



UNICAMP

## TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DA LIGA COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA NiTi

Sadamu Koshimizu e Cláudio S. Yamamoto  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
C.P. 11049 - Pinheiros - 05422-970 - São Paulo - Brasil



cbecimat

A transformação martensítica, particularmente na liga NiTi com a composição próxima da equiatômica, tem suscitado muitas dúvidas em relação aos efeitos anômalos conhecidos como fenômenos pré-martensíticos. Neste trabalho a transformação martensítica é estudada através das medidas de atrito interno a baixa frequência em função da temperatura e dos tratamentos térmicos. Os resultados obtidos até agora sugerem, por analogia com outros sistemas, que existe uma transição ordem-desordem nas proximidades da temperatura de 650°C. A influência desta transição ordem-desordem na transformação martensítica poderia explicar as anomalias classificadas como fenômenos pré-martensíticos.

### INTRODUÇÃO

O efeito de memória de forma e o comportamento pseudo-elástico são fenômenos com vasta aplicação nos campos da engenharia, medicina e odontologia [1]. Várias ligas apresentam estes fenômenos em maior ou menor grau e todas estas ligas tem em comum transformação martensítica termoelástica. Tanto o efeito de memória de forma como a pseudoelasticidade são fenômenos intimamente relacionados com a transformação martensítica termoelástica. Entre as ligas com efeito de memória de forma, a mais estudada é sem dúvida a liga NiTi, próxima da composição equiatômica. A estrutura da fase de alta temperatura (fase beta, austenita) da liga NiTi é cúbica de corpo centrado, B2, do tipo CsCl. Esta fase transforma martensiticamente, em baixa temperatura, numa fase com distorção monoclinica da estrutura B19, de simetria mais baixa [2]. No entanto a transformação martensítica na liga NiTi próxima da composição equiatômica, tem suscitado algumas controvérsias em relação a existência de uma fase pré-martensítica ou seja de uma pré-transformação precursora da transformação martensítica [3,4,5]. Segundo Ling e Kaplow [5,6] os fenômenos pré-martensíticos são causados por uma transformação B2 + R. Nesta transformação a fase com estrutura cúbica de corpo centrado B2 sofre uma distorção romboédrica. Esta fase com distorção romboédrica é designada de fase R. De acordo com estes autores, três tipos de transformações são possíveis na liga NiTi: B2 + R; R + M e B2 + M, onde M representa a fase martensítica com estrutura B19 com distorção monoclinica. Mais tarde foi mostrado por Goo e Sinclair [7] que a fase R não é pré-martensítica, i.é., não é necessariamente uma fase precursora da martensita. Recentemente foi mostrado por Jardine, Ashbee e Bassett [8] que o comportamento da quantidade de fase R em função da temperatura de envelhecimento é similar de uma transformação ordem-desordem. A origem da fase R e a natureza das transformações desta fase são algumas dúvidas que ainda persistem.

O objetivo deste trabalho é verificar experimentalmente as possíveis mudanças na transformação martensítica em resposta a diferentes tratamentos térmicos. As técnicas experimentais utilizadas são as medidas de atrito interno em função da temperatura e difração de raio X.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras. A liga NiTi de composição nominal equiatômica (45% Ti em peso) foi fabricada a partir da esponja de Ti e do níquel eletrolítico. Os lingotes obtidos tem formato cilíndrico com 135mm de comprimento e diâmetros de 12 e 15mm. Os lingotes foram submetidos a laminação a quente até atingir o formato de fio com 1mm de diâmetro. Os fios foram produzidos utilizando os canais dos cilindros de laminação. Os detalhes da fabricação da liga e produção de fios, assim como evolução microestrutural estão descritos na referência [9]. A análise da composição química revelou 45,5% de titânio em peso; dois métodos foram utilizados microssonda eletrônica e análise por energia dispersiva de raio X. As amostras utilizadas tanto para medida de atrito interno como para difração de raio X são os fios de diâmetro de 1mm.

Medidas de atrito interno. A variação sensível do atrito interno durante uma transição de fase, torna este método um valioso instrumento para o estudo, em particular, de uma transformação martensítica [10,11]. Neste trabalho as medidas foram realizadas em amostras em forma de fio (1mm de diâmetro e aproximadamente 50mm de comprimento) num pêndulo de torção invertido a baixa frequência. O intervalo de temperatura varrido foi da temperatura do nitrogênio líquido até 100°C. As medidas foram realizadas durante esfriamento e aquecimento, para observar a transformação martensítica e a transformação inversa. A taxa de resfriamento/aquecimento durante a medida foi mantida constante a 1°C/min.

Difração de raio X. A difração de raio X foi realizada a temperatura ambiente em amostras na forma de fio. A manutenção da forma de fio para obtenção dos difratogramas é importante no sentido de que garante o mesmo tratamento térmico realizado nas amostras de atrito interno. Assim cada amostra de difração era constituída de juxtaposição de seis fios de 1mm de diâmetro e comprimento de aproximadamente 20mm.

## RESULTADOS

A transformação martensítica é caracterizada pela existência de um pico de atrito interno entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ . Na transformação inversa o pico é observado entre  $A_s$  e  $A_f$ . Os valores de atrito na fase austenítica são, em geral, bem menores do que os da fase martensítica. As medidas de atrito interno foram efetuadas em fios submetidos a dois diferentes tratamentos térmicos: a) 650°C durante 1 hora, seguido de resfriamento no forno (resfriamento lento), e b) 650°C durante 1 hora seguido de resfriamento rápido em água.

As figuras 1 e 2 mostram o atrito interno em função da temperatura para os fios com tratamentos (a) e (b) respectivamente. Em ambas as figuras, a curva 1 corresponde ao resfriamento (transformação martensítica) e a curva 2 ao aquecimento (transformação inversa). A frequência de oscilação foi da ordem de 0,5 Hz. O que se observa é que o resfriamento rápido desloca o pico de transformação em direção as baixas temperaturas. Além disso o atrito interno é bem mais elevado e o pico torna-se mais largo. As temperaturas características obtidas da figura 1 são:  $M_s = 52^\circ\text{C}$ ;  $M_f = -30^\circ\text{C}$ ;  $A_s = 10^\circ\text{C}$  e  $A_f = 72^\circ\text{C}$ . Para a figura 2 estas temperaturas são  $M_s = 0^\circ\text{C}$ ;  $M_f = -160^\circ\text{C}$ ;  $A_s = -145^\circ\text{C}$  e  $A_f = 15^\circ\text{C}$ .

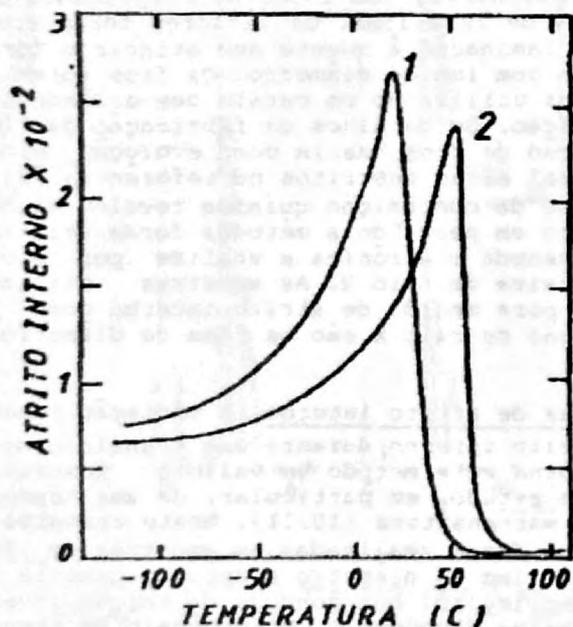


Figura 1. Atrito interno em função da temperatura no fio de NiTi tratado a 650°C por 1 hora seguido de resfriamento lento.

Os difratogramas correspondentes aos tratamentos (a) e (b) estão mostrados nas figuras 3 e 4, respectivamente. Na figura 3, os picos de maior intensidade são indicados A, B, C, D e E. Estes picos correspondem ao ângulo  $2\theta$  de 42,4; 44,4; 41,3; 43,8 e 45,0 graus respectivamente. Na figura 4 (tratamento b) os dois principais picos são A e B que correspondem a 42,4 e 44,4 graus respectivamente. De acordo com Mukherjee et al [4], o pico a 42,4 graus corresponde à intensidade de reflexão do plano (110) da fase beta (estrutura B2) e os picos a 41,3; 43,8 e 45,0 graus correspondem às reflexões dos planos da fase martensítica (estrutura tipo B19). A reflexão que ocorre a 44,4 graus (tipo B) não variou de intensidade, portanto deve ser uma reflexão que não corresponde a estrutura da liga NiTi.

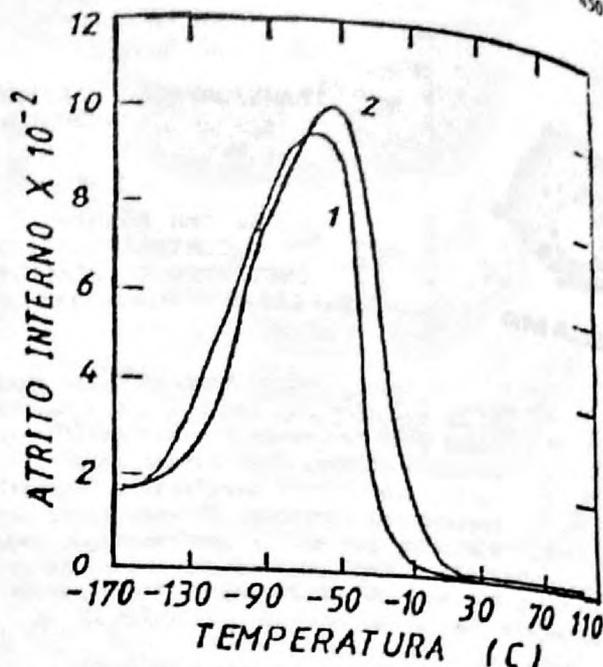


Figura 2. Atrito interno em função da temperatura no fio de NiTi tratada a 650°C por 1 hora seguido de resfriamento rápido em água.

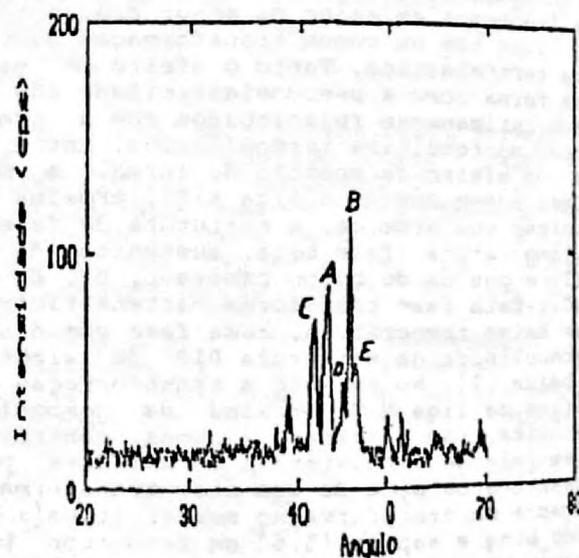


Figura 3. Espectro de difração de raio X em amostra NiTi tratada a 650°C por 1 hora e resfriada lentamente. Radiação Cu K  $\alpha$ .

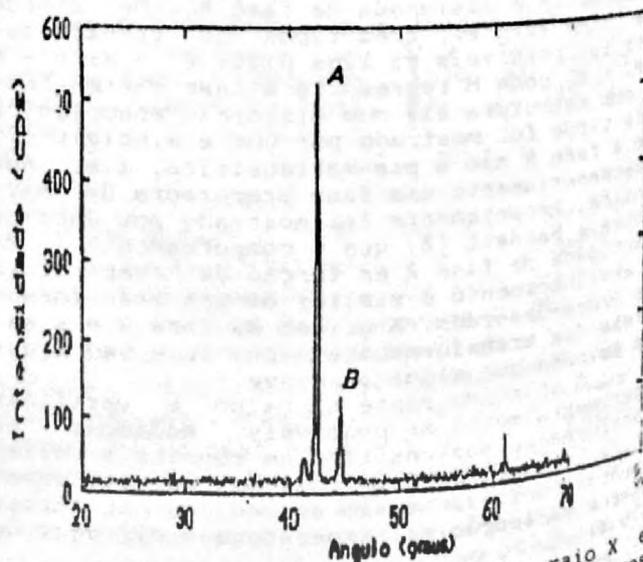


Figura 4. Espectro de difração de raio X em amostra NiTi tratada a 650°C por 1 hora e resfriada rapidamente em água. Radiação Cu K  $\alpha$ .

## DISCUSSÃO

Consideremos inicialmente os resultados da amostra com tratamento (b). A temperatura ambiente a medida de atrito interno (figura 2) mostra que a amostra está no estado austenítico; o difratograma (figura 4) confirma o resultado exibindo o pico correspondente à reflexão do plano (110) da fase beta (estrutura B2).

Para amostra com tratamento (a) a medida de atrito interno (figura 1) mostra que na temperatura ambiente está ocorrendo a transformação. O difratograma da figura 3 confirma o resultado mostrando que está ocorrendo um desdobramento do pico de intensidade de reflexão do plano (110) da fase beta, pela diminuição deste último e pelo aparecimento de picos correspondentes à estrutura martensítica.

O resultado experimental importante obtido é que o resfriamento rápido desloca a transformação martensítica em direção a temperatura mais baixa. A explicação para isto poderia ser a existência de uma transformação ordem-desordem da fase austenítica. Por exemplo, nas ligas Fe, Pt e CuAlNi, é observado que quanto maior a ordem, maior é a temperatura de transformação martensítica [8]. No caso dos tratamentos (a) e (b) em fios de NiTi, o resfriamento lento acarretaria num alto grau de ordem enquanto que o resfriamento rápido inibiria a transformação mantendo alto grau de desordem. Portanto, quanto mais rápida a temperatura, mais baixa é a temperatura de transformação martensítica.

A transformação ordem-desordem, sendo uma transição de segunda ordem [10], ocorre continuamente desde o estado completamente desordenado até a perfeita ordem. Assim dependendo do estado de ordem, a temperatura de transformação martensítica pode ocorrer num amplo intervalo da temperatura. Segundo Wang et al. [12] a transição ordem-desordem na liga NiTi ocorreria entre 600 e 700°C. No entanto apesar de extensivos estudos [6] esta transição não tem sido confirmada. Não há também estudos relacionando a influência da transição ordem-desordem na transformação martensítica da liga NiTi.

## CONCLUSÃO

O resultado importante apresentado neste trabalho é que a amostra submetida ao resfriamento rápido a partir de 650°C, apresenta temperatura de transformação martensítica mais baixa do que aquela submetida ao resfriamento lento a partir de 650°C. Este resultado está de acordo com a hipótese de existência de uma transição ordem-desordem entre 600 e 700°C, assumindo que a temperatura de transformação cresce com o aumento da ordem. Fica evidente que é importante procurar a verificação e a confirmação da existência ou não da transição ordem-desordem. É importante também estudar a influência desta transição na transformação martensítica para compreender melhor as anomalias pré-martensíticas.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao programa RHAE/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação tecnológica no ano de 1991, ao C.S. Yamamoto. Agradecemos também ao Sr. Nilton I. Morimoto da Engenharia Elétrica/EPUSP pela utilização do difratômetro de R-X.

## REFERÊNCIAS

- [1] Wayman, C.M., Journal of Metals, June 1980, pp.129-137.
- [2] Otsuka, K.; T. Sawamura e K. Shimizu, Phys. Status Solidi (a), 5(1971), pp.457-470.
- [3] Mercier, O.; K.N. Melton e Y. De Préville, Acta Metallurgica, 27(1979), pp.1467-1475.
- [4] Mukherjee, K.; M. Chandrasekaran e F. Milillo, em "Shape Memory Effects in Alloys", editado por Jeff Perkins, Plenum Press (1975), pp.177-201.
- [5] Ling, H.C. e R. Kaplow, Metallurgical Transactions A, 11A (1980), pp.77-83.
- [6] Ling, H.C. e R. Kaplow, Metallurgical Transactions A, 12A (1981), pp.2101-2111.
- [7] Goo, E. e R. Sinclair, Acta Metallurgica, 33 (1985), pp.1717-1723.
- [8] Jardine, A.P.; K.H.G. Ashbee e M.J. Bassett, J. of Materials Science, 23 (1988), pp.4273-4281.
- [9] Koshimizu, S. e C.S. Yamamoto, "Fabricação de fio da liga TiNi equiatômica com efeito de memória de forma", apresentado no 1º Simpósio Franco Brasileiro de Ciência dos Materiais, UFOP, Ouro Preto-MG (1992).
- [10] Nowick, A.S. e B.S. Berry, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press (1972).
- [11] Koshimizu, S. e W. Benoit, Journal de Physique, C4, Vol.43 (1982), pp.C4/697-684
- [12] Wang, F.E.; W.T. Buehler e S.J. Pickart, J. Appl. Phys. 36 (1965), pp.3232-3239.

## SUMMARY

The martensitic transformation, specially in the NiTi alloy near equiatomic composition, has been the subject of many discussions about the anomalous effects known as premartensitic phenomena. In this paper the martensitic transformation is investigated by internal friction measurements, at low frequency, as a function of temperature. The aim of this investigation is to verify the behavior of the internal friction during martensitic transformation in response to the various thermal treatments. The results obtained until now, in analogy with other alloy systems, suggest the existence of a order-disorder transition in the vicinity of 650°C. The influence of the order-disorder transition on the martensitic transformation should explain the anomalies classified as premartensitic phenomena.