

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Ni FUNDIDAS E A REAVALIAÇÃO DAS REAÇÕES INVARIANTES ENVOLVENDO A FASE LÍQUIDA DO SISTEMA Ti-Ni

M. S. Pontes¹, B. B. Lima-Kühn^{1,2}, P. A. Suzuki², G. C. Coelho^{2,3}, C. A. Nunes²

1UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro;

2 EEL/USP – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo;

3 UniFoa – Núcleo de Pesquisa, Centro Universitário de Volta Redonda.

1mayara.spontes@gmail.com. Rodovia BR 465, Km 7, Seropédica, RJ, 23851-970, Brazil.

RESUMO

O diagrama de fases do sistema Ti-Ni atualmente aceito indica como fases estáveis os intermetálicos $TiNi_3$, $TiNi$, Ti_2Ni , além das fase $Ti_{(rt)}$, $Ti_{(ht)}$, Ni e Líquido. É proposta uma formação congruente para as fases $TiNi_3$ e $TiNi$ e uma formação peritética para a fase Ti_2Ni . O objetivo do presente trabalho consiste na reavaliação das reações invariantes envolvendo a fase líquida do sistema Ti-Ni a partir da caracterização microestrutural das ligas fundidas. As ligas Ti-Ni foram obtidas via fusão a arco sob atmosfera de argônio em cadinho de cobre refrigerado a água. Os resultados foram obtidos a partir da caracterização das ligas fundidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o modo elétrons retroespalhados (ERE), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Resultados preliminares confirmam as fases sólidas obtidas a partir do líquido e a natureza das reações invariantes, exceto a formação peritética da fase $TiNi_2$ que interpretamos como sendo formada congruentemente.

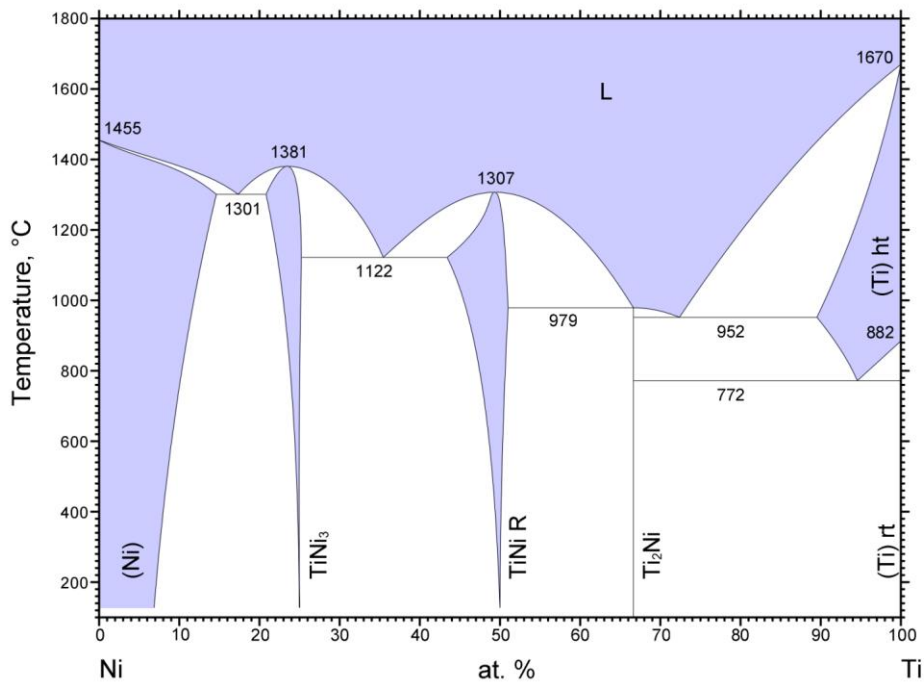
Palavras-chave: sistema Ti-Ni, diagrama de fases, solidificação.

INTRODUÇÃO

As ligas de titânio-níquel apresentam interesse técnico para aplicações industriais, especialmente a fase TiNi. Esta fase é comercialmente a mais importante das ligas deste sistema e é conhecida como nitinol. O nitinol apresenta o efeito memória de forma, pseudoplasticidade e boas propriedades mecânicas ⁽¹⁻³⁾, sendo usado em dispositivos que regulam fluxo de fluido de transmissão em veículos automotores e em fios de aparelhos ortodônticos.

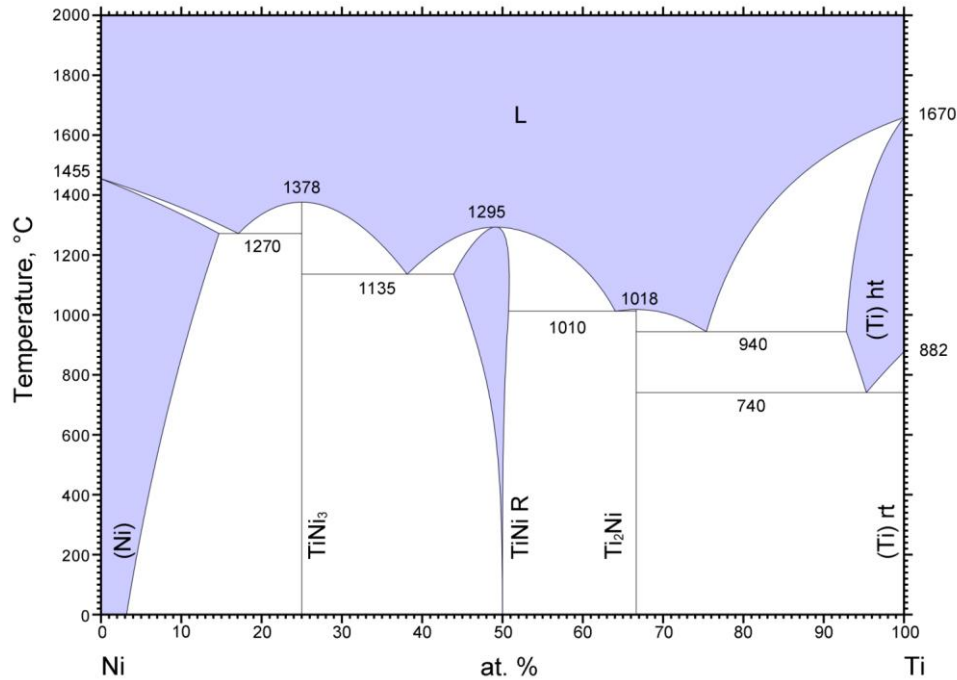
Os diagramas de fases do sistema Ti-Ni, Figura 1^(4,5) e Figura 2^(4,6), indicam a estabilidade das fases intermetálicas TiNi₃, TiNi, Ti₂Ni, além das fase (Ti)rt, (Ti)ht, (Ni) e Líquido. Com relação à natureza das reações invariantes que envolvem o líquido, estes diagramas concordam com a formação congruente das fases TiNi₃ e TiNi e discordam quanto à reação de formação da fase Ti₂Ni. Enquanto Agraval *et al.*⁽⁵⁾ sugerem a formação peritética da fase Ti₂Ni, Bormann e Zöltzer⁽⁶⁾ propõem uma formação congruente para esta fase.

Neste trabalho, ligas fundidas do sistema Ni-Ti serão caracterizadas microestruturalmente e será reavaliada a natureza da reação de formação da fase Ti₂Ni.



© ASM International 2014. Diagram No. 107127

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-Ni ^(4,5).



© ASM International 2009. Diagram No. 102137

Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Ti-Ni (4,6).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Ligas com massas de 2,5 g foram produzidas por fusão a arco a partir de Ni (mín. 99,99%) e Ti (mín. 99,9%) sob atmosfera de argônio (mín. 99,995%) em um cadinho de cobre refrigerado a água usando eletrodo não consumível de tungstênio. Foram realizadas cinco etapas de fusão para garantir a homogeneidade composicional das ligas produzidas. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de Ti puro foi fundida para atuar como “getter”. Foram medidas as perdas de massa das ligas produzidas ocorridas durante o processo de fusão para avaliar possíveis variações de composição das amostras.

As ligas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com imagens obtidas no modo de elétrons retro-espalhados (ERE) e composições medidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Para as análises MEV / EDS as ligas foram embutidas a quente em baquelite, lixadas (# 180 → # 2200) e polidas (suspensão de sílica coloidal OP-S). As imagens foram obtidas em um MEV da marca Hitachi, modelo TM3000, e as análises por EDS foram realizadas em um instrumento Oxford modelo Swift ED3000. As medidas de composição foram realizadas com padrão eletrônico, em um ou dois pontos de cada fase ou em uma microrregião contendo mais de uma fase para

verificação da composição global da amostra, e tiveram como objetivo somente auxiliar na identificação das fases presentes nas microestruturas das amostras.

As medidas de difração de raios X foram efetuadas à temperatura ambiente, utilizando radiação de Molibdênio em um difratômetro PANalytical modelo Empyrean. As condições de medição foram de $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$, passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 120 s. As fases foram identificadas por comparação dos difratogramas experimentais com aqueles simulados através do programa PowderCell ⁽⁷⁾ a partir de dados cristalográficos publicados por Pearson e Calvert ⁽⁸⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização microestrutural serão apresentados de acordo com os teores de Ti das ligas, do mais baixo ao mais alto. A Tabela 1 mostra a composição nominal e o intervalo dentro do qual a composição real da amostra se encontra. Este intervalo foi calculado considerando as perdas de massa ocorridas durante o processo de fusão, atribuindo-as totalmente ao Ti ou ao Ni. Neste trabalho as ligas estão referenciadas com suas composições nominais (coluna 1 da tabela 1). A Tabela 2 indica as fases presentes nas ligas, tal como determinado através de DRX e a Tabela 3 contém os teores de Ti (%at.) medidos via EDS nas fases presentes nas ligas.

Tabela 1 – Composições das ligas produzidas.

Composição (% at.) (a)	Perda de massa durante a fusão (%)	Faixa composição real (% at. Ti)	
		(b)	(c)
Ni20Ti	0,10	19,91	20,02
Ni35Ti	0,10	34,92	35,03
Ni60Ti	1,97	59,12	61,06
Ni64Ti	0,03	63,99	64,02
Ni68Ti	0,06	68,00	68,06
Ni72Ti	0	72,00	72,00
Ni80Ti	0,13	79,97	80,09

(a) Composição adotada no texto; (b) composição calculada atribuindo a perda de massa ao Ti;
(c) composição calculada atribuindo a perda de massa ao Ni.

Tabela 2 – Identificação por DRX das fases presentes nas ligas produzidas.

Amostra	Fase 1	Fase 2
Ni20Ti	(Ni)	TiNi ₃
Ni35Ti	TiNi ₃	TiNi
Ni60Ti	TiNi	Ti ₂ Ni
Ni64Ti	TiNi	Ti ₂ Ni
Ni68Ti	Ti ₂ Ni	(Ti)ht
Ni72Ti	Ti ₂ Ni	(Ti)ht
Ni80Ti	Ti ₂ Ni	(Ti)ht

Tabela 3 – Fases presentes nas microestruturas de amostras Ti-Ni obtidas via fusão a arco e suas composições (%at. Ti) medidas via EDS.

Amostra	(Ni)	TiNi₃	TiNi	Ti₂Ni	(Ti)ht	Global
Ni20Ti	14,81	23,24	--	--	--	20,44
Ni35Ti	--	26,35	(44,37)*	--	--	36,50
Ni60Ti	--	--	51,32	67,38	--	61,35
Ni64Ti	--	--	52,11	66,90	--	64,72
Ni68Ti	--	--	--	67,04	--	68,43
Ni72Ti	--	--	--	67,92	(70,19)*	72,02
Ni80Ti	--	--	--	(69,47)*	92,06	80,84

*medida realizada na fase presente no eutético.

A liga Ni20Ti possui (Ni) e TiNi₃ em sua microestrutura. A Figura 3 mostra a micrografia desta liga (MEV/ERE), onde é observada a presença de (Ni) na região interdendrítica da fase primária TiNi₃. A não observação de uma morfologia típica eutética nesta amostra ocorre pelo fato da fase TiNi₃ estar presente em grande quantidade na amostra antes da decomposição eutética ser iniciada. A estrutura eutética típica é composta por duas fases sólidas que são nucleadas e crescem conjuntamente com característica geométrica particular (lamelar, acircular, escrita chinesa, etc)⁽⁹⁾. No entanto, neste caso, durante o crescimento da fase TiNi₃ os átomos de Ni segregados para o líquido não têm mobilidade suficiente para tornar a composição do líquido homogênea durante o resfriamento, ficando concentrados na interface TiNi₃/líquido. Nesta situação, ocorre a condição de formação pró-eutética da fase (Ni) degenerando a morfologia eutética. Em situações onde a fração de fase primária é menor, o acúmulo de soluto na interface sólido/líquido leva à formação de um halo em torno da fase primária.

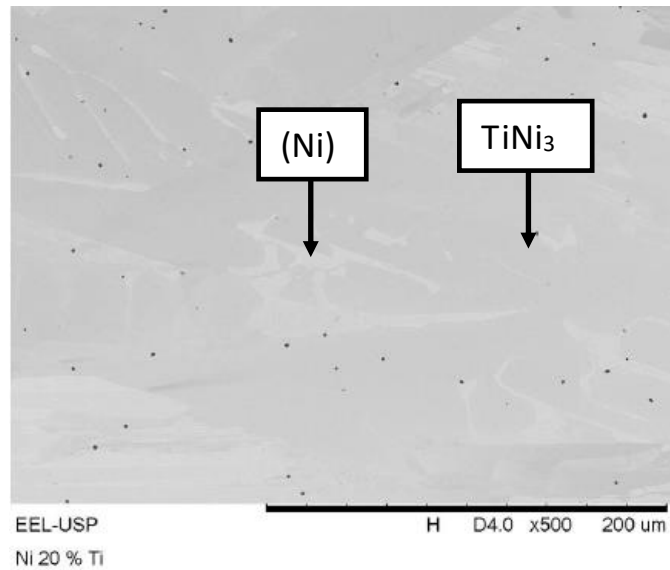


Figura 3 – Micrografia (MEV/ERE) da liga Ni20Ti fundida.

A liga Ni35Ti possui as fases TiNi₃ e TiNi em sua microestrutura. A Figura 4 mostra a micrografia MEV/ERE desta liga, onde é observada a precipitação primária da fase TiNi₃ envolvida por um eutético com morfologia “escrita chinesa” formado por TiNi₃ em uma matriz de TiNi.

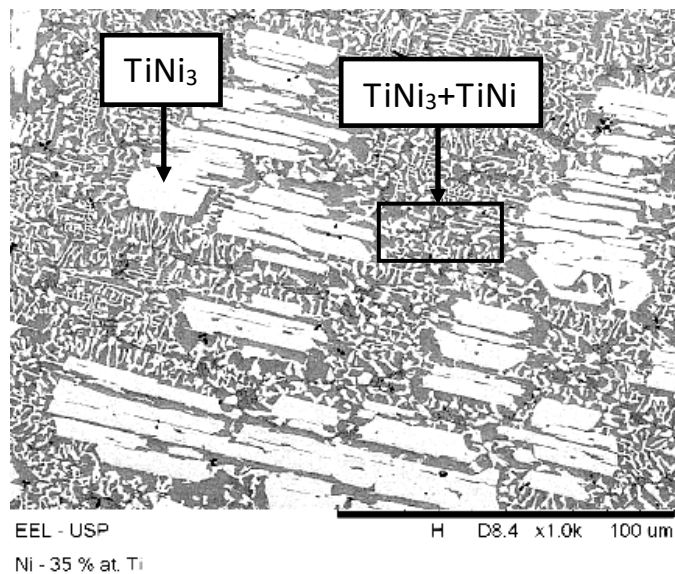


Figura 4 – Micrografia (MEV/ERE) da liga Ni35Ti fundida.

As Figuras 5 e 6 mostram as micrografias MEV/ERE das ligas Ni60Ti e Ni64Ti que apresentam TiNi e Ti₂Ni em suas microestruturas. Na micrografia da liga Ni60Ti são observadas partículas elípticas alinhadas, características de cortes transversais de ramificações dendíticas secundárias, neste caso de dendritas da fase TiNi, juntamente com uma população de partículas arredondadas desta mesma fase,

porém com tamanho menor, sendo possível interpretar a presença destas partículas menores como produto de uma decomposição eutética. A ausência do alinhamento das partículas de TiNi na micrografia da liga Ni64Ti (Figura 6) e a presença partículas arredondadas de tamanho e distribuição uniformes em uma matriz de Ti₂Ni sugere que esta liga possui composição próxima daquela de um líquido que se decompõe euteticamente em um microconstituente nodular, globular ou esferoidal.

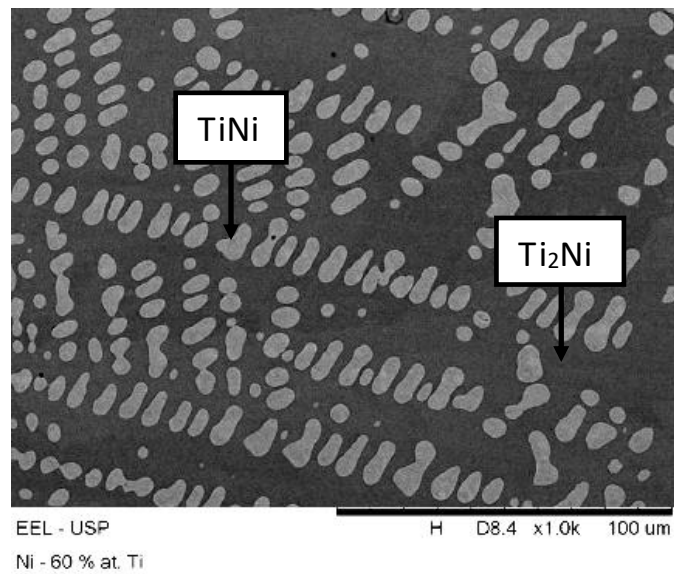


Figura 5 – Micrografia (MEV/ERE) da liga Ni60Ti fundida.

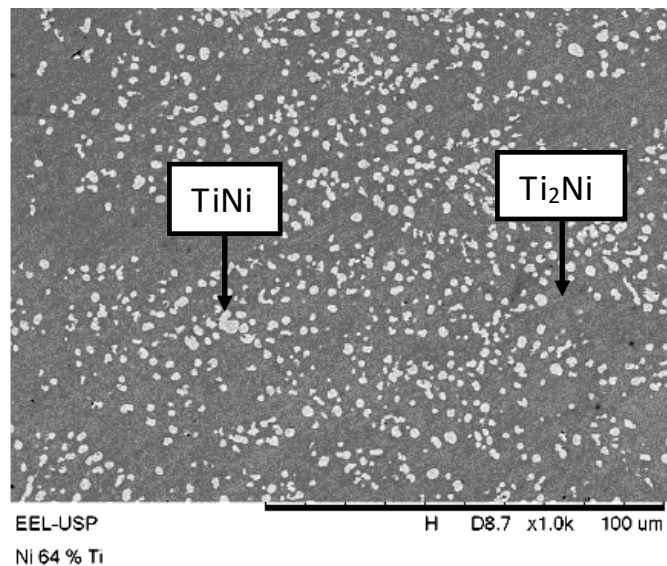


Figura 6 – Micrografia (MEV/ERE) da liga Ni64Ti fundida.

As ligas Ni68Ti, Ni72Ti e Ni80Ti mostram a presença das fases Ti₂Ni e (Ti)ht nas suas microestruturas. As Figuras 7, 8 e 9 mostram micrografias MEV/ERE das ligas Ni68Ti, Ni72Ti e Ni80Ti, respectivamente. Nas micrografias das ligas Ni68Ti e

Ni72Ti é observada a precipitação primária da fase Ti_2Ni enquanto a micrografia da liga Ni80Ti apresenta a precipitação primária da fase (Ti)ht e, em todas as micrografias, o precipitado primário encontra-se envolvido por um eutético formado pelas fases Ti_2Ni e (Ti)ht. A presença de uma maior quantidade de eutético nas micrografias das ligas Ni72Ti e Ni80Ti indica que a composição destas amostras encontram-se mais próximas da composição do líquido eutético, o qual se decompõe segundo a reação $L \leftrightarrow Ti_2Ni + (Ti)ht$. Os precipitados primários de (Ti)ht na micrografia da liga Ni80Ti apresentam uma subestrutura acicular sugerindo que sofreram, pelo menos parcialmente, a decomposição eutetóide $(Ti)ht \leftrightarrow Ti_2Ni + (Ti)rt$.

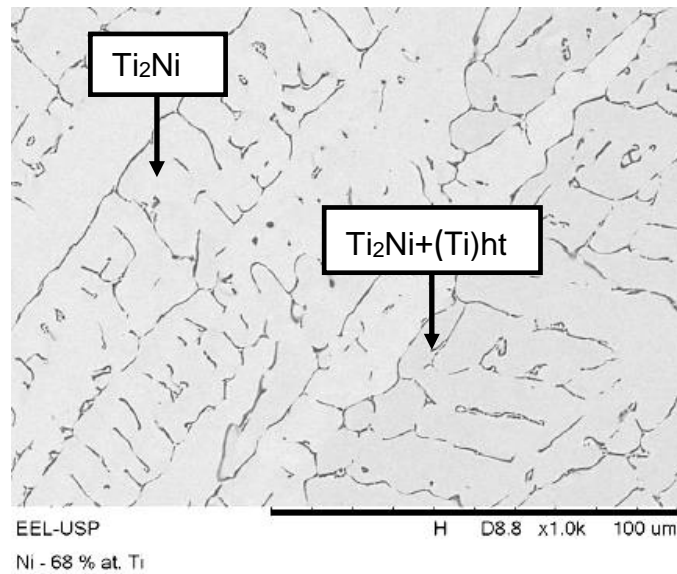


Figura 7 – Micrografias (MEV/ERE) da liga Ni68Ti fundida.

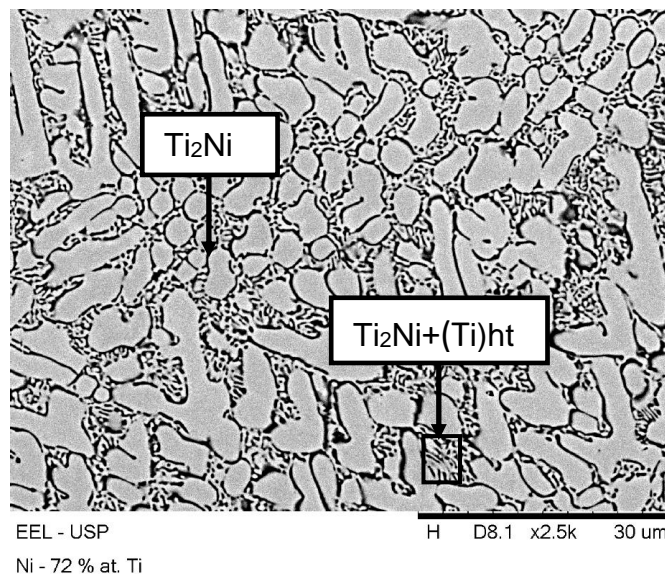


Figura 8 – Micrografias (MEV/ERE) da liga Ni72Ti fundida.

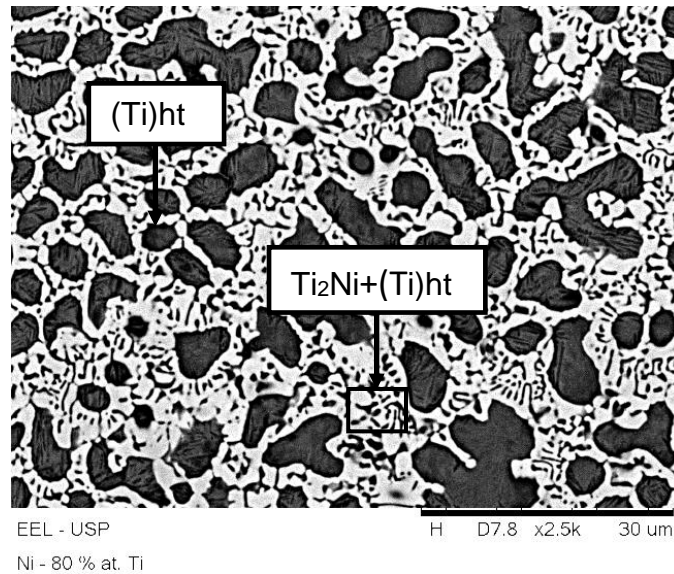


Figura 9 – Micrografias (MEV/ERE) da liga Ni80Ti fundida.

CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização microestrutural (MEV / ERE + EDS + DRX) das ligas fundidas do sistema Ni-Ti indicam as fases sólidas e a natureza das seguintes reações invariantes que envolvem o líquido: $L \leftrightarrow (Ni) + TiNi_3$, $L \leftrightarrow TiNi_3$, $L \leftrightarrow TiNi_3 + TiNi$, $L \leftrightarrow TiNi$, $L \leftrightarrow TiNi + Ti_2Ni$, $L \leftrightarrow Ti_2Ni$ e $L \leftrightarrow Ti_2Ni + (Ti)ht$ conforme observado no diagrama proposto por Bormann e Zöltzer⁽⁶⁾.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à EEL/USP e à UFRRJ pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys, *Intermetallics*, v. 7, p. 511–528, 1999.
- (2) OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, v. 50, n.5, p. 511–678, 2005.
- (3) NEUPANE, R.; FARHAT, Z. Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy Rabin, *Wear*, v. 301, p. 682–687, 2013.
- (4) www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/, accessed in June 4th, 2016.

- (5) AGRAVAL, P.G.; TURCHANIN, M.A.; ABDULOV, A.R.; DREVAL', L.A. Thermodynamic assessment of the Ni-Ti system, Summaries of Reports, 11th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 2010, p 49.
- (6) BORMANN, R.; ZÖLTZER, K. Determination of the Thermodynamic Functions and Calculation of Phase Diagrams for Metastable Phases, Phys. Status Solidi A, v. 131, n.2, p. 691–705, 1992.
- (7) KRAUS, W.; NOLZE G. PowderCell (2.3). Berlim: Fed. I. Res. Test, 1999.
- (8) PEARSON P.; CALVERT L.D. Person's Handbook of Crystallographics Data for Intermetallic Phases. 2nd. Ed. Metals Park: ASM International, 1991
- (9) RHINES, F.N. Phase Diagram in Metallurgy Their Development an Application, Mcgraw-Hill, New York, 1956.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AS-CAST ALLOYS AND REEVALUATION OF REACTIONS INVOLVING THE LIQUID PHASE OF THE Ti-Ni SYSTEM

ABSTRACT

The currently accepted Ti-Ni phase diagram shows the stability of the intermetallic compounds $TiNi_3$, $TiNi$, Ti_2Ni as well as of the phases (Ti)rt, (Ti)ht, (Ni) and liquid. It shows a congruent formation for the phases $TiNi_3$ and $TiNi$, and a peritectic formation for Ti_2Ni . The aim of this work is the reassessment of the invariant reactions involving the liquid phase of the Ti-Ni system by microstructural characterization of as-cast alloys. Ti-Ni alloys were obtained by arc melting mixtures of pure elements under argon atmosphere in a water-cooled copper hearth. The microstructures of the as-cast alloys were characterized via scanning electron microscopy (SEM) using back-scattered electron (BSE) mode, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Preliminary results confirm the solid phases obtained from the liquid and the nature of the invariant reactions, except for the peritectic formation of Ti_2Ni which we consider to be formed congruently.

Key-words: Ti-Ni system, phase diagram, solidification.