

INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE Hf NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E NA MICROESTRUTURA DE LIGAS Ni-Ti-Hf COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Roniere Leite Soares, ronieter@gmail.com¹

Walman Benicio de Castro, walman.castro@ufcg.edu.br¹

¹Universidade Federal de Campina Grande - PPGCEMat, Avenida Aprigio Veloso, 882 – Campina Grande - PB

Resumo: O efeito de memória de forma tem como principal objetivo a recuperação da forma por meio de aquecimento acima das temperaturas críticas de transformação. As ligas de memória de forma com altas temperaturas de transformação (HTSMA) são aquelas que, diferentemente do nitinol, o qual tem temperatura final da transformação austenítica (A_f) superiores de 100 °C. Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da quantidade de Hf nas temperaturas de transformação e na microestrutura da liga Ni-Ti-Hf com efeito de memória de forma. Observou-se que, a medida que aumentava-se a quantidade de Hf na liga as temperaturas de transformação e o tamanho de grão aumentam também, provavelmente pela presença da fase $(Ti,Hf)_2Ni$ que precipitam no contorno de grão. A interface coerente/semi-coerente entre o precipitado e a fase matriz pode intensificar uma força motriz para a formação da fase-R.

Palavras-chave: Ligas Ni-Ti-Hf, efeito de memória de forma, microestrutura.

1. INTRODUÇÃO

A designação de ligas com memória de forma é aplicada a um grupo de materiais metálicos que demonstra a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definido quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado (Bellouard, 2008). Em virtude de possuírem propriedades específicas, as ligas com efeito de memória de forma (SMA's) são fortemente utilizadas em muitas áreas da ciência e tecnologia e está cada vez mais aumentando o campo de suas aplicações. As aplicações mais importantes são na engenharia elétrica e mecânica, tecnologia aeroespacial, medicina e robótica. As ligas de memória de forma com altas temperaturas de transformação (HTSMA – do inglês *High Temperature Shape Memory Alloys*) são aquelas que possuem altas temperaturas de transformação martensíticas. Pode-se dizer que a elevação das TTs numa liga se deve, em parte, ao alto ponto de fusão de algum dos elementos envolvidos. No caso das ligas à base de Ni-Ti, a temperatura de fusão do terceiro elemento adicionado é fator que influencia na determinação de uma liga HTSMA (Ma, et. al., 2010). As opções para o terceiro elemento são Pt, Pd e Au (Sivokha e Khachin, 1986; Wu, e Wayman, 1987). Entretanto, os elevados custos desses elementos limitam suas aplicações, por esse motivo tem-se buscado outros metais que possam ter contribuições semelhantes a estes. Dentre eles, o Zr e o Hf são de menor custo e poderão substituir o Ti nestas ligas (Wu e Hsieh, 2000),

O objetivo do presente trabalho foi preparar ligas de altas temperaturas de Ni-Ti-Hf e verificar a influência do aumento da quantidade de Hf nas temperaturas de transformação e na microestrutura dessas ligas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas brutas de fusão $Ni_{50}Ti_{42}Hf_8$ e $Ni_{50}Ti_{36}Hf_{14}$ (% at.) foram produzidas pelo processo de fusão à arco elétrico. Após a limpeza e pesagem, os elementos foram colocados dentro da câmara do forno a arco. Os elementos foram dispostos de acordo com as suas temperaturas de fusão, de modo que os elementos com pontos de fusão mais elevados ficassem por cima. Esse procedimento é adotado para garantir a fusão de todos os elementos. A câmara foi evacuada até 10^{-5} Torr e preenchida com argônio ultra-puro até 0,5 atm, repetindo-se esse processo de “lavagem” por três vezes. Na última “lavagem” a câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 0,9 atm. Na sequência, o oxigênio residual foi eliminado por meio da fusão e resfriamento do *getter* de titânio por, pelo menos, duas vezes. Essa etapa do trabalho é de extrema importância, pois uma pequena mudança na composição e a presença de oxigênio na ordem de alguns ppm podem modificar fortemente a composição da liga. Os elementos utilizados foram previamente pesados (balança analítica com precisão de 0,0001 g) para uma quantidade de liga entre 20 g e decapados (processo químico de remoção de óxidos superficiais) com as soluções ácidas. Em seguida foram limpos com acetona ou álcool etílico sob agitação ultra-sônica.

Os elementos foram fundidos num único lingote e refundidos quatro vezes, tomando o cuidado de virar o lingote a cada fusão para uma melhor homogeneidade composicional.

A caracterização térmica das fitas foi realizada por meio de calorimetria diferencial exploratória utilizando-se um equipamento DSC 404 da Netzsch em ensaios de aquecimento com taxa de 10 K/min em cadinhos de alumínio e sob atmosfera de argônio ultrapuro ultra puro (99,998).

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para auxiliar na identificação das fases/compostos presentes nas ligas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000, operando com radiação K- α de cobre, uma voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. A varredura entre 2θ (20°) à 2θ (80°), utilizando fendas de 5° e velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$.

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas com a solução $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$, em seguida foram observadas no Microscópio Ótico Olympus modelo BX51, utilizando-se o Programa de Análise de Imagem AnalySIS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os difratogramas padrão para as duas ligas em estudo. Os difratogramas das ligas revelaram a presença da fase matriz B19', da fase R, da fase B2 e da fase $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ precipitada. A nucleação da fase R nas ligas a base de Ni-Ti tem sido associado com a presença da fase precipitada Ni_4Ti_3 (Khalil-Allafi *et al.*, 2002a, Khalil-Allafi *et al.*, 2002b, Wu *et al.*, 2010). Estudos realizados por Wu *et al.* (2010) indicaram que o precipitado Ti_2Ni pode também induzir a formação de fase R. O presente trabalho, a formação da fase R está relacionada com a presença da fase $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ precipitada. Segundo a literatura (Suresha *et al.*, 2014), o aumento da quantidade de Hf na liga favorece o aumento da quantidade da fase $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ que precipitam no contorno de grão, formando uma interface coerente/semi-coerente entre o precipitado $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ e a fase matriz, pode intensificar uma força motriz para a formação da fase R.

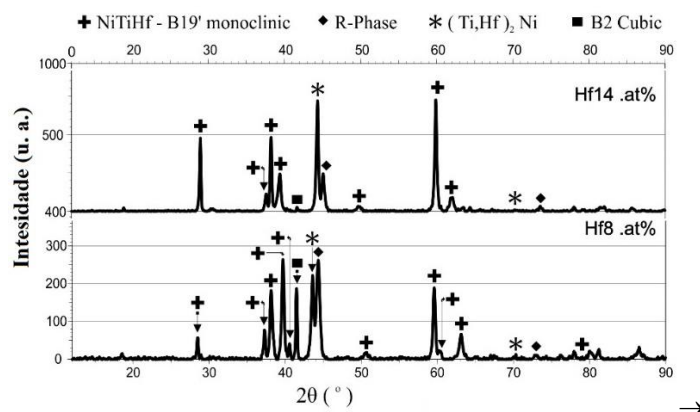


Figura 1. Difratogramas das ligas em estudo.

A figura 2 apresenta os termogramas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das ligas em estudo. Os valores das temperaturas de transformação estão resumidos na tab. 1. Os baixos valores de histerese total mostrado na tab. 1 e os difratogramas sugere que as curvas de DSC apresentam duas etapas de transformação, quais sejam, $\text{B19}' \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B2}$. Observa-se que, com o aumento da quantidade de Hf na liga, as temperaturas de transformação aumentaram. Esse aumento nos valores de temperaturas de transformação está relacionado, provavelmente, com a microestrutura e fases presentes na liga (Patriarca *et al.*, 2016).

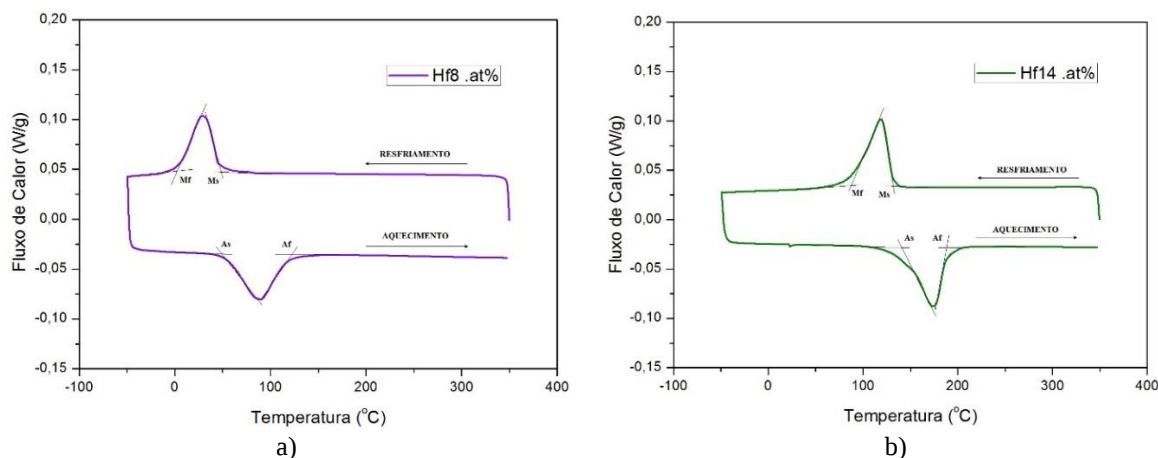
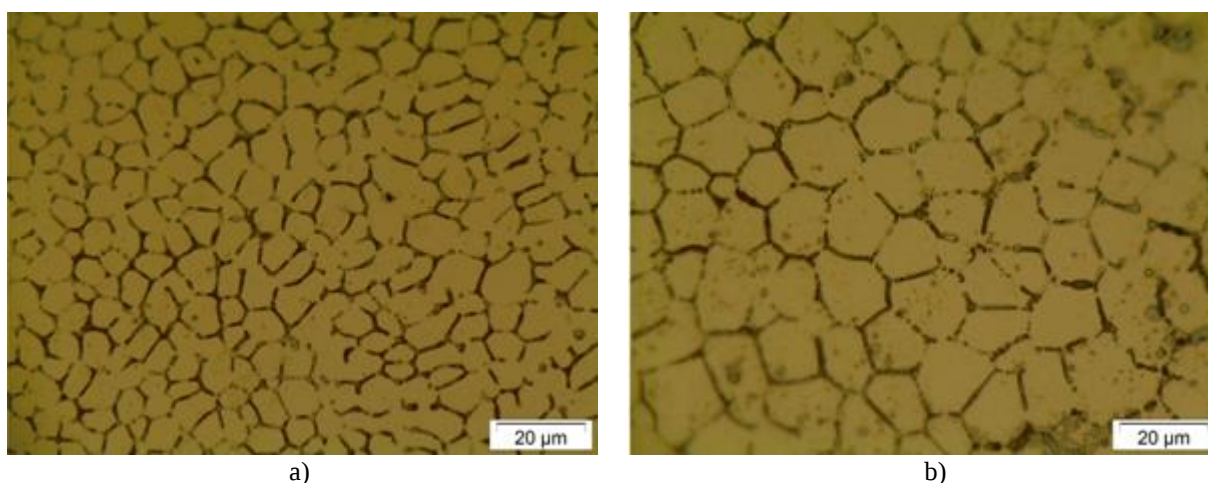


Figura 2. Curvas de DSC das ligas: a) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{42}\text{Hf}_8$; b) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{36}\text{Hf}_{14}$.

Tabela 1. Valores das temperaturas de transformação e histerese total para as ligas Ni-Ti-Hf.

LIGAS (% at.)	A _s (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	Histerese Total (°C)
Ni ₅₀ Ti ₄₂ Hf ₈	55,3	115,0	45,6	5,8	69,4
Ni ₅₀ Ti ₃₆ Hf ₁₄	145,3	188,1	139,0	90,4	49,1

As microestruturas observadas na fig. 3 apresentam-se homogênea com a presença grãos equiaxiais da fase matriz e a fase (Ti,Hf)₂Ni precipitada no contorno de grão. A região de contorno de grão age como um sítio de nucleação preferencial para a fase precipitada em virtude da minimização da energia interfacial entre a fase matriz e a fase precipitada (Zheng et al., 1998). Em virtude disso, a nucleação da fase (Ti,Hf)₂Ni precipitada ocorre nos contornos de grão da fase matriz. Entretanto, a formação da fase (Ti,Hf)₂Ni precipitada tem promovido a transformação da fase R, como discutido anteriormente. Observa-se que com o aumento da quantidade de Háfio (Hf) na composição da liga houve um aumento do tamanho de grão, justificando o aumento das temperaturas de transformação. Provavelmente, o aumento da quantidade de Hf e a diminuição de Ti na liga diminuem também a quantidade de precipitados de Ti₂Ni que ancoravam os grãos impedindo que eles crescessem (Nam *et al.*, 2007). Como a quantidade de Ti foi menor na liga Ni₅₀Ti₃₆Hf₁₄ então ocorreu crescimento de grão e favoreceu o aumento das temperaturas de transformação.

**Figura 3: Microestrutura das ligas: a) Ni₅₀Ti₄₂Hf₈; b) Ni₅₀Ti₃₆Hf₁₄.**

4. CONCLUSÃO

Neste artigo, o efeito da quantidade de Hf nas temperaturas de transformação e na microestrutura de ligas Ti-Ni-Hf foi estudado. Os difratogramas de RDX, os baixos valores de histerese total e a presença da fase (Ti,Hf)₂Ni precipitada nos contornos de grão da fase matriz são indícios da presença de fase R. A fase (Ti,Hf)₂Ni que precipitou nos contornos de grão, formando uma interface coerente/semi-coerente com a fase matriz, pode intensificar uma força motriz para a formação da fase R. Observou-se que o aumento da quantidade de Hf produziu um aumento das temperaturas de transformação devido ao crescimento de grão. O crescimento de grão se deu, provavelmente, porque a diminuição da quantidade de Ti na liga evitou a formação de precipitados a base de Ti que produziam um refino da microestrutura.

5. REFERÊNCIAS

- Bellouard, Y., 2008, “Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A 481–482, pp. 582–589.
- Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G., 2002a, “Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations”, *Acta Mater*, Vol.50, pp. 4255-4274.
- Khalil-Allafi J, Ren X, Eggeler G., 2002b, “The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys”, *Acta Mater.*, Vol. 50, pp. 793-803.
- Ma, J.; Karaman, I. and Noebe, R. D., 2010, “High temperature shape memory alloys”, *International Materials Reviews*, Vol. 55, pp. 257-315.
- Nam, T., Lee, J., Jung, D., Yu, C., Liu, Y., Kim, Y., 2017 “Transformation behaviour of Ti–Ni and Ti–Ni–Cu alloy ribbons with nano Ti₂Ni particles”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A 449–451, p. 1041–1044.
- Patriarca, L., Sehitoglu, H., Panchenko and Chumlyakov, Y. I., 2016, “Show more High-temperature functional behavior of single crystal Ni_{51.2}Ti_{23.4}Hf_{25.4} shape memory alloy”, *Acta Materialia*, v. 106, pp. 333-343.

- Sivokha, V. P. and Khachin, V. N., 1986, “Martensitic transformation and shape memory effect in TiNi-TiAu alloys”, *Fizika Metallovi Metallovedenie*, Vol. 62, pp.534-540.
- Suresha, K. S., Kimb, D. -Ik, Bhaumik, S. K., Suwasa S., 2014, “Evolution and stability of phases in a high temperature shape memory alloy $\text{Ni}_{49.4}\text{Ti}_{38.6}\text{Hf}_{12}$ ”, *Intermetallics*, Vol. 44, pp. 18-25.
- Zheng, Y. F., Zhao, L. C., Ye, H. Q., 1989, “HREM study on the intervariant structure of Ti-Ni-Hf B19' martensite”. *Scr. Mater.*, Vol. 38, pp. 1249 -1253.
- Wu, S. K. and Wayman, C. M., 1987, “Martensitic Transformations and the Shape-Memory Effect in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Au}_{40}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Au}_{50}$ Alloys”, *Metallography*, Vol. 20, pp. 359-376.
- Wu L-M, Chang S-H, Wu S-K., 2010, “Precipitate-induced R-phase in martensitic transformation of as-spun and annealed $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ ribbons”, *J. Alloys Compound*, Vol. 505, pp. 76-80.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EFFECT OF Hf ON THE TRANSFORMATION TEMPERATURES AND MICROSTRUCTURE OF THE Ni-Ti-Hf SHAPE MEMORY ALLOYS

Roniere Leite Soares, ronieter@gmail.com¹

Walman Benicio de Castro, walman.castro@ufcg.edu.br¹

¹Universidade Federal de Campina Grande - PPGCEMat, Avenida Aprigio Veloso, 882 – Campina Grande - PB

Abstract. Shape memory alloys have been studied extensively and used in a number of applications over the last couple of decades. Shape memory alloys with high transformation temperatures (HTSMA) can enable simplifications and improvements in operating efficiency of many mechanical components designed to operate at temperatures above 100 °C. Ni-Ti-Hf shape memory alloys had been characterized for structure, microstructure and transformation temperatures. The microstructure of the as-cast sample consists of B190 and R-phases, and $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ precipitate phase along the grain boundaries. The present study shows that when increased quantities of Hf increased transformation temperatures and grain size, because $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ precipitates having coherent interface with the matrix, drive the formation of the R-phase in the microstructure. A detailed microstructural examination shows the presence of precipitates having both coherent and incoherent interface with the matrix, the type of interface being dictated by the crystallographic orientation of the matrix phase.

Keywords: Ni-Ti-Hf alloys, Shape memory, microstructure.