



Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 77-83 ISSN 1809-8797

# REMAP

# Tratamentos Térmicos e Efeito do Envelhecimento Eletrotérmico na Evolução da Transformação de Fase de Ligas de Ti-Ni

C. A. N. Oliveira<sup>1\*</sup>, C. H. Gonzalez<sup>2\*\*</sup>, S. L. Urtiga Filho<sup>2</sup>, N. J. da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Pernambuco, Departamento de Mecânica

Av. Luiz Freira 500, Cidade Universitária CEP 50740-540, Recife-PE, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica

Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil

(Recebido em 05/04/2010; revisado em 16/08/2010; aceito em 13/06/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

# **Resumo:**

O processamento ao qual um material é submetido é capaz de modificar sua resistência mecânica. Fios de Ti-Ni obtidos através do processo de conformação por trefilação apresentam elevada densidade de defeitos. A reconfiguração destes defeitos permite o surgimento de alterações na transformação martensítica do material. Este estudo analisa o comportamento da transformação de fase martensítica e romboédrica em ligas de Ti-Ni mediante a variação do tratamento térmico, bem como do efeito da eletrotérmia. A técnica de caracterização por calorimetria (DSC) foi usada para avaliar o comportamento apresentado pela transformação de fase do material e a difração de raios-X foi usada para identificar as fases formadas. A avaliação do comportamento do material mediante diferentes condições de tratamento térmico e eletrotermia é importante quando se deseja utilizar o efeito Joule para ativar atuadores por grande período de tempo. Estas condições podem levar a modificação das temperaturas de transformação, bem como, a degradação do atuador.

Palavras-chave: Transformações martensíticas; transformação da fase R; tratamento térmico; envelhecimento eletrotérmico.

#### Abstract:

The processing to which a material is submitted is capable to modify its mechanical resistance. Ti-Ni wires obtained by die drawing conformation process exhibit a high density of defects. The reconfiguration of these defects allows the development of changes on the martensitic transformation. This study analyzes the behavior on the martensitic and rhombohedral phase transformation in Ti-Ni alloys due to heat treatment and electrothermal effect. The calorimetric characterization technique (DSC) was used to investigate the phase transformation behavior of the material and X-ray diffraction was used to identify the phases formed due to this procedure. The performance evaluation of the material through different heat treatment and electrothermal conditions is important when you want to use Joule effect to activate actuators for a large period of time. These conditions may lead to modification of the transformation temperatures, as well as the actuator degradation..

Keywords: Martensitic transformation; R-phase transformation; heat treatment; eletrothermal annealing effect.

# 1. Introdução

As ligas de Ti-Ni estão entre os materiais funcionais mais estudados na atualidade. Este intermetálico exibe o efeito memória de forma e a superelasticidade. Muitos estudos relacionados à recupareção de deformações em ligas equiatômicas de Ti-Ni vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se obter atuadores para uso em campos da engenharia e medicina. A presença da transformação romboédrica induz modicações na transformação de fase martensítica e estas mudanças são severamente estudadas com o objetivo de entender completamente o seu mecanismo.

Neste artigo fios de Ti-Ni com composição de Ti-50,4at%Ni (A1) e Ti-49,4at%Ni (A2) são submetidos a tratamentos térmicos a temperatura de 400°C e 500°C, por períodos definidos entre 1 e 24 horas. Após o tratamento térmico, as amostras são submetidas à passagem de corrente elétrica com intensidades que variam entre de 1,0 e 3,0A em períodos de tempo de 1 a 8 horas. Este procedimento experimental é capaz de induzir alterações na transformação de fase martensítica, podendo estas mudanças ser monitoradas

<sup>\*</sup>Email: cano.oliveira@gmail.com (C. A. N. Oliveira)

<sup>\*\*</sup>Email: gonzalez@ufpe.br (C.H. Gonzalez)

por meio de flutuações nas temperaturas críticas de transformação. Pesquisas desenvolvidas em cima dos estudos da transformação da fase R permitiram a confirmação de que: composições ricas em Ni, ciclagem térmica e envelhecimento podem facilitar o surgimento da transformação romboédrica [1,2]. Estes fatores estão envolvidos no processo de decomposição de fases, dentre elas, os precipitados de Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>. Este precipitado interage com as tensões internas do material, forçando o deslocamento da transformação martensítica para temperaturas mais baixas e permitindo a evolução da fase R.

A densidade destes precipitados e a intensidade dos campos de tensões são fatores importantes na evolução da transformação de uma para duas etapas. Os tratamentos térmicos e o envelhecimento do material através da passagem da corrente elétrica podem reduzir o nível de precipitados no material. Estes procedimentos podem induzir reações de decomposição do Ti-Ni em fases mais estáveis e menos envolvidas com a fase R [3]. A equação 1 apresenta a seqüência de decomposição da fase B2 de ligas de Ti-Ni [4].

$$TiNi \rightarrow TiNi + Ti_3Ni_4 \rightarrow TiNi + Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi + TiNi_3$$
<sup>(1)</sup>

#### 2. Materiais e Métodos

Neste trabalho é desenvolvida uma investigação na transformação de fase martensítica e da fase R aplicando técnicas de tratamentos térmicos, calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX) e o efeito eletrotérmico.

Os fios de Ti-Ni com diâmetros de 0,89 mm (A1) e 0,64 mm (A2) são submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento. O procedimento para estes tratamentos consiste de homogeneização do material a temperatura de 400°C (T1) e 500°C (T2) durante 1, 2, 4, 8, 12 e 24 horas. Após a homogeneização os fios são temperados em água a 25°C. A análise por calorimetria diferencial de varredura é desenvolvida entre as temperaturas de -60 e 90°C, com taxa constante de evolução de 10°C·min<sup>-1</sup>. Esta técnica permite a comparação das alterações nas temperaturas de transformação dos diferentes tratamentos térmicos e períodos de envelhecimento. A difração de raios-X foi usada para investigar os precipitados Ti3Ni4, Ti2Ni3 e TiNi3 como o resultado da decomposição da fase B2. De acordo com estudos as fases Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> e Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> podem estar envolvidas com a formação da fase R em ligas de Ti-Ni [6].

Muitas publicações relatam aplicações de atuadores ativados termicamente pelo efeito Joule [6,7]. Este estudo leva em consideração sistemas de atuadores que envolvem passagem de corrente elétrica para induzir a transformação de fase martensítica. A investigação do comportamento do material mediante a passagem de corrente elétrica por grande período de tempo se torna importante para se evitar alguns elementos envolvidos com a decomposição da fase B2. As amostras A1 e A2 foram submetidas à passagem de corrente elétrica com intensidades de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0A por períodos de 1, 2, 4 e 8 horas. Este procedimento juntamente com a técnica de calorimetria, permite a identificação das mudanças ocorridas nas temperaturas críticas e a transformação em uma ou duas etapas, para cada tempo de ativação.

#### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Estudo calorimétrico da transformação de fase

A técnica de DSC permitiu a observação de alterações nas temperaturas críticas de transformação e entalpias como o resultado dos tratamentos térmicos realizados. As Figuras 1a e 1b exibem as curvas de fluxo de calor em função da temperatura para as amostras do material A1 submetido ao tratamento térmico T1 por um período de 1 e 24 horas, respectivamente



Figure 1. Curva de calorimetria para do material A1 submetido ao tratamento térmico T1 a) período de 1 hora b) período de 24 horas

Estas amostras exibem a transformação em duas etapas  $(B2\rightarrow R\rightarrow B19')$  em todos os tempos de envelhecimento

realizados com o tratamento T1. A Figura 2 exibe o material A1 submetido ao tratamento térmico T2 para os tempos de 1 e 24 horas de envelhecimento. Para este tratamento térmico o material A1 exibe a transformação em duas etapas com envelhecimento de uma hora, esta transformação passa a ocorre em apenas uma etapa (B19' $\rightarrow$ B2) para o tratamento com envelhecimento de 24 horas



Figure 2. Curva de calorimetria para do material A1 submetido ao tratamento térmico T2 a) período de 1 hora b) período de 24 horas

A Tabela 1 apresenta as temperaturas de transformação obtidas pelo DSC dos materiais A1 e A2 submetidos ao tratamento T1 durante os tempos de 1 a 24 horas. As temperaturas de transformação de ambos os materiais se deslocam no sentido de aumentar conforme a elevação dos tempos de envelhecimento. O início da transformação martensítica da amostra A1 apresentou alteração de -22,17°C com uma hora de envelhecimento para 0°C com 24 horas de envelhecimento, na amostra A2 esta temperatura se deslocou de 50,75°C para 62,74°C. Os resultados da tempertura da amostra A2 envelhecida por 4 horas não apresentaram o pico de formação da fase martensítica devido ao início do processo de união dos picos das fases romboédrica e martensítica. Pesquisas realizadas na literatura mostraram que as alterações na transformação martensítica pode ser o resultado do

trabalho a frio, tratamento de envelhecimento e ligas ricas em Ni [8]. As mudanças nas temperaturas de transformação observadas nos materiais A1 e A2 estão envolvidas com os tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados. Os picos da fase R observados nas Figuras 1a, 1b e 2a podem estar relacionados à saturação dos precipitados Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> e Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>. Elevados períodos de envelhecimento podem reduzir os campos de tensões entre a fase matriz e os precipitados citados resultando na alteração da transformação em duas etapas para a transformação em apenas uma etapa [9].

A Tabela 2 exibe as temperaturas de transformação obtidas para os materiais A1 e A2 submetidos ao tratamento térmico T2 durante os períodos definidos entre 1 e 24 horas. A amostra A1 apresenta dois picos de transformação para os períodos de envelhecimento de 1, 2, 4 e 8 horas. A amostra A2 não exibe nenhuma evidência nos ensaios de calorimetria de picos de fase R. Ambas as amostras apresentam deslocamento das temperaturas de transformação para a direita como observado no tratamento T1. A entalpia obtida no segmento de fluxo de calor endotérmico listadas nas tabelas 1 e 2 são muito próximas ao somatório das entalpias dos segmentos exotérmicos como exemplo, tem-se a amostra A1 submetida ao tratamento T2 por 2 horas; o fluxo de calor neste caso é de 22.16J/g no segmento endotérmico e de 22,73J/g no segmento exotérmico (fase R + martensita).

A transformação em duas etapas também pode estar envolvida com a distribuição heterogênea dos precipitados entre os contornos de grão e o interior do grão do material. Os tratamentos térmicos de envelhecimento induzem a redução dos campos de tensões entre a fase matriz e os precipitados por meio da decomposição das fases, gerando uma a transformação em etapa [10,11].

#### 3.2. Difração de raios X

A difração de raios X foi usada para identificar a composição das fases e precipitados formados nas amostras de A1 e A2. Os experimentos foram realizados com 20 no intervalo entre 10° e 100°, com taxa de evolução de 4°Cmin-<sup>1</sup>. As amostras foram investigadas na forma como recebidas e submetidas a tratamento térmico. Os resultados foram obtidos para a amostra A1 quando submetida aos tratamentos T1 e T2 pelo período de 24 horas, a amostra A2 foi estudada com o tratamento T2 e períodos de envelhecimento de 4 e 24 horas. A Figura 3 mostra os difratogramas das amostras na forma como recebidas. As fases TiNi<sub>3</sub> (HCP) e Ti<sub>2</sub>Ni (FCC) são identificadas nas figuras 3.a e 3.b, porém a fase Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> não é identificada em nenhum dos materiais na forma como recebidos [11].

102,22

93,06

92,86

8

12

24

109,42

108,69

108,75

31,12

27,87

33,01

68,83

69,94

70,96

57,13

58,27

58,51

32,88

29,22

33,92

х

х

х

Х

Х

Х

х

х

х

Tempo (h)	Material A1 - T1								
	As	Af	$\Delta H (J/g)$	Ms	Mf	$\Delta H (J/g)$	Rs	Rf	$\Delta H (J/g)$
1	33,84	42,95	20,56	-22,17	-38,77	12,30	33,30	25,65	6,59
2	40,25	50,21	21,90	-14,30	-30,83	14,81	35,31	28,93	7,05
4	44,10	59,56	19,69	-12,44	-33,72	13,33	38,15	27,89	7,38
8	45,23	55,17	22,88	-7,22	-19,97	14,48	40,22	34,83	8,70
12	46,76	56,67	22,54	-4,18	-16,27	14,14	40,23	34,65	7,75
24	48,53	58,24	21,03	0,06	-10,76	12,16	40,70	35,40	7,10
Tempo (h)	Material A2 - T1								
	As	Af	$\Delta H (J/g)$	Ms	Mf	$\Delta H (J/g)$	Rs	Rf	$\Delta H (J/g)$
1	82,25	90,51	28,81	50,75	42,76	19,15	59,82	56,13	9,01
2	83,72	92,39	29,13	53,50	45,24	18,92	60,02	56,02	8,35
4	86,42	95,00	28,38	*	*	*	60,42	56,63	*
8	87,02	95,82	31,47	60,79	51,34	35,02	Х	Х	Х
12	88,38	98,74	32,11	61,22	50,07	34,79	Х	Х	Х
24	88,70	98,70	24,65	62,74	54,43	25,71	Х	Х	Х
24 Tabala 2	88,70	98,70	24,65	62,74	54,43	25,71	X 2 tratados	X	X (T2)
24 Tabela 2	88,70 2. Tempe	98,70 raturas de	24,65 e transforma	62,74 ção para	54,43 os materi	25,71 iais A1 and A $1 - T2$	x 2 tratados	x a 500°C	x (T2)
24 Tabela 2 Tempo (h)	88,70 2. Temper As	98,70 raturas de Af	24,65 e transforma ΔH (J/g)	62,74 ção para Ms	54,43 os materi Material A Mf	$\frac{25,71}{\text{ais A1 and A}}$ $\frac{A1 - T2}{\Delta H (J/g)}$	x 2 tratados Rs	x a 500°C Rf	х (T2) <u>АН (J/g)</u>
24 Tabela 2 Tempo (h)	88,70 2. Temper As 16.69	98,70 raturas de <u>Af</u> 27.28	24,65 e transforma $\Delta H (J/g)$ 20.31	62,74 ção para <u>Ms</u> -23.89	54,43 os materi Material A Mf -35,92	$\frac{25,71}{\text{tais A1 and A}}$ $\frac{A1 - T2}{\Delta H (J/g)}$ $13.96$	x 2 tratados Rs 8.43	x a 500°C Rf 2,65	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4.99
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2	88,70 2. Temper As 16,69 19,15	98,70 raturas de <u>Af</u> 27,28 31,27	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80	54,43 os materi Material A Mf -35,92 -32,15	$\frac{25,71}{\text{iais A1 and A}}$ $\frac{A1 - T2}{\Delta H (J/g)}$ $13,96$ $16,82$	x 2 tratados <u>Rs</u> 8,43 9,45	x a 500°C Rf 2,65 2,89	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4	88,70 2. Tempe As 16,69 19,15 23,07	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16 19,82	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       iais A1 and A \\       A1 - T2 \\       \underline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55	x s a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10	x (T2) ΔH (J/g) 4,99 5,91 4,32
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8	88,70 2. Tempe As 16,69 19,15 23,07 26,07	98,70 raturas de <u>Af</u> 27,28 31,27 36,26 43,53	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16 19,82 22,41	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       \overline{ais A1 and A} \\       \overline{A1 - T2} \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00	x s a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10 8,40	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12	88,70 2. Temper As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31	24,65 e transforma $\Delta H (J/g)$ 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 2,80	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       \overline{A1 - T2} \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42 \\       26,06 \\     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x	x <u>Rf</u> 2,65 2,89 6,10 8,40 x	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79 х
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12 24	88,70 2. Tempe As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00 56,88	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31 73,91	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84 24,84 24,81	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54 39,19	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 2,80 26,43	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       \overline{A1 = A1 \text{ and } A} \\       \overline{A1 - T2} \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42 \\       26,06 \\       25,99 \\     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x x	x <u>Rf</u> 2,65 2,89 6,10 8,40 x x	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79 х х
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12 24 T ()	88,70 2. Tempe: As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00 56,88	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31 73,91	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84 24,84 24,81	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54 39,19	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 2,80 26,43 Material A	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       iais A1 and A \\       A1 - T2 \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42 \\       26,06 \\       25,99 \\       \overline{A2} - T2 \\     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x x x	x a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10 8,40 x x x	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79 х х х
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12 24 Tempo (h)	88,70 2. Tempe: As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00 56,88 As	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31 73,91 Af	24,65 e transforma ΔH (J/g) 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84 24,81 ΔH (J/g)	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54 39,19 Ns	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 2,80 26,43 Material A Mf	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       iais A1 and A \\       A1 - T2 \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42 \\       26,06 \\       25,99 \\       \underline{25,99} \\       A2 - T2 \\       \overline{\Delta H (J/g)}   \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x x x Rs	x s a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10 8,40 x x x Rf	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79 х х х Х ДН (J/g)
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12 24 Tempo (h) 1	88,70 2. Temper As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00 56,88 As 93,28	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31 73,91 <u>Af</u> 108,70	24,65 e transforma $\Delta H (J/g)$ 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84 24,81 $\Delta H (J/g)$ 37,60	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54 39,19 Ms 64,61	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 26,43 Material A Mf 56,11	25,71 iais A1 and A A1 – T2 <u>AH (J/g)</u> 13,96 16,82 12,43 18,42 26,06 25,99 A2 – T2 <u>AH (J/g)</u> 39,12	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x x x Rs x	x s a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10 8,40 x x X Rf X	х (T2) <u>АН (J/g)</u> 4,99 5,91 4,32 7,79 х х х <u>АН (J/g)</u> х
24 Tabela 2 Tempo (h) 1 2 4 8 12 24 Tempo (h) 1 2	88,70 2. Temper As 16,69 19,15 23,07 26,07 36,00 56,88 As 93,28 93,34	98,70 raturas de Af 27,28 31,27 36,26 43,53 64,31 73,91 <u>Af</u> 108,70 108,58	24,65 e transforma $\Delta H (J/g)$ 20,31 22,16 19,82 22,41 24,84 24,81 $\Delta H (J/g)$ 37,60 28,23	62,74 ção para Ms -23,89 -16,80 -6,59 1,45 33,54 39,19 Ms 64,61 65,08	54,43 os materi Material A -35,92 -32,15 -24,78 -19,50 2,80 26,43 Material A Mf 56,11 57,27	$     \begin{array}{r}       25,71 \\       iais A1 and A \\       A1 - T2 \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       13,96 \\       16,82 \\       12,43 \\       18,42 \\       26,06 \\       25,99 \\       \overline{\Delta 2 - T2} \\       \overline{\Delta H (J/g)} \\       39,12 \\       29,42 \\     \end{array} $	x 2 tratados Rs 8,43 9,45 12,55 15,00 x x x Rs x x x	x s a 500°C Rf 2,65 2,89 6,10 8,40 x x x Rf X x x	x (T2) ΔH (J/g) 4,99 5,91 4,32 7,79 x x x ΔH (J/g) x x

Tabela 1. Temperaturas de transformação para os materiais A1 e A2 tratados a 400°C (T1)



Figura 3. Difratogramas das amostras na forma como recebidas. (a) A1 e (b) A2

A Figura 4 exibe o espectro do difratograma das amostras A1 submetidas aos tratamentos T1 e T2 durante 24 horas, estes espectros exibem a fase  $Ti_3Ni_4$  que é mais comum em ligas de Ti-Ni com teores de Ni superiores a 50,5at%. O aumento da temperatura de tratamento térmico, como é o caso do tratamento T2, para o mesmo tempo de envelhecimento apresentou picos com intensidades menores. Este fato pode ser explicado pela maior eficiência do tratamento T2 em decompor a fase B2 em elementos mais estáveis.



Figura 4. Difratogramas da amostra A1 submetida aos tratamentos térmicos por 24 horas. (a) T1 e (b) T2

A Figura 5 apresenta os difratogramas da amostra A2 submetida aos tratamentos T2 por 4 e 24 horas. O tempo de 4 horas apresenta segundo os dados da tabela 2 transformação romboédrica e o tempo de 24 horas já não apresenta evidências dessa transformação. Em relação ao material A1, o material A2 exibe picos de menor intensidade para as fases apresentadas, fato que pode ser explicado pela menor quantidade de Ni do material. O aumento do tempo de envelhecimento da amostra A2 também exibe redução nas

intensidades dos picos das fases. A amostra A2 exibiu a fase  $Ni_2Ti_4O$ , esta fase está relacionada com o processo de trefilação ao qual o material foi submetido como uma consequencia da reação do oxigênio com a superfície do material. Esta fase foi identificada apenas na amostra A2, provavelmente devido ao ababamento superfícial a que o material foi submetido ou mesmo pela oxidação da superfície do material durante os tratamentos térmicos (11). As amostras de A2 submetidas ao envelheicmento de 4 e 24 horas exibem precipitados mais estáveis como o resultado da decomposição dos elementos do material (12).



Figura 5. Difratogramas da amostra A2 submetida ao tratamento térmico T2. (a) 4 horas e (b) 24 horas

A existência do precipitado  $Ti_3Ni_4$  no material induz o endurecimento devido ao bloqueio das discordâncias, o aumento do tempo de envelhecimento gera a decomposição desses precipitados em elementos mais estáveis. De acordo com a literatura, a amostra que apresenta o precipitado  $Ti_3Ni_4$ normalmente apresentam redução no intervalo de temperatura entre as temperaturas  $A_f$  e  $M_f$  como observado nos materiais estudados (13).

#### 3.3. Envelhecimento eletrotérmico

Muitas aplicações de ligas com memória de forma envolvem o uso da corrente elétrica para gerar o trabalho do atuador. O nível da corrente elétrica e os tempos de ativação do atuador podem induzir alterações nas transformações de fase do material, bem como a degradação do efeito memória. O processo de transformação pode envolver a formação de precipitados, decomposição de fases e reconfiguração de discordâncias devido aos níveis de temperatura atingidos. O envelhecimento por meio da passagem da corrente elétrica foi desenvolvido para identificar alterações na transformação de fase martensítica e da fase R devido ao aquecimento gerado pelo efeito Joule. Os fios das amostras A1 e A2 foram submetidos ao envelhecimento eletrotérmico na condição como recebido e submetido ao tratamento T1 e T2, com períodos de envelhecimento de 1 a 24 horas. Após o tratamento térmico as amostras são submetidas à passagem de corrente com intensidades de 1,0 a 3,0A nos períodos de 1, 2, 4 e 8 horas.

A Figura 6 exibe a curva de calorimetria realizada nas amostras A1 e A2 na forma como recebidas. Estas curvas não apresentam nenhum vestígio de picos de transformação. Este resulto, se deve a conformação por trefilação, pois o elevado nível de discordâncias geradas durante trabalho a frio pode impedir a transformação de fase martensítica (14). As amostras envelhecidas a corrente de 1,0 e 1,5A não exibem nenhuma modificação no material na forma como recebido para os períodos de tempo investigados.



Figura 7. Calorimetria da amostra A2. (a) 2,0A por 4 horas e (b) 3,0A por 1 hora

A Figura 7 mostra as curvas de calorimetria realizada na amostra A2 na forma como recebido e envelhecida com 2,0A por 4 horas e 3,0A por 1 hora. Estes resultados mostram picos da fase R e da fase martensítica. As temperaturas de início e fim da transformação da fase R da amostra envelhecida com 2,0A por 4 horas atingiram 64,48 °C ( $R_s$ ) e 59.14°C ( $R_f$ ), respectivamente. As temperaturas da transformação romboédrica da amostra envelhecida com 3,0A por 1 hora

atingiram 64,69°C e 59,97°C, para o inicio e fim da transformação, respectivamente. A elevação dos tempos de envelhecimento e das corrtentes elétricas não apresentam modificações expressivas nas temperaturas de trasnformação da fase R e martensítica.

As amostras submetidas aos tratamentos T1 e T2 por 24 horas e envelhcidas pelo efeito eletrotérmico com 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0A não exibem alterações nas temperaturas de transformação para tempos de envelhcimento com a corrente eletrica de até 8 horas.

# 4. Conclusões

De acordo com os resultados pode-se concluir que:

a) os resultados do DSC apresentados pelas figuras 1 e 2 permitem a confirmação de que os tratamentos térmicos aplicados ao material produzem alterações nas transformações de fase. As amostras de A1 tratadas com T1 exibem a transformação em duas etapas  $(A \rightarrow R \rightarrow M)$  até o envelhcimento de 24 horas, as amostras tratadas com T2 exibem a transformação em uma etapa a partir de 8 horas de envelhcimento. Estas observações estão de acordo com os precipitados formados durante o procedimento de tratamento térmico e identificados pela difração de raios X;

b) a difração de raios X é uma técnica eficiente para provar a existência de precipitados de Ti-Ni nas amostras como recebidas e tratadas térmicamente. Tratamentos térmicos a altas temperaturas facilitam a decomposição de precipitados como o  $Ti_3Ni_4$  e  $Ti_2Ni_3$  em  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$  mudando o comportamento do efeito memória de forma em resposta a estímulos externos;

c) o envelhecimento com a passagem de corrente elétrica apresentou alterações nas amostras como recebidas, provando que elevados períodos de ativação por corrente elétrica podem induzir modificaçõe na transformação de fase. Para os ensaios realizados em amostras tratadas térmicamente com T1 e T2, não foram encontradas nenhuma alteração na fase R ou martensítica com a aplicação das correntes elétricas estudadas.

# Agradecimentos

Agradecemos aos órgãos de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo a este projeto de pesquisa.

# Referências

 Corneliu M. Craciunescu, Jian Li, Manfred Wuttig. Contrained martensitic transformations in TiNiCu films. Department of Materials and Nuclear Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742-2115, USA, 2003.

- [2] David, A. M.; Dimitris, C. L. Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi. *Materials science & engineering. A, Structural materials.* vol.308:161-175. 2001.
- [3] Khelfaoui, F. Effet des traitements thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage Ti-Ni. Tese de doutorado, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villerbonne, France. 40 – 141. 2000.
- [4] Garay, J.E; Anselmi-Tamburini, U.; Munir, Z.A. Enhance growth of intermetallic phases in the Niti system by current effects. *Acta Mater.* v.51, p.4487–4495. 2003.
- [5] Liu, Y.; Van Humbeeck, J.; Stalmans, R.; Delaey, L. Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. v.247:115-121. 1997.
- [6] De Araújo, C. J.; Silva, E.; Gonzalez, C. H. Thermal alarm using a shape memory alloy helical spring. 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Uberlândia - MG. Proceedings of the 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, v. 15:157-163. 2001.
- [7] Oliveira, C. A. N.; Gonzalez, C. H.; De Araújo, C. J.; Rocha, J. O. S.; Urtiga Filho, S. L.; Quadros, N. F. *Thermo-elastic Characterization of Cu-Zn-Al shape memory Alloy spring actuators*. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Brasília. 2007.
- [8] Ilczuk, J. AND Morawiec, H. Internal Friction in Two-Stage Martensitic Transformation of Ni-Ti Alloy. *Journal de Physique IV, supplement ao Journal de Physique III, Vol. 6*, Colloque C8:417-431. 1996.
- [9] Huang, X. and Liu, Y. Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*, Volume 45:153-160. 2001.
- [10] Luo, Haaobin; Shan, Fenglan; Huo, Yanling; Wang, Yuming. Effect of precipitates on phase transformation behavior of Ti-49at.%Ni film. Thin Solid Filmes 339:305-308. 1999.
- [11] Chuprina, V. G.; Shalya I. M. Interaction of TiNi intermetallic with oxygen. *Poroškovaâ metallurgiâ*. no1-2:95-101.2002.
- [12] Hong-Sheng Ding; Jung-Moo Lee; Bup-Ro Lee; Suk-Bong Kang; Tae-Hyun Nam. Effects of subsequent heat treatment on the shape memory behaviors of a Ti/Ni sheet fabricated by bonding and cold rolling of Ti/Ni multilayers. *Materials Science and Engineering* A:444:265–270. 2007.
- [13] K. Nurveren; A. Akdogan; W.M. Huang. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys. *Journal of Material Processing Technology*. 196:129-134. 2008.
- [14] Miller, D.A.; Lagoudas, D.C. Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi. *Materials Science and Engineering A*. Volume 308, Issues 1-2: 161-175. 2001.