

## Influência da Baixa Temperatura de Recozimento na Evolução da Microestrutura da Liga Ni<sub>53</sub>Ti<sub>47</sub> com Memória de Forma

Bianca Marinho Corrêa<sup>1</sup>, Matheus Domingues Dias<sup>2</sup>, Camila Santos de Assis<sup>3</sup>, Cláudio Santos<sup>4</sup>, João de Deus Filho<sup>5</sup>, Tadeu Castro da Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco E, Niterói, RJ, 24210-240 Brasil.  
E-mail: biancabueno@id.uff.br

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco E, Niterói, RJ, 24210-240 Brasil.  
E-mail: matheuspd@id.uff.br

<sup>3</sup>Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco E, Niterói, RJ, 24210-240 Brasil.  
E-mail: camilasantosassis@id.uff.br

<sup>4</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 Praça Mauá, Rio de Janeiro, RJ, 200081-312 Brasil.  
E-mail: claudio.santos@int.gov.br

<sup>5</sup>Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco E, Niterói, RJ, 24210-240 Brasil.  
E-mail: joaocadf@id.uff.br

<sup>6</sup>Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco E, Niterói, RJ, 24210-240 Brasil | Universidade de Brasília (UnB), Asa Norte, Brasília, DF, 70910-900 Brasil. E-mail: tadeucaastro@id.uff.br

### Resumo

As ligas NiTi quase equiatômicas (ou Nitinol) apresentam comportamento de memória de forma, superelasticidade, alta resistência, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Uma amostra experimental de liga NiTi foi submetida a recozimento em diferentes temperaturas, variando de 350°C a 650°C. Foram estudadas as propriedades microestruturais, térmicas e mecânicas antes e depois do tratamento térmico. A influência do tratamento térmico de recozimento em baixas temperaturas na microestrutura do Ni<sub>53</sub>Ti<sub>47</sub> foi investigada. Os resultados mostraram que o tratamento de recozimento levou a mudanças na morfologia da microestrutura. Além disso, as temperaturas de transformação martensítica *Ms* e *Af* tendem a aumentar com o aumento da temperatura de recozimento. A fase R é apresentada nos corpos de prova considerando a faixa de 350°C a 550°C, com solubilização completa a 650°C. Estas alterações foram acompanhadas por uma diminuição gradual da dureza e um aumento do tamanho do grão com o aumento da temperatura de recozimento.

**Palavras-chave:** Ligas com memória de forma (SMA); ligas de NiTi; tratamento térmico; microestrutura.

### Abstract

Near-equiatomic NiTi alloys (or Nitinol) exhibit shape memory behavior, superelasticity, high strength, excellent corrosion resistance, and biocompatibility. An experimental sample of NiTi alloy was subjected to annealing at different temperatures ranging from 350°C to 650°C. The microstructural, thermal and mechanical properties before and after the heat treatment were studied. The influence of annealing heat treatment in low temperatures on the microstructure of Ni<sub>53</sub>Ti<sub>47</sub> was investigated. The results showed that the annealing treatment led to changes in the microstructure morphology. It was noticed that the martensitic transformation temperatures *Ms* and *Af* tend to increase with the annealing temperature growth. The R-phase is presented in the specimens considering the range of 350°C to 550°C, with complete solubilization at 650°C. Such changes were accompanied by a gradual decrease in hardness and rise in grain size with the increase of the annealing temperature.

**Keywords:** Shape memory alloys (SMA); NiTi alloys; heat treatment; microstructure.

## 1. Introdução

Os materiais inteligentes fazem parte de uma classe de materiais funcionais, ou seja, são capazes de desempenhar uma função específica [1], que estão sendo amplamente estudados na literatura. Eles são conhecidos por sua capacidade de modificar sua forma e propriedades na presença de um estímulo externo controlado, que pode ser na forma de estresse, calor, campo elétrico ou magnético [2]. Portanto, isso favorece uma ampla aplicabilidade em vários campos, como medicina, aeroespacial e o setor de petróleo e gás [3,4].

Após o treinamento adequado, o material pode transitar entre as fases austenítica e martensítica sem a necessidade de um processo de difusão, permitindo que ele retorne à sua geometria original mesmo após uma deformação considerável quando exposto a uma temperatura específica. Esse fenômeno é conhecido como efeito de memória de forma (SME) [5]. Os atuadores feitos de ligas com memória de forma (SMAs) empregam esse processo reversível para operações repetidas, sendo utilizados em vários dispositivos capazes de gerar forças significativas e promover deslocamentos extensos [1]. As SMAs apresentam uma resposta elástica inicial seguida de uma transformação de fase induzida por estresse, resultando em uma fase monocíclica, que pode levar a valores de recuperação iguais ou superiores a 8% [6]. A liga equiatômica de níquel e titânio, conhecida comercialmente como “Nitinol” [7], apresenta vantagens significativas devido à sua biocompatibilidade, resistência à corrosão, superelasticidade, sensibilidade e características de atuação mecânica [8]. Essa é uma liga mais barata em comparação com outras SMAs que contêm ouro, prata e platina em sua composição [9]. Além disso, a relação resistência/peso reduzida das ligas de NiTi oferece vantagens significativas em comparação com os dispositivos de desempenho atualmente empregados. O processo de fabricação do NiTi pode levar a alterações insatisfatórias em sua microestrutura, como tensões residuais e uma estrutura granular heterogênea caracterizada por baixa uniformidade no tamanho, na forma e na composição dos grãos [10]. As propriedades funcionais da liga são sensíveis a modificações na composição química [11], ciclagem termomecânica [12] e processamento a frio [13]. Essas influências podem prejudicar seu desempenho termomecânico; portanto, é necessário compreendê-las para implementar a liga como um atuador. O tratamento térmico é a alternativa mais eficaz no controle das propriedades funcionais da liga de NiTi que foram alteradas durante o processo de fabricação [14]. Parâmetros distintos, como temperatura, tempo e taxa de resfriamento durante o processo de tratamento térmico, geram modificações na microestrutura [15]. Em alguns casos, ocorre o surgimento de precipitados e o crescimento de grãos martensíticos, afetando

diretamente as temperaturas de transformação de fase e as propriedades mecânicas do Nitinol [16]. As ligas ricas em níquel se decompõem em fases distintas, como  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  ou  $\text{NiTi}_2$  [17,18]. A presença de precipitados ricos em Ni, como o  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ , gera campos de tensão circundantes, que podem levar à ocorrência de comportamento de transformação multifásica, incluindo a transformação da fase R, dificultando a transformação martensítica. Além disso, as tensões geradas pelas fases intermetálicas e difusas aumentam a resistência da matriz, resultando em alterações nas propriedades mecânicas, como a dureza [19].

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito do tratamento térmico de recozimento em quatro temperaturas diferentes, considerando que os processos de recozimento e envelhecimento geram alterações significativas nas propriedades do NiTi. A partir disso, será possível compreender e comparar os resultados obtidos entre uma amostra sem tratamento e as demais submetidas a essa técnica.

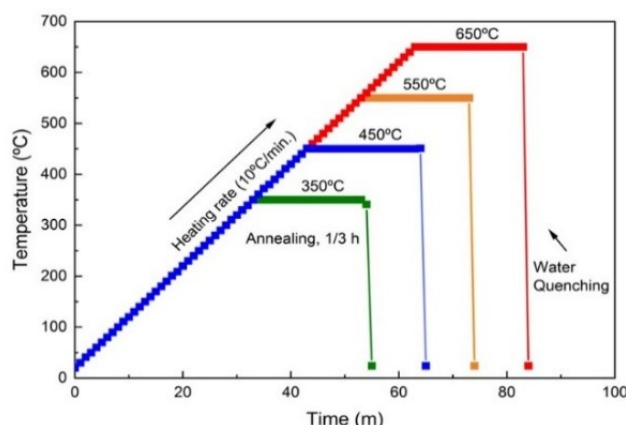
## 2. Materiais e métodos

O material utilizado foi um fio de atuador NiTi fornecido pela Memory-Metalle GmbH (Alemanha), com diâmetro de  $1,00 \pm 0,003$  mm e composição química de 53% em peso de níquel (equivalente a 50% em %). Desse fio, foram retiradas quatro amostras para tratamento térmico de recozimento por 20 minutos a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em quatro temperaturas diferentes:  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ , identificadas como HT-350, HT-450, HT-550 e HT-650. Uma amostra foi mantida no estado de recebimento e denominada NHT. Após o recozimento, as amostras foram submetidas à têmpera a  $24^\circ\text{C}$ . O processo esquemático está representado na Figura 1.

Em relação às propriedades mecânicas, o limite de resistência do NiTi é normalmente encontrado em uma faixa de 895 a 1900 MPa [20]. O fio recebido tem limite de resistência de 1519 MPa, de acordo com a faixa estipulada, e limite de escoamento de 566 MPa, sendo os valores apresentados relativamente altos em comparação com outros materiais metálicos aplicados na indústria, o que confere maior tenacidade à liga. O módulo de Young para essa liga varia entre 21-41 GPa na fase martensítica e 30-83 GPa na fase austenítica [20]. Esses valores conferem menor rigidez ao material, tornando-o mais flexível. Essa liga é altamente resistente à fadiga, o que é ideal para muitos ciclos de carga e descarga, além de ser altamente resistente à corrosão.

### 2.1. Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada após o tratamento térmico usando o



**Figura 1.** Processo de recozimento dos corpos de prova em diferentes temperaturas. Fonte: elaboração própria.

microscópio óptico (Olympus BX51M-DP72) e o microscópio eletrônico de varredura (SEM, Quanta FEG 450). A preparação metalográfica da amostra foi realizada de acordo com a norma ASTM E407-07. Uma solução de 10 ml de HF (ácido fluorídrico), 25 ml de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) e 150 ml de H<sub>2</sub>O (água destilada) foi usada para microdetalhamento por meio do processo de imersão por 5 a 10 segundos.

## 2.2. Teste de microdureza

A dureza Vickers foi determinada com o durômetro de bancada Wolpert Wilson Universal Tester-930, de acordo com a norma ASTM-E384. O teste foi realizado com uma carga de 1 kgf e um tempo de permanência de 15 segundos, fazendo cinco medições ao longo da seção longitudinal do fio. A média desses valores foi calculada para obter a dureza de cada amostra.

## 2.3. Caracterização térmica

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada usando o modelo DSC Q20 da TA Instruments e o software Advantage® para determinar as temperaturas e o calor latente antes e depois do

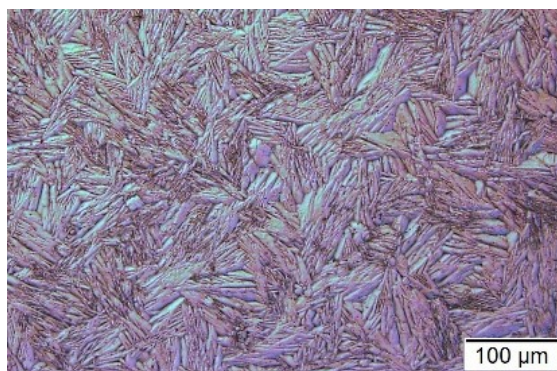
tratamento térmico das amostras. A faixa de temperatura adotada foi de -70°C a 130°C a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. O método tangente foi aplicado para obter dados das curvas de transformação de fase, de acordo com a norma ASTM F 2004-05.

## 3. Resultados e discussão

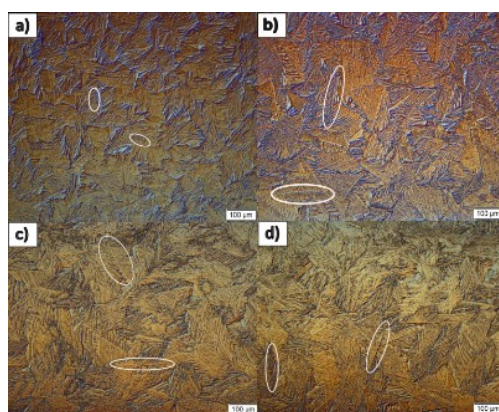
### 3.1. Caracterização microestrutural

As micrografias obtidas dos espécimes da liga NiTi foram observadas sob uma lente com ampliação de 100 µm. A Figura 2 mostra a amostra sem tratamento, em seu estado natural, onde é possível identificar lamelas martensíticas com padrões de nucleação distintos à temperatura ambiente. Esse padrão microestrutural heterogêneo é comum após o processo de fabricação da liga, resultando na introdução de vários defeitos microestruturais.

Os espécimes submetidos ao tratamento de recozimento, com a temperatura aumentando a cada 100°C, são mostrados nas Figuras 3(a) a 3(d). Todos os espécimes tratados apresentam uma fase martensítica à temperatura ambiente, demonstrando uma estrutura



**Figura 2.** Micrografia óptica da amostra não tratada. Fonte: elaboração própria.



**Figura 3.** Micrografia óptica dos espécimes tratados: (a) HT-350, (b) HT-450, (c) HT-550 e (d) HT-650. Fonte: elaboração própria.

Widmanstätten característica [21]. Essa microestrutura é comumente observada em aços martensíticos de resfriamento rápido e, na análise micrográfica, pode sugerir a decomposição da fase original [22].

O aumento das agulhas de martensita é evidenciado no HT-350 (ver Figura 3(a)) e no HT-450 (ver Figura 3(b)). À medida que a temperatura de recozimento aumenta, as placas de martensita também aumentam, conforme evidenciado em HT-550 (ver Figura 3(c)) e HT-650 (ver Figura 3(d)). Esse aumento nos blocos de martensita resulta do crescimento de grãos de austenita anteriores, o que promove maior nucleação e aumento da fração martensítica, favorecendo o aumento da temperatura de transformação de fase [23].

A análise de MEV revelou a dispersão de compostos intermetálicos na matriz do corpo de prova (ver Figuras 4 e 5). É possível observar a presença de partículas irregulares e sobrepostas na matriz de NiTi do corpo de prova HT-350, destacadas por círculos verdes. A presença de poros é marcada por círculos amarelos. Os precipitados alongados e arredondados foram analisados por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e identificados como carbeto de titânio (TiC), indicados por círculos vermelhos. Sua composição química está descrita na Tabela 1.

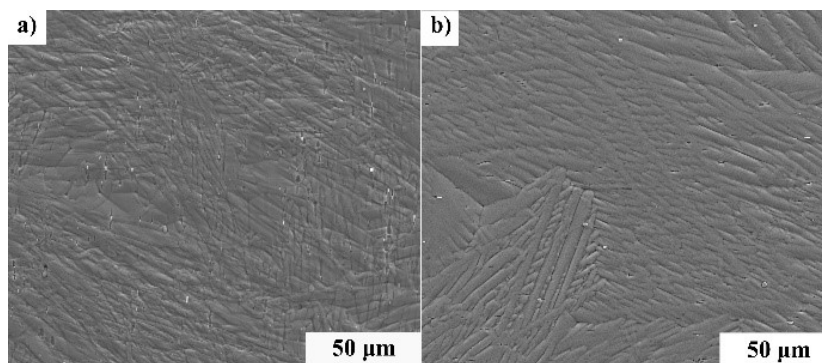
**Tabela 1.** Composição química dos TiC identificados por análise EDS.

Elementos	C	Ti	Ni
Peso [%]	10,59	73,18	15,20
Atômico [%]	41,46	49,63	8,91

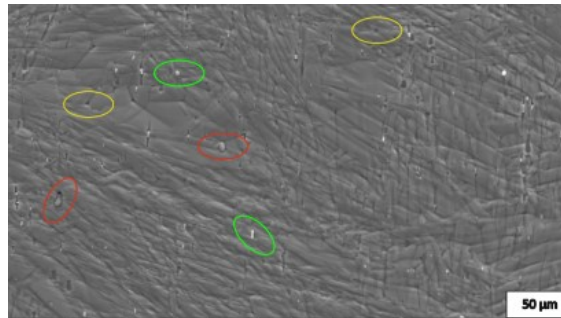
Fonte: elaboração própria.

O aumento da temperatura de recozimento favorece a redução da quantidade total de partículas, pois sugere uma taxa de nucleação mais baixa, resultando em um crescimento mais rápido dos precipitados já formado [24]. Isso pode ser exemplificado pela comparação de dois tratamentos em diferentes temperaturas: HT-350 (ver Figura 4(a)) e HT-550 (ver Figura 4(b)). O tratamento térmico em altas temperaturas favorece a solubilização de precipitados e partículas [25], razão pela qual mais precipitados podem ser vistos na amostra HT-350 (ver Figura 5).

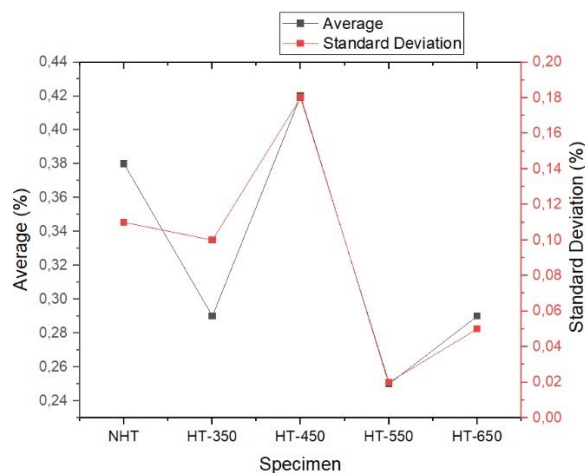
Usando o software Stream Essentials®, a fração de área de precipitados e inclusões pode ser calculada com base na área de pesquisa e no número de partículas distinguíveis da fase de matriz B2. Os resultados são mostrados na Figura 6 como a média dos valores obtidos.



**Figura 4.** Resultados de MEV para as amostras (a) HT-350 e (b) HT-550. Fonte: elaboração própria.



**Figura 5.** Identificação de poros, inclusões e precipitados na matriz HT-350. Fonte: elaboração própria.

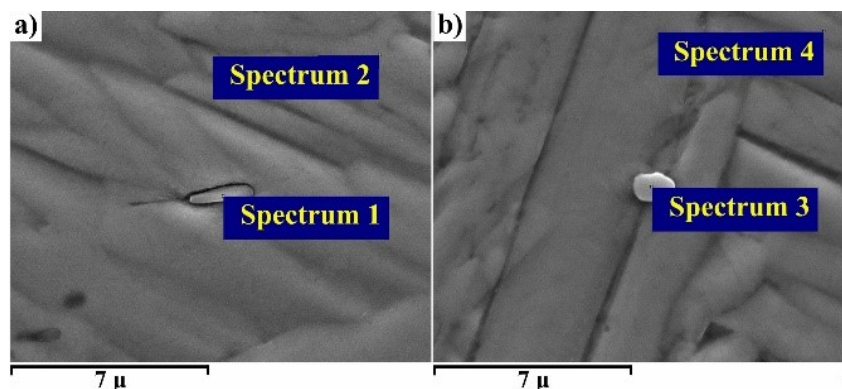


**Figura 6.** Área total de poros e precipitados em cada amostra. Fonte: elaboração própria.

Há uma redução nos precipitados entre 20% e 35% em comparação com a amostra não tratada. No entanto, na amostra HT-450 houve um aumento na formação, uma tendência que está de acordo com a literatura, que sugere um ponto ótimo para a formação e nucleação de precipitados entre 400°C-450°C para ligas próximas à região equiatômica, ou seja,  $\text{Ni} < 50,5$  em % [26-28]. Na análise de SEM da espécie HT-550, é possível analisar a forma dos precipitados, que são em sua

maioria esféricos e espessos com tamanhos de 2-3 micrômetros (ver Figura 7(b)). As outras partículas são alongadas e mais finas, com comprimento de 1 a 3 micrômetros (ver Figura 7(a)). A Tabela 3 mostra as composições químicas das partículas e da matriz identificadas na Figura 7 por EDS.

A análise revela que os elementos predominantes nas partículas são Ti e C. De acordo com a literatura, as áreas de alto teor de titânio com traços de carbono nas



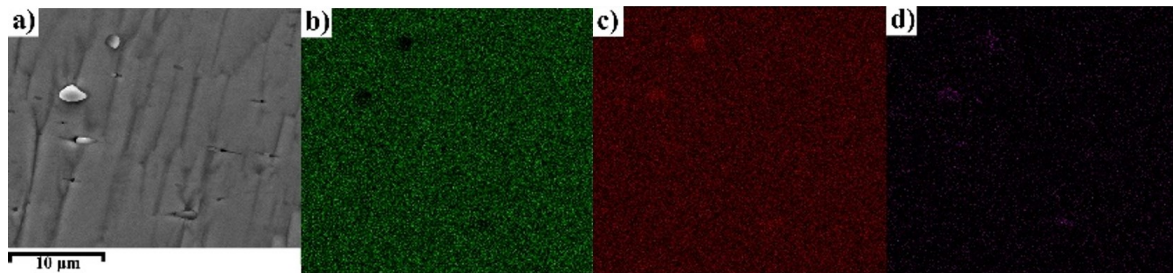
**Figura 7.** Precipitados (a) alongados e (b) redondos observados na amostra HT-550. Fonte: elaboração própria.



**Tabela 2.** Análise de ponto EDS da matriz e dos precipitados na Figura 7 (em % atômica) e proporção de elementos.

Elementos		C	O	Ti	Ni	TiNi
Figura 7a	<i>Spectrum 1</i>	44,07	10,59	33,38	11,96	2,79
	<i>Spectrum 2</i>	9,06	0,00	46,45	44,49	1,04
Figura 7b	<i>Spectrum 3</i>	37,37	7,73	39,24	15,66	2,51
	<i>Spectrum 4</i>	8,70	0,00	46,77	44,83	1,04

Fonte: elaboração própria.

**Figura 8.** Mapa EDS da superfície do espécime HT-650 com partículas de TiC. (a) Área analisada, (b) mapa EDS do níquel, (c) mapa EDS do titânio e (d) mapa EDS do carbono. Fonte: elaboração própria.

ligas NiTi são identificadas como precipitados de carbeto de titânio (TiC) [29].

Com quase o dobro da quantidade de Ni, o teor de titânio das partículas alongadas excede o da fase matriz. No entanto, elas não podem ser identificadas inicialmente como  $Ti_2Ni$  (ou  $Ni_2Ti_4O_x$ ) devido a uma relação Ti:C próxima de 1. O tratamento térmico pode aumentar o grau de oxidação ao aumentar a difusão de oxigênio [9]. O oxigênio encontrado nos espectros de EDS da amostra pode estar relacionado à formação e à evolução dos óxidos.

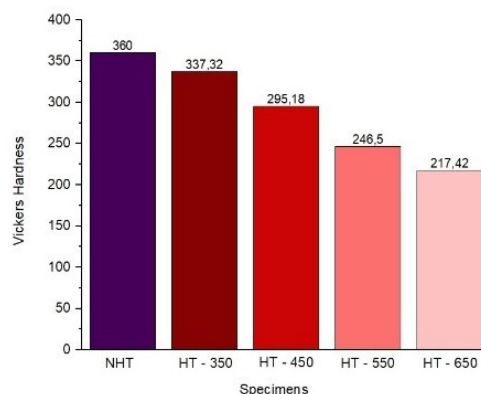
O método EDS é limitado para analisar a composição química. Devido ao tamanho das partículas, as partes da matriz foram contadas nas quantificações, o que explica o maior teor de Ni. Um mapa de EDS para o material HT-650 é mostrado na Figura 8.

O mapa destaca a depleção de Ni em um TiC com pelo menos 1,3 µm de diâmetro (mais redondo) ou 2 µm de comprimento (mais longo). Ao comparar os dados dos dois pontos, é possível observar que o titânio e o

carbono excederam os valores da região da fase da matriz, com uma porcentagem atômica significativamente maior do que a do níquel. Isso indica que eles provavelmente são carbeto de titânio.

### 3.2. Caracterização mecânica por dureza Vickers

Os valores obtidos no teste de dureza de cada amostra podem ser vistos na Figura 9. As ligas metálicas têm suas propriedades mecânicas diretamente influenciadas por mudanças em sua microestrutura, como o tamanho do grão e a presença de partículas de diferentes composições [19]. Com o recozimento, a energia de deformação armazenada será reduzida, levando a um rearranjo em sua microestrutura, resultando em um aumento no tamanho do grão [16]. O aumento da dureza está correlacionado com a resistência da matriz e a formação de precipitados de Ni pequenos e finos (3 nm-10 nm). Com o tratamento térmico, ao longo do tempo, os precipitados

**Figura 9.** Resultado do teste de dureza para diferentes amostras. Fonte: elaboração própria.

metaestáveis, como o Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, tendem a aumentar de tamanho e podem se dissolver na fase da matriz, resultando em um enfraquecimento e maior fragilidade do material [30].

Conforme observado no resultado analisado na Figura 9, com o aumento da temperatura de recozimento, as amostras amoleceram, levando a uma diminuição da dureza [31]. Portanto, a amostra não tratada apresenta maior resistência e maior dureza em comparação com as demais. Apesar da ocorrência de precipitação, o amolecimento observado nos fios é atribuído aos processos de recristalização, que reduzem a densidade de deslocamento e aumentam o tamanho do grão [27]. Esse fenômeno de amolecimento foi mais significativo do que qualquer possível efeito de endurecimento resultante da formação de precipitados finos de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> e da fase R.

### 3.3. Caracterização térmica por DSC

Para analisar as temperaturas de transformação de fase da amostra de NiTi, foi realizado um teste de DSC, no qual não é possível identificar valores diretos para os picos de transformação do fio não tratado, conforme observado na Figura 10.

A aplicação de deformação plástica severa (SPD) à liga NiTi pode inibir a transformação B19'-B2 ( $M \rightleftharpoons A$ ). Resultados semelhantes foram identificados nas ligas Ti-45,12 wt% Ni e Ti-45,81 wt% Ni [32]. Assim, a

ausência de picos observados no DSC da amostra não tratada se deve à deformação sofrida durante seu processo de fabricação, nesse caso, trefilação (endurecimento por deformação).

As amostras de NiTi recozidas apresentam comportamentos distintos, evidenciados pelas curvas DSC correspondentes apresentadas na Figura 11(a). As temperaturas inicial ( $M_s$ ) e final ( $M_f$ ) da martensita B19', bem como as temperaturas inicial ( $A_s$ ) e final ( $A_f$ ) da austenita B2; além de  $R_s$  e  $R_f$ , que indicam as temperaturas inicial e final da fase R, respectivamente [33], são apresentadas na Tabela 3.

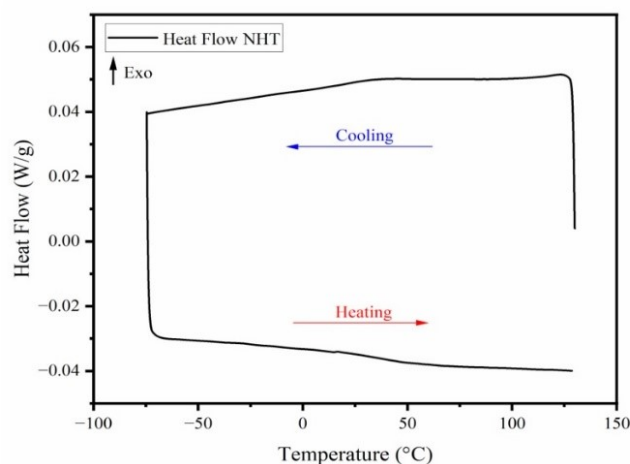
É possível observar dois picos na Figura 11(a) durante o resfriamento das amostras tratadas de 350°C a 550°C. O primeiro pico é atribuído às transições B2-R, e o segundo pico pode estar relacionado à formação de martensita R-B19', uma vez que o aparecimento de um pico durante o resfriamento indica a transformação da fase de austenita B12 para a fase de martensita B19', enquanto a transformação inversa de martensita para austenita é observada durante o aquecimento. As fases de transição B2, R e B19' correspondem, respectivamente, à fase cúbica da austenita, à estrutura romboédrica e às estruturas martensíticas monoclinicas [34].

Sabe-se que a fase intermediária apresenta picos maiores e mais visíveis nas amostras tratadas a 450°C e 550°C, pois na fase R há formação de pequenas partículas coerentes e semicoerentes de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> com a

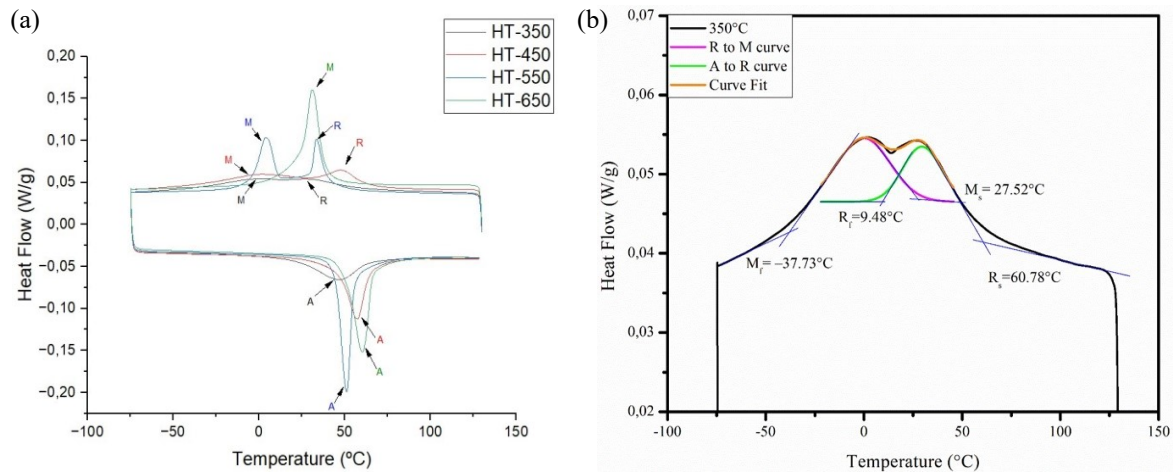
**Tabela 3.** PTT e histerese térmica obtidos por DSC da liga Ni-Ti.

Amostra	$M_f$ (°C)	$M_s$ (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$M_p$ (°C)	$A_p$ (°C)	Histerese ( $A_p M_p$ ) (°C)
HT- 350	-37,73	27,52	17,83	65,73	-0,06	46,38	46,44
HT- 450	-32,99	25,47	45,51	65,36	-4,10	57,51	61,61
HT- 550	-4,71	10,76	44,39	55,59	3,48	51,17	47,69
HT- 650	23,83	38,61	49,83	66,59	30,87	60,33	29,46

Fonte: elaboração própria.



**Figura 10.** Resultado do teste de dureza para diferentes amostras. Fonte: elaboração própria.



**Figura 11.** (a) Resultados de DSC para espécimes recozidos em diferentes temperaturas e (b) deconvolução da amostra HT-350. Fonte: elaboração própria.

matriz de NiTi, e a formação dessa fase atinge taxas máximas de nucleação em temperaturas em torno de  $400^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$  [26]. No entanto, na amostra tratada a  $650^\circ\text{C}$ , ocorre uma transformação de estágio único porque o aumento da temperatura promove o crescimento de precipitados de  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  com uma estrutura lenticular. Isso leva à dissolução da fase R devido à perda de coerência entre os precipitados e a matriz; portanto, a transição da fase R não é evidente. Na amostra HT-350, não é possível observar claramente a evolução das temperaturas de transformação de fase (PTTs) durante o resfriamento. Assim, foi realizada uma análise de deconvolução usando curvas Gaussianas na Figure 11(b).

Os resultados com as principais características térmicas, incluindo as fases de austenita e martensita, representadas pelos estágios iniciais  $A_s$  e  $M_s$ , bem como os estágios finais  $A_f$  e martensita  $M_f$  das transformações, são mostrados na Tabela 3.

As ligas de NiTi são fortemente influenciadas não apenas pela composição química, mas também pelo tratamento térmico [17,26]. Ao comparar as amostras HT-350 com HT-450, observa-se um aumento de aproximadamente  $27^\circ\text{C}$  e  $5^\circ\text{C}$  nas temperaturas  $A_s$  e  $M_f$ , respectivamente. Além disso, não foram registradas variações significativas nas temperaturas  $A_f$  e  $M_s$  nos tratamentos em temperaturas mais baixas, enquanto que, após o tratamento a  $450^\circ\text{C}$ , são observadas variações mais perceptíveis em seus valores. Em temperaturas mais altas, os picos são mais definidos e estreitos. Isso é evidenciado pela redução da diferença entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  e entre  $A_s$  e  $A_f$  nas amostras HT-550 e HT-650. Todos os PTTs dessas amostras têm um comportamento consistente, registrando um aumento em seus valores, com as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  aumentando em aproximadamente  $28^\circ\text{C}$  cada.

As reduções no teor de níquel resultam do esgotamento do Ni na fase de matriz e da difusão para a subsequente nucleação e crescimento de fases intermediárias e

precipitados. A fase R também pode ser gerada pelo envelhecimento em ligas de NiTi com alto teor de Ni, resultando na formação de precipitados de  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  por meio de um processo de recozimento térmico [35], que podem se dissolver temporariamente na matriz [25]. Esse fato é capaz de impactar a estrutura e as características da liga NiTi, influenciando sua resposta mecânica e suas propriedades de memória de forma e superelasticidade [35].

Em resumo, ficou evidente a alteração nas propriedades como perda de coerência e aumento relativo do tamanho dos precipitados, principalmente nas amostras tratadas a  $650^\circ\text{C}$ , uma vez que ocorre a solubilização da fase R. Esses precipitados estão diretamente relacionados ao aumento do pico de martensita [28]. Por outro lado, nas amostras a  $450^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ , são observadas formações baseadas em precipitados finos, resultantes da depleção de Ni, que pode ser observada nos PTTs.

#### 4. Conclusões

Por meio desse estudo, foi possível investigar os efeitos de diferentes temperaturas de recozimento nos estágios microestruturais da liga  $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$ . Pode-se concluir que, à medida que a temperatura de tratamento aumenta em  $100^\circ\text{C}$ , as temperaturas de transformação de fase  $M_f$  aumentam e podem ser bem definidas por picos nos gráficos. Além disso, ocorre a formação da fase R intermediária, que é identificada exceto na amostra tratada a  $650^\circ\text{C}$ . Por meio da caracterização microestrutural, é possível detectar o crescimento de grãos de martensita e a presença de precipitados de TiC que se dissolvem na matriz e diminuem nas amostras tratadas. Com relação ao teste de microdureza, foi observada uma redução nessa propriedade mecânica quando se comparou o corpo de prova sem tratamento com aqueles submetidos a temperaturas mais altas. Portanto, as diferentes temperaturas adotadas no tratamento de recozimento afetam significativamente



as características da liga avaliada. Vale ressaltar que essas análises são essenciais para o controle da manipulação do NiTi, avançando na otimização do material e possibilitando propriedades mais eficientes e personalizadas para diferentes aplicações.

## 5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo financiamento concedido por meio dos projetos Refs. E-26/202.576/2023 e E-26/202.573/2023, bem como ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal Fluminense (PIBIC UFF). Agradecimentos especiais também são estendidos ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) por ceder o espaço para alguns dos testes experimentais realizados neste trabalho e à Universidade Federal Fluminense (UFF) por todo o apoio e incentivo à pesquisa.

## 6. Referências

- [1] Lagoudas, D. C., “Shape memory alloys: modeling and engineering applications”. Rev. Springer Science & Business Media, 2008.
- [2] Godoi, R. P. D., “Estudo e Caracterização da Liga Nitinol”. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.
- [3] Mohd, J.J., Leary, M., Subic, A. Gibson, M.A., 2014, “A review of shape memory alloy research, applications and opportunities.” Vol. 56, pp. 1078–1113. Disponível em: doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084
- [4] Lewis, P., Vasquez, M., 2013, “Shape Memory Alloy: Low-Cost Manufacturing for the Oil and Gas Industry”. Paper presented at the Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA. Disponível em: doi.org/10.4043/24257-MS.
- [5] Andrade, C. A. R., Soares, F. D. A. D. S., Nobrega, G. T. V., Hilário, J. C., and Santos, L., 2019. “Técnicas de caracterização de uma liga de Níquel-Titânio com memória de forma”. In 5th Ibero-American Congress on Entrepreneurship, Energy, Environment and Technology. Theorem Conferences.
- [6] Robertson, S.W., Gong, X.Y., Ritchie, R.O., 2006. “Effect of product form and heat treatment on the crystallographic texture of austenitic Nitinol”. Journal of materials science, Vol. 43, pp. 621-630.
- [7] Oliveira, S., Savi, M., 1994, “Os Materiais Inteligentes e Suas Aplicações”. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [8] Datta, S., Raza, M. S., Saha, P., Pratihari, D. K., 2018, “Effects of line energy on mechanical properties, corrosion and shape memory behavior of laser-welded Nitinol joints”. In International Manufacturing Science and Engineering Conference, American Society of Mechanical Engineers. Vol. 51388, p. V004T03A056.
- [9] Andrade, C. A. R., Soares, F. D. A. D. S., Nobrega, G. T. V., Hilário, J. C., Santos, L., 2019. “Técnicas de caracterização de uma liga de Níquel-Titânio com memória de forma”. Anais do congresso 5th Ibero-American Congress on Entrepreneurship, Energy, Environment and Technology. Theorem Conferences.
- [10] Pelton, A.R., Dicello, J., Miyazaki, S., 2009, “Optimization of processing and properties of medical grade Nitinol wire”. Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies. Vol. 9, pp. 107–118. Disponível em: doi.org/10.3109/13645700009063057.
- [11] Saburi, T., Tatsumi, T., Nenno, S., 1982, “Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys”. Le Journal de Physique Colloques, 43(C4), pp. 261-266.
- [12] da Silva, T. C., de Moraes, L. C., Barcelos, A. P., 2018. “Cryogenic treatment effect on NiTi wire under thermomechanical cycling”. Anais do congresso 1st Iberic Conference on Theoretical and Experimental Mechanics and Materials / 11th National Congress on Experimental Mechanics., Porto, pp. 451–462.
- [13] Miller, D.A., Lagoudas, D.C., 2001. “Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi”. Materials Science and Engineering, Vol. 308, pp. 161–175. Disponível em: doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01982-1
- [14] Asgarinia, F., Hashemi, S. M. Parvizi, S., 2022. “Heat treatment of NiTi alloys”. Anais do congresso Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials, Elsevier, pp. 69-101. Disponível em: doi.org/10.1016/B978-0-323-91173-3.00016-X.
- [15] Melo, R.H.F., 2017. “Avaliação da União de Chapas finas de Ligas com Memória de Forma NiTi pelos processos de Soldagem GtaW, Paw e Lbw”. Universidade Federal de Campina grande, Tese de doutorado, pp. 1-189.
- [16] Kuang, C.F., Wang, J., Li, J., Zhang, S-g., Liu, H-f., Yang, H-l., 2015, “Effect of Continuous Annealing on Microstructure and Bake Hardening Behavior of Low Carbon Steel”. Journal of Iron and Steel Research International, vol. 22, No. 2, pp. 163–170.

Disponível em: [doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)60025-5](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)60025-5)

[17] Nishida, M., Wayman, C. M., Honma, T., 1986. "Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys". *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17, pp. 1505-1515. Disponível em: [doi.org/10.1007/BF02650086](https://doi.org/10.1007/BF02650086).

[18] Duwez, P., Taylor, J. L., 1950. "The structure of intermediate phases in alloys of titanium with iron, cobalt, and nickel". *JOM*, Vol. 2, pp. 1173-1176. Disponível em: [doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64056-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64056-0).

[19] Jiang, S., Zhang, Y., Zhao, Y., Liu, S., Hu, L., Zhao, C., 2015. "Influence of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 25, pp. 4063-4071. Disponível em: [doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64056-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64056-0).

[20] Suzanny Cristina Soares Martins, 2020, "Comportamento mecânico de instrumentos endodônticos de NiTi: uma abordagem numérica", Universidade Federal De Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Tese de doutorado.

[21] Sugahara, T., Neto, M., Reis, P., Neto, P., 2010. "Caracterização mecânica e microestrutural da liga Ti-6Al-4V tratada termicamente". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol. 27, n.4.

[22] Nishida, M., Wayman, C. M., Honma, T., 1986. "Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys". *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17, pp. 1505-1515. Disponível em: [doi.org/10.1007/BF02650086](https://doi.org/10.1007/BF02650086).

[23] Shaw, J. A., Kyriakides, S., 1995. "Thermomechanical Aspects of NiTi". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 48, pp.1243-1281.

[24] Kaya, I., Tobe, H., Karaca, H. E., Basaran, B., Nagasako, M., Kainuma, R., Chumlyakov, Y., 2016. "Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultra-high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys under compression". *Anais do congresso Materials Science and Engineering: A*, Vol. 678, pp. 93-100.

[25] Öncel, A., Demirtaş, Ş. C., 2017. "Serbest Bölgelerin Dış Ticarete Etkileri: Türkiye Üzerine ARDL Modeli İle Ampirik Bir Uygulama". *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, Vol. 12 (1), pp. 65- 82.

[26] Pelton, A.R., Russell, S.M., DiCello, J., 2003, "The physical metallurgy of nitinol for medical applications". *JOM*, Vol. 55, pp. 33-37. Disponível em: [doi.org/10.1007/s11837-003-0243-3](https://doi.org/10.1007/s11837-003-0243-3).

[27] Otsuka, K., Ren, X., 2005. "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys". *Progress in materials science*, Vol. 50, pp. 511-678. Disponível em: [doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001).

[28] Vojtěch, D., Michalcová, A., 2011. "Influence of heat-treatment on mechanical properties and transformation temperatures of nitinol". *Key engineering materials*, Vol. 465, pp. 471-474.

[29] Gall, K., 2001. "Fracture of precipitated NiTi shape memory alloy". *International Journal of Fracture*, Vol. 109, pp. 189-207.

[30] Zhu, J., Wu, H., Wu, Y., Wang, H., Zhang, T., Xiao, H., Wang, Y., Shi, S., 2021, "Influence of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitation on martensitic transformations in NiTi shape memory alloy: R phase transformation". *Acta Materialia*, Vol 207, pp. 116-665. Disponível em [doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116665](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116665).

[31] Mehrabi, K., Bahmanpour, H., Shokuhfar, A., Kneissl, A., 2008. "Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 481–482, pp. 693–696. Disponível em: [doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.230](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.230).

[32] Li, Y., Li, J.Y., Liu, M., Ren, Y.Y., Chen, F., Yao, G.C, Mei, Q.S., 2015. "Evolution of microstructure and property of NiTi alloy induced by cold rolling". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 653, pp. 156-161. Disponível em: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.056](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.056).

[33] Fumagalli, L., Buterra F., Coda, A., 2009. "NiTi wires for shape memory actuators". In *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 18, pp. 691-695.

[34] Souza, P., 2021. "Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas memória de forma Ni<sub>100x</sub>Ti<sub>x</sub> via dinâmica molecular". *Dissertação de mestrado*, Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, p. 16.

[35] Otsuka, K., Ren, X., 1999, "Recent developments in the research of shape memory alloys". *Intermetallics*, Vol. 7, pp. 511-528.