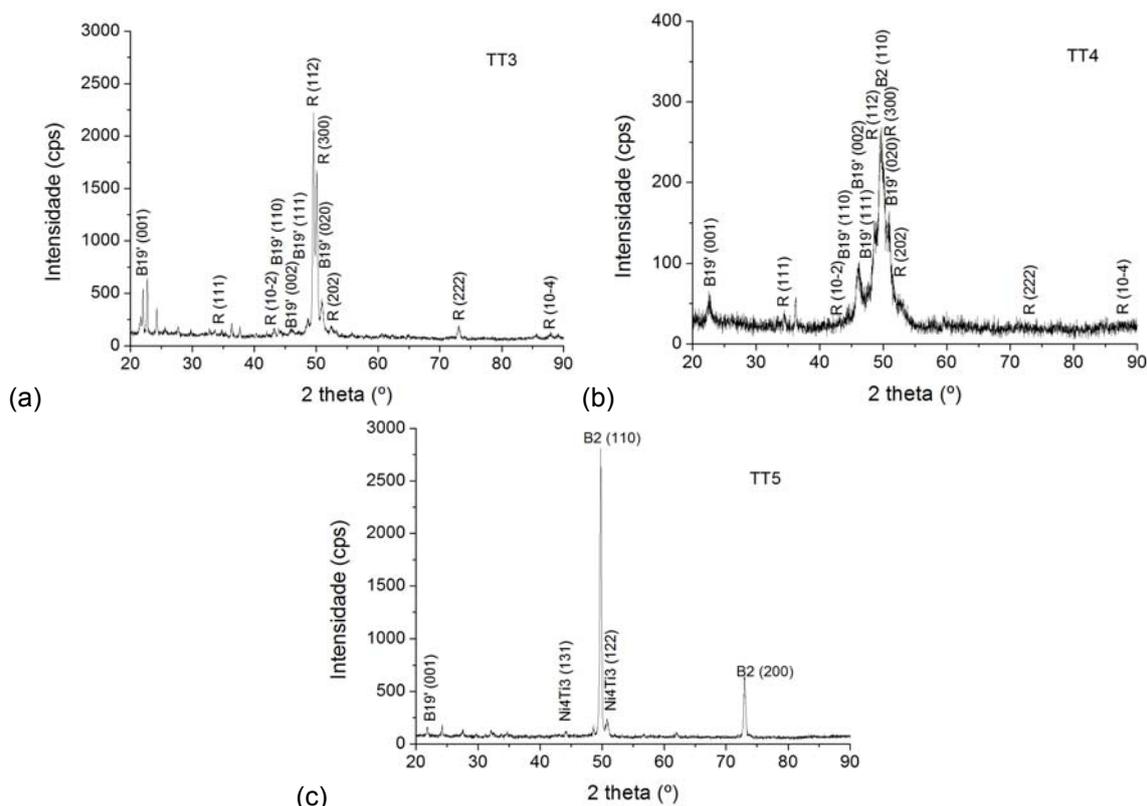


Figura 3 – Espectros de DRX das amostras a temperatura ambiente, nas condições do último tratamento de rezoimento a: (a) 400°C (TT3), (b) 450°C (TT4) e (c) 500°C (TT5).

4 DISCUSSÃO

Pode-se observar pelos resultados obtidos, nas análises de DSC, a evolução das sequências de transformação de fase pela detecção das transformações associadas ao caráter termoelástico da transformação e o incremento das temperaturas de formação da fase-R e B19' com o avanço das etapas dos tratamentos de recozimento. A existência da fase-R indica que o material foi submetido ao tratamento de envelhecimento que propiciaram a formação de precipitados semicoerentes de Ni_4Ti_3 em sua matriz, os quais inserem tensões residuais na região de interface matriz-precipitado, promovendo a transformação intermediária $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (em todo o volume do material) no resfriamento; e no aquecimento $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ em algumas regiões da microestrutura (associadas a uma maior nível de tensões residuais) e $B19' \rightarrow B2$ em outras regiões da microestrutura^(6,12).

Os resultados de DRX somente confirmam as evidências da precipitação de Ni_4Ti_3 nas condições recozidas associada a etapa de recozimento final a 500°C. Este fato reside na limitação do equipamento de DRX utilizado para detecção de precipitados com dimensão muito reduzida, como é o caso da evolução estrutural na precipitação destas ligas em temperaturas abaixo de 550°C^(3,6,12). Bem como a evidência da formação de fase R nas amostras submetidas a etapa de recozimento final a 400°C (TT3 - Figura 3a) e 450°C (TT4 – Figura 3b), por possuírem as maiores temperaturas de início de formação de fase-R (R_i) no resfriamento (Tabela 1). Este fato deve estar associado:

- as limitações da técnica de DSC e de cada equipamento de análise em detectar o momento real em termos de temperatura no qual a transformação iniciou e terminou, conforme estudado por A.S. Paula, et al.⁽¹²⁾. Associada a

maior sensibilidade da técnica de DRX para detecção de frações diminutas das fases presentes no material em estudo⁽¹²⁾.

- ao método adotado para determinação das temperaturas de início e fim de transformação. Qual consiste na definição da linha base do pico de transformação e ajuste de um par de retas nas regiões lineares dos picos (associadas ao início da transformação e ao fim da transformação), onde estas retas cruzarem a reta da linha base do pico, tem-se os valores das temperaturas de início e fim da transformação. Os valores obtidos dessa forma normalmente revelam percentuais muito superiores aos reais eventos de início e fim da transformação, conforme foi estudado por A.S. Paula, et al.⁽¹²⁾ e F.M. Braz Fernandes, et al.⁽¹³⁾.

A evolução dessas estruturas de acordo com as condições do tratamento térmico, pode ser observada nos resultados presentes neste trabalho. Visto que o tratamento de solubilização com temperatura de manutenção a 850°C propiciou a estabilização da fase B2 por completa recristalização da estrutura e dissolução completa de qualquer precipitação que pudesse se fazer presente na condição prévia (como recebida – laminada a quente)⁽⁶⁾. Enquanto temperaturas mais baixas nos tratamentos subsequentes propiciaram a formação de precipitados de Ni₄Ti₃ e a formação da fase-R, a qual se torna estável a temperatura ambiente até um tempo máximo de tratamentos de recozimento a 500°C. Posteriormente, a temperatura de estabilidade desce com a continuidade de novos tratamentos de recozimento a 500°C (TT5 – Figura 3c), onde esta característica deve estar associada ao aumento na dimensão dos precipitados de Ni₄Ti₃ que torna sua interface incoerente reduzindo as tensões residuais na interface matriz-precipitado⁽⁴⁾. De acordo com a literatura⁽⁶⁾, tratamentos de recozimento com temperaturas de manutenção entre 200 e 350°C, em ligas de composições similares e ricas em Ni, apresentaram os melhores resultados em curtos e longos tempos permanência para a formação de precipitados de Ni₄Ti₃ e introdução de tensões residuais na matriz que irão contribuir para formação de fase-R⁽⁶⁾.

5 CONCLUSÃO

Os tratamentos térmicos propostos no presente trabalho foram eficientes no sentido de modificar a sequência de transformação a partir da condição laminada a quente (como recebida) e as temperaturas de transformação de fase nesses materiais com o incremento do tempo de encharque a 500°C. O que permite inferir que ocorrerá aumento na fração volumétrica de Ni₄Ti₃ junto à matriz austenítica, com o progresso dos tratamentos de recozimento, o qual impõe que o material sofra transformação em duas etapas no resfriamento (B2→R e R→B19') e múltiplas etapas no aquecimento (B19'→R; B19'→B2 e R→B2), efeito este possivelmente associado à tensões internas introduzidas no material. Porém, após o somatório de 90 minutos de tempo de encharque, além do aumento da fração volumétrica de Ni₄Ti₃, deve ter ocorrido um incremento dimensional no mesmo, diminuindo o grau de coerência/semi-coerência da interface matriz-precipitado, que afeta diretamente no decréscimo das tensões residuais introduzidas na matriz.

A introdução desses precipitados pelos tratamentos térmicos propostos permitiu produzir amostras com um misto de B2 e fase-R a temperatura ambiente (mais evidente na amostra TT3, com recozimento final a 400°C).

Agradecimentos

Os autores P.F.R., S.B.R., C.M.F. e A.S.P agradecem à Faperj e a CAPES pelo suporte financeiro (APQ-1 2009/02 E-26/110.414/2010) e bolsa de doutorado (S.B.R. e C.M.F.). Os autores H.H.B. e J.O. agradecem a Fapesp, CNPq, AEB, FINEP, Villares Metals SA e Multialloy Metais Especiais Ltda.

REFERÊNCIAS

- 1 KRISHNAN, R.V.; DELAEY, L.; WARLIMONT, H. et al. Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations, Part. 1 Structural and microstructural changes. *Journal of Materials Science*, vol. 9, p. 1521-1535, 1974.
- 2 TRANSFORMAÇÕES DE FASE DE LIGAS DE NITI PARA ORTODONTIA/Paulo Cesar Dahia Ducos. – Rio De Janeiro: Instituto Militar De Engenharia, 2006.
- 3 OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- 4 PAULA, A.S. Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti: Caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma, Tese de Doutorado, FCT/UNL, 2006.
- 5 MELTON, K.N.; MERCIER, O. The mechanical properties of NiTi-based shape memory alloys, *Acta Metallurgica*, v. 29, p. 393-398, 1981.
- 6 A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, Philos. *On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy - Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 148–151
- 7 LOPEZ, H.F.; SALINAS, A.; CALDERON, H. Plastic straining effects on the microstructure of a Ti-rich NiTi shape memory alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32, p. 717-729, 2001.
- 8 PAULA, A.S.; SILVA, R.J.C.; CANEJO, J.P.H.G.; MAHESH K.K.; BRAZ FERNANDES, F.M. Tensile Test Fracture Analysis in Ti-Rich Niti Shape Memory Alloy, In: *Proceedings da 10th Portuguese Conference on Fracture*, Fev. 2006.
- 9 PAULA, A.S.; SANTOS, C.M.L.; CANEJO, J.H.P.G.; MAHESH, K.K.; BRAZ FERNANDES, F.M.; VIANA, C.S.C. Textural Evolution in Ti rich and Ni rich Ni Ti Shape Memory Alloys Submitted to Thermomechanical Treatment with Marforming Steps, In: *Proceedings do 62º Congresso Anual da ABM*, p. 3426-3434, 2007.
- 10 PAULA, A.S., MAHESH, K.K., BRAZ FERNANDES, F.M., Textural Evolution by Multiple Steps of Marforming in Ti-Rich Ni Ti Shape Memory Alloy, *Proceedings do ESOMAT2009*.
- 11 LACKMANN, J. REGENSPURGER, R., MAXISCH, M., GRUNDMEIER, G., MAIER, H.J. Defect Formation in Thin Polyelectrolyte Films on Polycrystalline NiTi Substrates, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 3, p. 436-445, 2010.
- 12 PAULA, A.S., MAHESH, K.K., SANTOS, C.M.L., CANEJO, J.P.H.G., BRAZ FERNANDES, F.M., One- and two-step Phase Transformation in Ti-rich NiTi *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, v. 23, p. 25-32, 2006.
- 13 BRAZ FERNANDES, F.M., PAULA, A.S., CANEJO, J., MAHESH, K.K., SILVA R.J.C., kinetics Characterization of Martensitic Transformation on Ti-rich Ni-Ti SMA, In: *Proceedings do SMST 2004*.