

# EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DURANTE A DEFORMAÇÃO A QUENTE DE LIGA DE NITI INVESTIGADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM RADIAÇÃO DE SÍNCROTRON\*

Thiago Henrique Fernandes Dias Ferrão<sup>1</sup>  
Patrícia Freitas Rodrigues<sup>2</sup>  
Rodolfo da Silva Teixeira<sup>3</sup>  
Fabiana da Silva Santos<sup>4</sup>  
Naiara Vieira Le Sénéchal<sup>5</sup>  
Andrey de Moraes Barcelos Casanova<sup>6</sup>  
Andersan dos Santos Paula<sup>7</sup>  
Francisco Manuel Braz Fernandes<sup>8</sup>

## Resumo

As ligas de NiTi apresentam grande interesse devido as suas propriedades funcionais, tais como: efeito de memória de forma e superelasticidade. Tais propriedades são obtidas a partir dos processamentos termomecânicos. Esses processamentos permitem produzir materiais com formas adequadas de acordo com as aplicações finais e ainda controlar as temperaturas de transformação de fase, para aprimorar as características do material bem como suas propriedades funcionais. Ao aplicar o trabalho a quente no processamento deste tipo de liga adquirimos a microestrutura desejada para garantir o comportamento mecânico e propriedades funcionais adequados. Neste estudo o comportamento durante a deformação de uma amostra de NiTi rica em Ni, na condição bruta de fusão, foi investigado usando o ensaio de compressão a quente (850 °C) com uma taxa de deformação  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Os experimentos de difração de raio-x (DRX) e simulação termomecânica foram realizados na linha XRD1, LNLS – CNPEM, Campinas – Brasil. Os testes de compressão uniaxial foram realizados em um simulador termomecânico avançado, pelo sistema *Gleeble®Synchrontron*.

**Palavras-chave:** Processamento Termomecânico; Radiação de Síncrotron; NiTi Alloy.

## STRUCTURAL EVOLUTION DURING HOT DEFORMATION OF NITI ALLOY INVESTIGATED BY X-RAY SYNCHROTRON DIFFRACTION

### Abstract

NiTi alloys have attractive functional properties as shape memory effect and the superelasticity appropriated to be used in different segments. These functional properties are obtained through the thermomechanical process. Thermomechanical processes aim to obtain the appropriate shape of the material, to control phase transformation temperatures, to improve the alloy characteristics, and refine shape memory effect or superelasticity. To obtain the desired microstructure the hot work should be performed to assure the mechanical and functional properties adequate. In this study, the hot deformation of NiTi was investigated using high-resolution in-situ synchrotron x-ray diffraction method. Diffraction patterns were recorded at four moments; prior at room temperature (as-cast condition); at 850 °C (before deformation); under applied deformation at 850 °C with a deformation rate of  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  and after cooling at room temperature. Thus, analyzed and interpreted in view of the evolution of structure and mechanical behavior. The X-ray scattering and Thermomechanical simulation (XTMS) experiment were carried out the XRD1

beamline, LNLS - CNPEM, Campinas - Brazil. The uniaxial compression tests were carried out on an advanced thermomechanical simulator, the Gleeble® Synchrotron system.

**Keywords:** Thermomechanical Process; Synchrotron Radiation; NiTi SMA.

- <sup>1</sup> *Eng de Materiais, M.Sc., Doutorando do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCM), Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (SE/4), Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>2</sup> *Química Industrial, M.Sc., Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais, CENIMAT/i3N – FCT/ Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.*
- <sup>3</sup> *Eng Metalurgista, M.Sc., Doutorando do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>4</sup> *Eng<sup>a</sup> Metalurgista, M.Sc., Doutoranda em Engenharia de Materiais, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>5</sup> *Eng. Mecânica, Mestranda do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>6</sup> *Tecnólogo em Processos Metalúrgicos, M.Sc., Doutorando do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>7</sup> *Eng<sup>a</sup> Metalurgista, M.Sc. D.Sc., Professora Associada do PGCM e do curso de graduação em Eng. Metalúrgica/Materiais, PGCM, SE-4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>8</sup> *Eng Mecânico, M.Sc., D.Sc., Professor Associado, CENIMAT/i3N, FCT-UNL, Caparica, Lisboa, Portugal.*

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de NiTi são consideradas ligas de grande importância para diversas áreas devido as suas excepcionais propriedades mecânicas e funcionais. Propriedades funcionais tais como: efeito de memória de forma e superelasticidade são geralmente obtidas em ligas de NiTi com 49 a 51%at. Ni. O teor de Ni presente na liga tem influência direta no comportamento de suas propriedades. Quanto maior o teor de Ni maior será seu grau de dureza e menores serão as temperaturas de transformação que dão origem a fase(s) associada(s) a transformação martensítica [1,2,3].

As ligas de NiTi apresentam a alta temperatura a fase austenita (B2) estrutura do tipo ordenada e a baixa temperatura martensita (B19') estrutura monoclinica. É desejável que os processamentos destas ligas que resultam na homogeneização e refinamento microestrutural da mesma ocorram no campo de estabilidade da austenita [1,2]. Pois a liga na condição bruta de solidificação não apresenta características relevantes. Portanto, os lingotes fundidos são geralmente sujeitos ao trabalho a quente para dar forma ao lingote, melhorar as propriedades mecânicas e também reduzir a seção transversal facilitando assim todo o processamento [4].

Durante o trabalho a quente alguns fenômenos podem ser observados, tais como, recuperação dinâmica e recristalização dinâmica. Esses fenômenos são fundamentais para obtenção de uma microestrutura adequada, que por sua vez irá influenciar as propriedades mecânicas e funcionais do material, conseqüentemente sua aplicabilidade [5].

Existem dificuldades experimentais para se observar esses processos na microestrutura. Observações da evolução microestrutural são muito difíceis de serem feitas simultaneamente com a deformação. No entanto, a recuperação dinâmica e a recristalização dinâmica podem ser criticadas a partir de curvas tensão-deformação obtidas em ensaios mecânicos a quente como tração, compressão e torção [6,7].

Como esta etapa é fundamental para obter as características do produto final, os parâmetros do processamento devem ser controlados cuidadosamente.

Alguns trabalhos apresentam o estudo sobre a deformação a quente de ligas binárias de NiTi com 49,8 %at. Ni e 50,9 %at Ni., o que geralmente indica a ocorrência de recristalização dinâmica nesses materiais [8,9].

Neste trabalho foram observadas as características estruturais das etapas do ensaio de compressão a quente e o comportamento mecânico pela curva tensão versus deformação resultante de experimento in situ em uma máquina Gleeble instalada na linha de difração de Raios X do Laboratório de Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, Brasil.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1. Material

O material estudado foi uma liga de NiTi com composição próxima a equiatômica. Esta liga foi produzida a partir da fusão pelo processo VIM (vacuum induction melting) e refundida pelo processo VAR (vacuum arc remelting). A partir dos lingotes obtidos, foi cortado uma amostra com 10,0 x 4,9 x 4,6 mm. Essa amostra foi tratada termicamente a 950 °C durante 2 horas em forno de atmosfera controlada, com fluxo passante de argônio, e taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.

## 2.2. Métodos

Para este trabalho foram realizados ensaios de difração de raio-x e simulação termomecânica na linha XRD1, LNLS – CNEMP, Campinas, SP, Brasil.

### 2.2.1. Difração de radiação Síncrotron

As medidas de difração a partir de radiação de luz síncrotron foram realizados durante o ciclo termomecânico. O primeiro padrão foi coletado a temperatura ambiente, o segundo ao atingir 850 °C, o terceiro após deformação e o último após o resfriamento até a temperatura ambiente (final do ciclo). Um detector linear (Mythen-1K) foi usado para aquisição dos dados. A energia do feixe incidente usado foi 8 keV, com comprimento de onda utilizado de  $\lambda = 1.0332 \text{ \AA}$  [10]. Os dados foram tratados utilizando o programa HighScore (PANalytical) e a identificação dos picos foi baseada no banco de dados ICDD.

### 2.2.2. Ensaio Termomecânico

O teste de compressão uniaxial foi realizado com atmosfera de gás inerte, argônio, ( $10^{-2}$  mbar) e a deformação através de simulador termomecânico (Gleeble® 3S50) acoplado a fonte de radiação síncrotron, que nos permite observar a evolução estrutural durante a deformação imposta. Um esquema do ensaio realizado (tempo x temperatura x força) é apresentado na Fig. 1. Foi realizado um aquecimento com taxa de 200 °C/min e a deformação com uma taxa de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O ciclo térmico foi controlado por termopares soldados na amostra (Fig. 2). O ensaio mecânico realizado foi controlado pelo movimento simétrico das garras (Fig. 2). O controle de força foi realizado usando uma célula de carga de 44 kN.

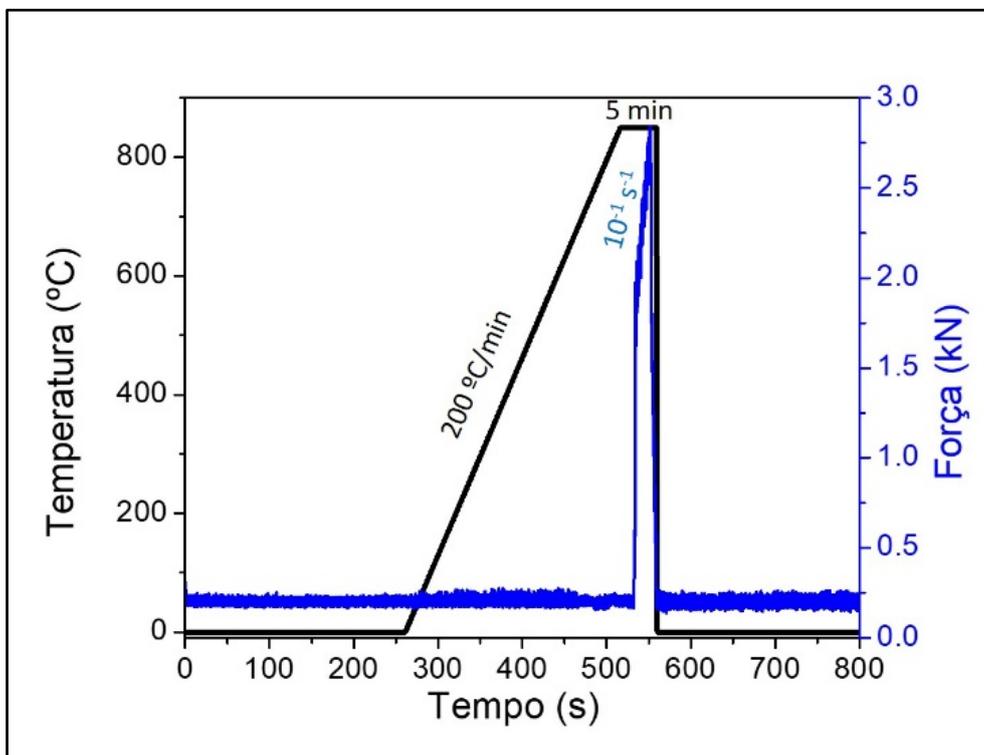


Fig.1 – Esquema do ensaio realizado.

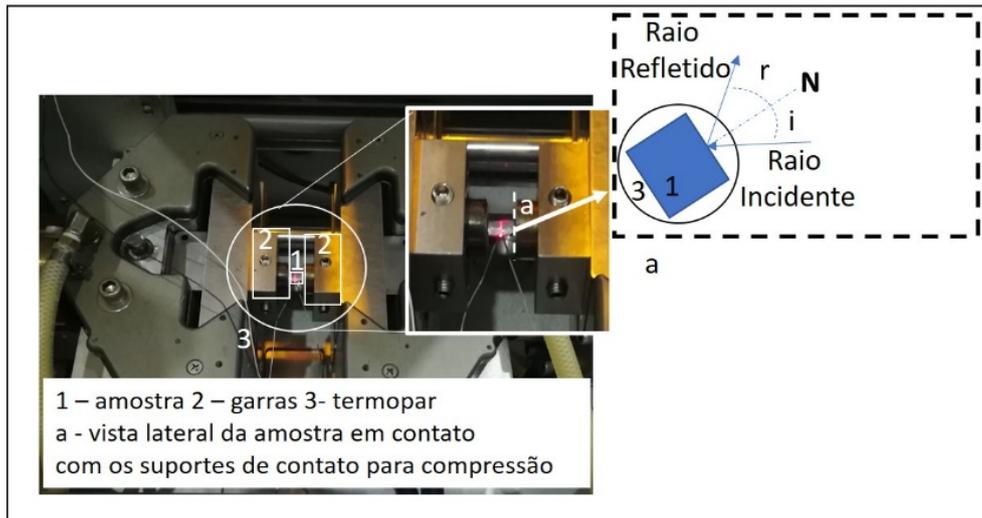


Fig. 2 – Esquema de posicionamento da amostra na Gleeble e incidência do raio na amostra.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização Estrutural

O estudo da evolução estrutural *in-situ* será dividido em quatro etapas em função do ciclo térmico adotado: a primeira etapa de temperatura ambiente; a segunda ao se atingir 850 °C sem deformação, a terceira após a deformação imposta e a quarta a temperatura ambiente após resfriamento a partir de 850 °C.

#### 1ª Etapa - Temperatura Ambiente (Inicial)

Na Fig. 3 é apresentado o difratograma de DRX para amostra em estado bruto de solidificação, sem histórico de processamento termomecânico. Pode-se observar o pico de austenita, B2 (110), se apresenta pouco definido.

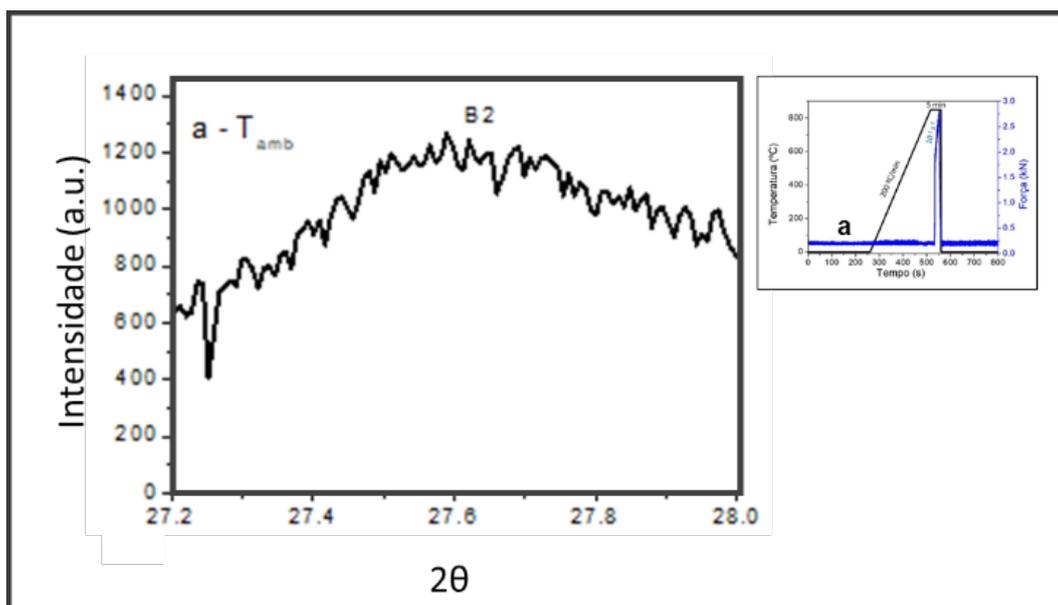


Fig. 3 – Difratograma para amostra a temperatura ambiente (Inicial).

## 2ª Etapa - Após aquecimento a 850 °C

Na Fig. 4 é apresentado o difratograma da amostra ao final do aquecimento até 850 °C. O pico de B2 (110) apresenta melhor definição nesta etapa, como resultado do tratamento térmico imposto. Como esperado uma vez que a austenita (B2) é estável a temperaturas mais altas. Neste difratograma ainda é possível observar a presença do óxido  $Ti_4Ni_2O$ . Este óxido é comumente observado nestas ligas devido ao processo de fusão destas ligas. No entanto o aparecimento deste óxido não apresenta influência direta nas propriedades funcionais destas ligas.

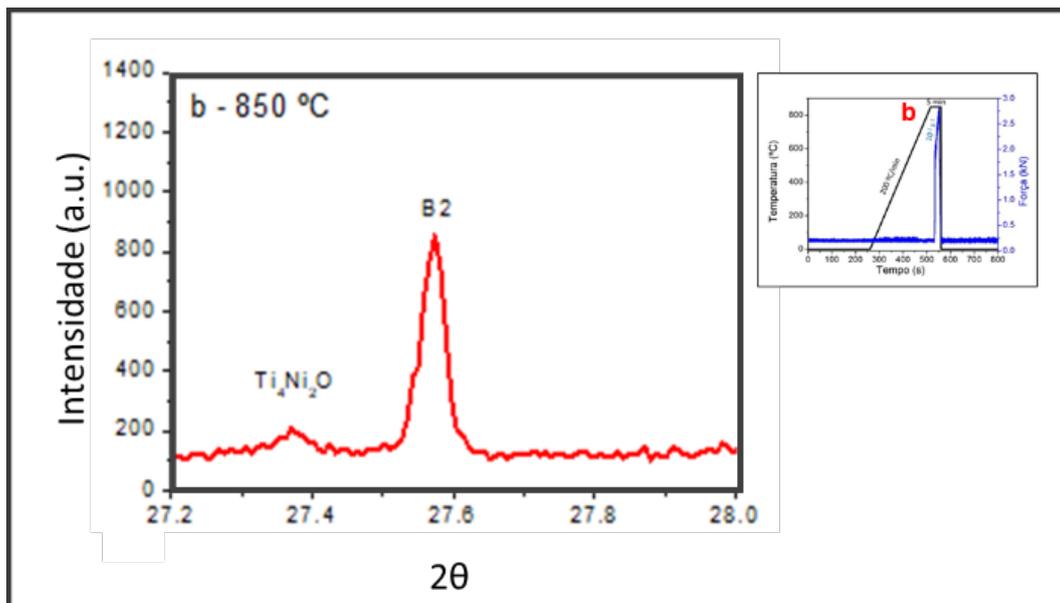


Fig. 4 – Difratograma para amostra após aquecimento até 850 °C.

## 3ª Etapa - Pós deformação a 850 °C

Na Fig. 5 é apresentado o difratograma para a amostra após a deformação a alta temperatura. Quanto ao pico de DRX da austenita, B2 (110), pode-se observar características da deformação, tais como: o deslocamento de B2 (110) para valores maiores de  $2\theta$ , indicando uma redução de  $d$  (distância interplanar). Essas características ainda podem ser observadas a partir dos valores de FWHM (Tabela 1). Na etapa pós deformação observa-se um aumento deste valor (FWHM), devido aos fenômenos ocorridos durante a deformação.

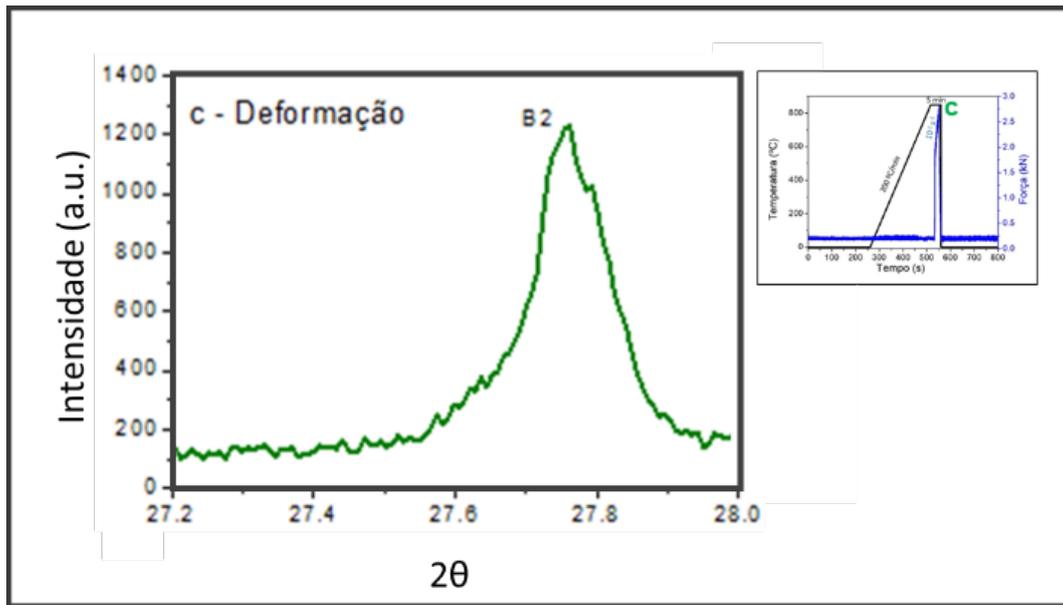


Fig. 5 – Difratoograma para amostra após deformação a 850 °C.

#### 4ª Etapa - Temperatura Ambiente (Final)

Na Fig. 6 pode ser observada uma característica de restauração da matriz deformada a quente. Ao comparar os difratogramas apresentados na Fig. 5 e Fig. 6, pode-se verificar a possibilidade de ocorrência do fenômeno de recuperação. Pode-se ainda observar uma redução do valor de FWHM indicando a possível alteração de defeitos existentes na matriz.

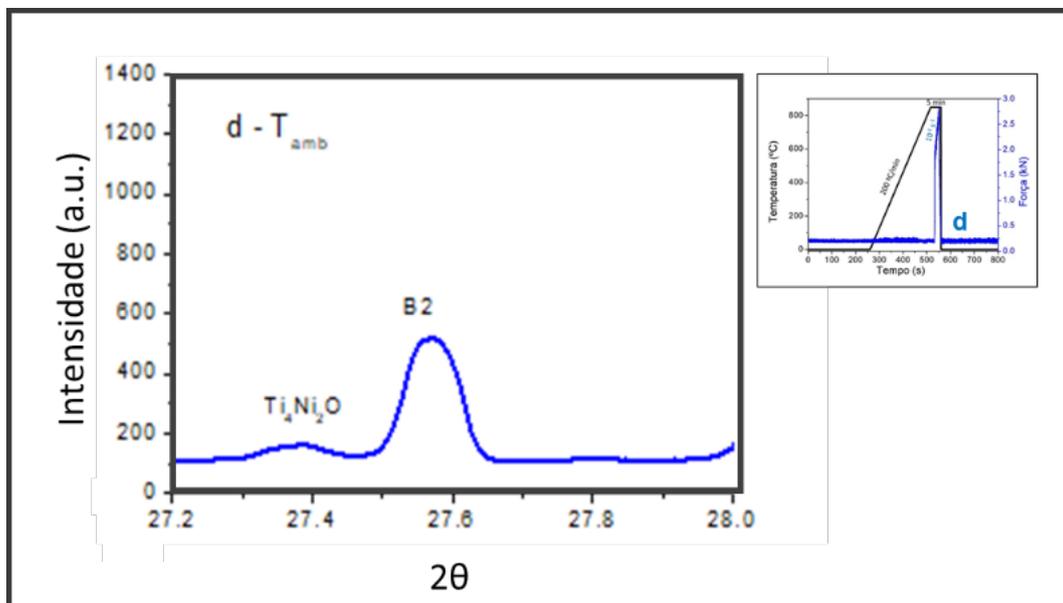
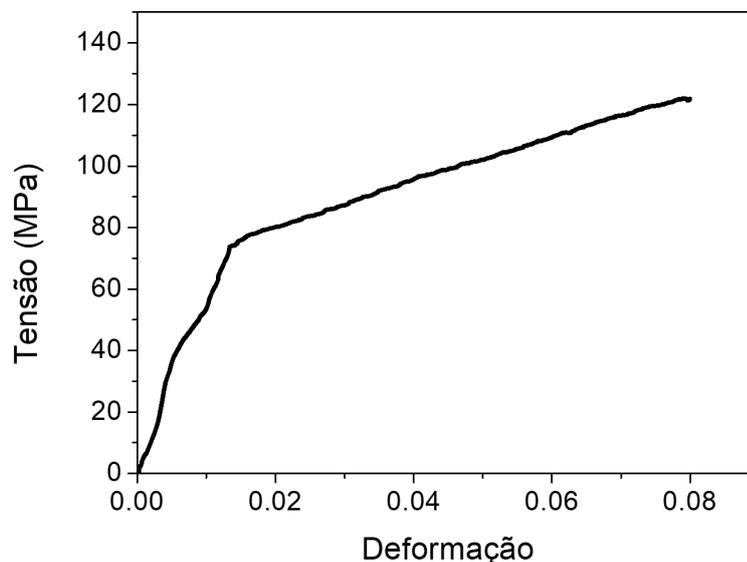


Fig. 6 – Difratoograma para amostra a temperatura (Final).

Tabela 1 – Valor FWHM	
Amostras	FWHM
T(amb) - Inicial	0,90
850 °C	0,04
Deformação	0,13
T(amb) - Final	0,10

### 3.1. Caracterização Mecânica

Os dados, do comportamento mecânico, extraídos da deformação a quente são apresentados no gráfico (Fig. 4) tensão *versus* deformação. A medida que o material é deformado a quente, a quantidade de defeitos cristalinos aumenta. Quando a deformação ocorre a alta temperatura, a um certo momento ocorrerá a compensação dos defeitos formados pelos defeitos eliminados. Ao alcançar este ponto encontra-se um estado no qual a quantidade de defeitos permanece constante (“*steadystate*”). O ponto de tensão crítica é próximo a 74 MPa. Após atingir este ponto, pode-se observar uma tendência para aumento do valor da tensão de acordo com a deformação. Isso pode traduzir a ocorrência de endurecimento da matriz. Este ensaio não promoveu a ocorrência de outros fenômenos. Para que outros fenômenos ocorram necessita-se da combinação de diversos fatores, tais como: a temperatura de deformação, velocidade de deformação, energia de defeito de empilhamento [11]. Na curva de tensão versus deformação apresenta um aumento de zero para a tensão esperada para o ensaio. Apresentando um aumento para este valor, mesmo não sendo tão acentuado quando nas temperaturas mais baixas. Observa-se um segundo estágio de deformação, quando a taxa de endurecimento do trabalho diminui, até que finalmente se estabiliza. Para isso leva-se em consideração a tensão, temperatura e taxa de deformação. Após este estágio pode-se observar ainda o aumento do fluxo de tensão como resultado de possível precipitação ou eliminação de texturas. Para taxa de deformação ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) usada neste trabalho é encontrado o fenômeno de recuperação dinâmica, como descrito também por outros autores.



**Fig. 4** - Gráfico tensão *versus* deformação

O comportamento observado neste estudo está diretamente relacionado as características da liga em questão e as condições escolhidas para realização deste ensaio.

#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados para o ensaio a quente realizado:

- Através deste ensaio é possível observar a mudança estrutural ao longo do ensaio de compressão a quente;
- Em função da combinação de diversos fatores foi possível observar a ocorrência do fenômeno de recuperação dinâmica, mas não de recristalização dinâmica;
- A técnica de DRX combinada com a análise da curva de tensão *versus* deformação é adequada para verificar a ocorrência de fenômenos tais como recuperação dinâmica durante a deformação a quente;
- Resultados obtidos neste trabalho poderão fornecer subsídios para estabelecimento de ajuste em parâmetros de processamento para este tipo de liga.

#### Agradecimentos

Os autores T.H.F.D.F., R.S.T. e A.M.B.C agradecem a CAPES as bolsas de doutorado no IME / Brasil. P.F.R. agradece a CAPES bolsa de doutorado pleno no exterior (E-26/ 111.435/2012 – CsF/ Brazil – BEX 11943-13-0). F.S.S. agradece ao CNPq a bolsa de mestrado no IME / Brasil. N.V.S. agradece a CAPES a bolsa de mestrado no IME/Brasil. A.S.P agradece ao CNPq a bolsa de produtividade a Pesquisa (PQ-2 – Processo 307798/ 2015-1). P.F.R., F.M.B.F, agradecem o financiamento do CENIMAT/I3N pelo COMPETE 2020, FCT, projeto UID/CTM/50025/2013. Os autores agradecem ao Projeto MIDAS. Os autores agradecem aos recursos financeiros do PROAP/CAPES e LNLS/CNPEM que permitiram a realização dos experimentos no LNLS, bem como estada dos autores T.H.F.D.F. e A.S.P durante toda campanha.

#### REFERÊNCIAS

- 1 OTUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511–678.
- 2 SUN L, HUANG W M, DING Z, ZHAO Y, WANG C C, PURNAWALI H, TANG C. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Materials and Design*, 2012, 33(1): 577–640.
- 3 MEHRABI K, BAHMANPOUR H, SHOKUH FAR A, KNEISSL A. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 481–482: 693–696.
- 4 FRICK C P, ORTEGA A M, TYBER J, MAK SOUND A E M, MAIER H J, LIU Y N, GALL K. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 405(1–2): 34–49.
- 5 SADRNEZHAAD S K, MIRABOLGHASEMI S H. Optimum temperature for recovery and recrystallization of 52Ni48Ti shape memory alloy. *Materials and Design*, 2007, 28(6): 1945–1948.
- 6 KHAMEI A A, DEGHANI K. Modeling the hot-deformation behavior of Ni60wt%–Ti40wt% intermetallic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1–2): 377–381.

- 7 MORAKABATI M, ABOUTALEBI M, KHEIRANDISH S, KARIMI TAHERI A, ABBASI S M. High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1399–1404.
- 8 MORAKABATI M, KHEIRANDISH S, ABOUTALEBI M, KARIMI TAHERI A, ABBASI S M. A study on the hot workability Shu-yong JIANG, et al/*Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 140–147 147 of wrought NiTi shape memory alloy. *Materials and Science Engineering A*, 2011, 528(18): 5656–5663.
- 9 MORAKABATI M, ABOUTALEBI M, KHEIRANDISH S, KARIMI TAHERI A, ABBASI S M. High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1399–1404.
- 10 CARVALHO, A M G, ARAÚJO, D H C, CANOVA, H F, RODELLA, C B, BARRETT, D H, CUFFINI, S L, COSTA, R N, NUNES, R S. X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS, *J. Synchrotron Rad.* (2016). 23, 1501–1506.
- 11 PADILHA, A F, SICILIANO JR, F. *Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura*. Terceira Edição, Revisada e Ampliada. São Paulo: ABM Livros, 2005. 248f. Volume Único.