

Caracterização de uma fita Ni-Ti com efeito de memória de forma obtida por solidificação rápida

G. C. S. Anselmo^{1*}, W. B. Castro², C. J. de Araújo², T. M. E. de Lacerda², A. C. S. Silva²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande
58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

²Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande
58 109 – 970, Campina Grande, PB, Brasil.

(Recebido em 20/10/2010; revisado em 14/02/2011; aceito em 05/12/2011)

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

Resumo:

Ligas Ni-Ti com memória de forma (SMAs) têm recebido atenção considerável em pesquisas e são amplamente utilizadas em aplicações tais como termoatuadores, pois combinam propriedades funcionais especiais com alta resistência mecânica. Estas características são devido à transformação martensítica e a sua reversão, que podem ser ativado por cargas térmicas ou mecânicas. O objetivo desse trabalho foi fabricar fitas Ni-Ti EMF com o intuito de se obter sensores termoeletrônicos. A fita foi caracterizada por DSC, microscopia óptica e RDX. Como resultado verificou-se que quanto maior a velocidade da roda de cobre ocorre um elevado grau de super-resfriamento. Ocorre um refinamento de grãos que melhora as propriedades mecânicas do material. Os defeitos produzidos no processo *Melt Spinning* podem agir como barreiras para a transformação martensítica, resultando numa energia extra necessária durante a transformação. As faixas para sensores térmicos está em torno de 0 a 100°C, onde é verificado nas temperaturas de transformação da fita $M_f = 38^\circ\text{C}$ e $A_f = 75^\circ\text{C}$. Foi identificado pequeno pico da fase R, significando que quanto maior a taxa de resfriamento menor vai ser a presença da fase R ou até mesmo sua completa.

Palavras-chave: Liga Ni-Ti; melt spinning; efeito de memória de forma.

Abstract:

Ni-Ti shape memory (SMA) has received considerable attention in research and is widely used in applications such as thermoactuators because they combine special functional properties with high mechanical strength. These characteristics are due to martensitic transformation and its reversion, which can be activated by mechanical or thermal loads. Objective was to make strips Ni-Ti with the intention of obtaining thermoelectric sensors. The ribbon was characterized by DSC, optical microscopy and RDX. As a result it was found that the higher the speed of wheel covers is a high degree of supercooling. There is a refinement of grains that improve the mechanical properties of the material. The defects produced in the process Melt Spinning can act as barriers to the martensitic transformation as a result of the extra energy needed during processing. Ranges for thermal sensors is around 0 to 100 °C, which is verified in the transformation temperatures of the tape $M_f = 38^\circ\text{C}$ and $A_f = 75^\circ\text{C}$. Small peak was identified in phase R, meaning that the higher the cooling rates lower will be the presence of phase R or even its complete suppression.

Keywords: Ti-Ni alloy; melt spinning; shape memory effect.

1. Introdução

Materiais inteligentes são aqueles capazes de reagirem a alterações do meio que os envolve. Dentre estes materiais estão as ligas com Efeito de Memória de Forma (EMF), que são metais capazes de retonar a sua forma original depois de ter submetidas a uma deformação plástica. Tais metais podem ter o retorno da forma quando aplicado uma energia térmica ou magnética. De acordo com [1], as primeiras ligas com

EMF foram desenvolvidas na década de 50 (ligas Au-Cd e In-Ti). Posteriormente, foram desenvolvidas as ligas Ni-Ti e ligas a base de cobre. Ligas Ni-Ti apresentam os melhores resultados dentre as ligas com EMF, com recuperação de forma em torno de 8%, em temperaturas variando de -50°C a 110 °C [2].

O primeiro método desenvolvido para produção das ligas Ni-Ti foi via fusão em forno de indução a vácuo (VIM - *Vacuum Induction Melting*), em que se utiliza cadinho e

*Email: georgeaselmo@yahoo.com.br (G. C. S. Anselmo)

lingoteira de grafita especial. A grafita é responsável pela contaminação pelo carbono que reage tanto com níquel quanto com titânio. A contaminação por oxigênio é devido à pressão (da ordem de 10 Pa) dentro da câmara de fusão. Uma solução para contornar tais contaminações foi o uso do processo de fusão por feixe de elétrons (EBM – *Electron Beam Melting*) [3]. Como se trabalha com vácuo da ordem de 10^{-2} Pa, torna-se mínima a contaminação por oxigênio. A solidificação rápida das ligas do sistema Ni-Ti tem sido tradicionalmente estudada para composições ricas em Ti. Composições como Ni65%at.Ti e Ni60%at.Ti foram reportadas como formadoras de estrutura amorfa em fitas solidificadas por *Melt Spinning* [4]. Segundo alguns pesquisadores [5] existem várias vantagens da aplicação de solidificação rápida em ligas com efeito de memória de forma, tais como: facilidade de formar fases metaestáveis, diminuição brusca do problema de segregação, aumento da solubilidade sólida, refino da microestrutura, possibilidade de obtenção de metais vítreos ou quase-cristalinos e fabricação de fitas finas para aplicações específicas das ligas como micro sensores e/ou micro atuadores. Portanto, o objetivo deste trabalho foi analisar a microestrutura e sua influência nas temperaturas de transformação da fita Ni-Ti produzida por um processo de solidificação rápida.

2. Materiais e Métodos

2.1. Produção da Liga NiTi

As ligas Ni-Ti utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA) no âmbito do projeto “Casadinha” UFCG-ITA financiado pelo CNPq.

O lingote da liga à base de Ni-Ti foi produzido via fusão por feixe de elétrons (EBM – *Electron Beam Melting*). Utilizou-se um forno modelo EMO80 com 80kW de potência pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. Para a produção do lingote se utilizou um processo semi-dinâmico na qual a alimentação da carga é feita

de maneira contínua e o lingotamento de maneira estática, ou seja, utiliza-se de uma lingoteira de volume constante.

As dimensões dos lingotes produzidos foram 38 mm de diâmetro por altura máxima de 50mm (altura da lingoteira) e massa de 445g. Para tanto foi obtido lingote com composição 55,5%Ni - 44,5%Ti (% em peso), denominado EB5. Posteriormente amostras do lingote foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) com um DSC modelo 404C da NETZSCH, pertencente ao ITA. Na Tabela 1 é verificado as composições da liga, como também as temperaturas de transformação. A metodologia utilizada pode ser verificada no trabalho [6].

2.2. Fabricação da fita Ni-Ti por solidificação rápida

Para obtenção da fita foi utilizada a técnica de solidificação rápida *Melt Spinning*. Neste processo utiliza-se o princípio da extração rápida de calor. Na Figura 1 é visto esquematicamente o processo *Melt Spinning*. Os parâmetros operacionais para a obtenção das fitas são controlados no processo *Melt Spinning* através das seguintes variáveis:

- pressão de ejeção do metal líquido fundido;
- ângulo de injeção do metal líquido fundido;
- velocidade do volante;
- diâmetro do furo do bocal do cadinho.

O processo *Melt Spinning* apresenta altas taxas de resfriamento, da ordem de 10^5 a 10^9 K/s.

Pedaços do lingote foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho e estes alojados no interior de uma bobina de indução que se encontra numa câmara com atmosfera de argônio para então ser refundido. A ejeção da liga líquida ocorreu na temperatura de aproximadamente 1350°C, com uma pressão de 200 mbar, sobre um volante de cobre em movimento com velocidade de giro de 50 m/s. A distância da ponta de ejeção do cadinho para o volante foi de 0,5 mm e o ângulo entre o cadinho e o vetor normal à roda foi de 5°.

Tabela 1. Composição química (% em peso) e as temperaturas de transformação do lingote da liga NiTi (EB5)

Amostra	Ni(%wt) Nominal	C (%wt)	O (%wt)	M _I (°C)	M _P (°C)	M _F (°C)	A _I (°C)	A _P (°C)	A _F (°C)
EB5	54,90	0,014	0,0640	66,5	55,0	45,0	73,1	86,3	95,2

2.3. Microscopia ótica

A microscopia ótica do material em estudo foi realizada a fim de se observar o refinamento de grão, verificando assim o quanto de refino se obteve na fita produzida por *Melting Spinning*.

2.3.1. Preparação metalográfica

O processo de embutimento da amostra e a preparação metalográfica manual foram realizadas no Laboratório de Metalografia da UAEM/UFCG. A fita foi embutida na posição longitudinal da espessura, utilizando resinas acrílicas de cura à quente (VIPI FLASH) conforme Figura 2.

Quanto à preparação manual, as superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual, utilizando-se a seguinte sequência de lixas com granulação de Carbetto de Silício

(SiC): 220, 400, 600 e 1200. Entre uma lixa e outra, além de mudar o sentido de lixamento em 90°, as amostras foram lavadas em água corrente com o objetivo de remover os resíduos da lixa anterior.

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual, inicialmente com alumina de granulometria 3 (0,3µm) e depois a de 2 (0,05µm). Entre um polimento e outro as amostras foram lavadas em água corrente e secadas utilizando-se álcool etílico auxiliado por um secador elétrico.

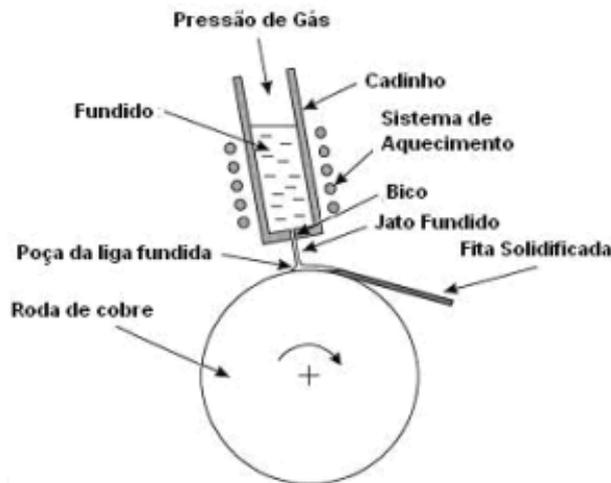


Figura 1. Esquema do processo *Melt Spinning*

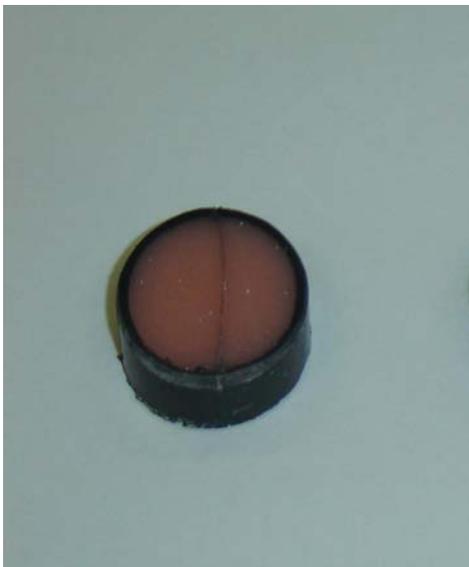


Figura 2. Fita de NiTi - embutida no sentido longitudinal da espessura

2.3.2. Análise microscópica

Para revelação da microestrutura, a superfície das amostras foi posteriormente atacada com uma solução de HF

+ HNO₃ + H₂O numa proporção de 3%, 15% e 82% respectivamente, durante 7 segundos.

As imagens de microscopia ótica foram obtidas no Microscópio Ótico Olympus modelo BX51, utilizando-se o Programa de Análise de Imagem AnalySIS do Laboratório de microscopia ótica da UAEM/UFMG.

2.4. Análise calorimétrica

As propriedades térmicas do material podem ser investigadas por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura que consiste em medir a diferença entre dois sinais térmicos provenientes de duas amostras diferentes, uma contendo o material a ser estudado (amostra-teste) e a outra contendo um material de comportamento térmico conhecido (amostra - referência). Como o comportamento térmico da amostra - referência é conhecido, pode-se determinar a evolução térmica da amostra-teste, o que inclui a obtenção de dados como temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão, temperaturas de transições vítreas, regiões de relaxação térmica, entalpias envolvidas nesses processos, calores específicos, etc. Para a fita NiTi EB5 foi observado as temperaturas de transformação.

O calorímetro utilizado é da marca Mettler Toledo, modelo 823e. Os ensaios foram realizados a taxa de 10°C/min durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) e os testes foram realizados no intervalo de temperatura de -30°C a 300°C.

2.5. Caracterização microestrutural – DRX

A técnica de difração de raios-x está baseada na difração de fótons de raios X pelos elétrons dos átomos da amostra em estudo. O espectro de raios-x corresponde à medida da intensidade do feixe espalhado pelo material em função do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, sendo que essa intensidade depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas difratadas pelos diferentes átomos. A técnica de Difração de Raios X (DRX) auxiliou na identificação das fases presentes da fita de NiTi. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios da marca X SHIMADZU modelo XRD 6000, usando radiação Cu K α obtida de tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40 kV. A amostra foi preparada e colocada em porta amostra, onde foi fixada com fita adesiva dupla face

3. Resultados e Discussão

Com a técnica *Melting Spinnig*, obteve-se uma fita, denominada Ni-Ti EB5, com espessura de 25µm, assim como observado por [7] na mesma velocidade do volante de cobre (50 m/s) para uma fita NiTi solidificada rapidamente. Com o processo *Melt Spinnig* se produziu uma menor espessura de

fita, assim como é apresentado na Figura 1, difícil de obter pelo processo normal de laminação. Uma explicação esta no fato de que o coeficiente de transferência de calor na interface roda-fita é maior e a velocidade de resfriamento aumenta, provocando uma alta extração de calor. Isto significa que, a quantidade de metal líquido depositado na roda é bem menor quando se aumenta a velocidade de rotação da roda, e com isso pode se ter espessuras de fitas finas de acordo com a velocidade da roda de cobre. Outro fato que chamou atenção foi que os contornos de grão estavam menores do lado fita em contato com a roda de cobre, isso ocorreu devido ao processo de solidificação rápida que se deu do lado da fita onde a extração de calor foi mais rápida, evidenciando grãos mais refinados.

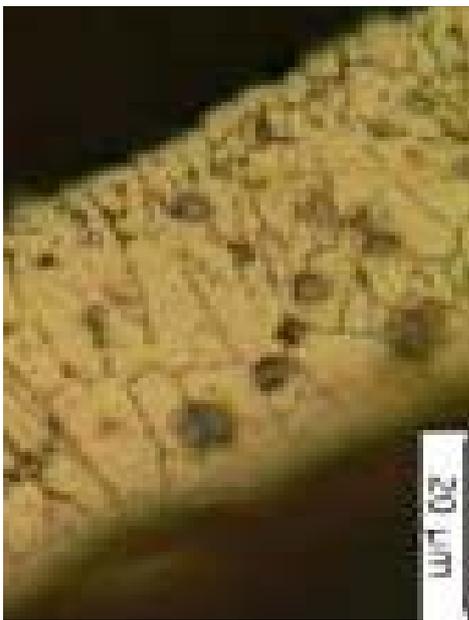


Figura 3. Microscopia ótica da fita Ni-Ti EB5

Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram obtidas para a fita no intuito de medir as temperaturas de transformação. A Figura 4 está sendo relacionada com a fita EB5, onde se observa dois picos de transformação tanto no aquecimento como no resfriamento.

Foi observado que com a velocidade de 50 m/s da roda a fita Ni-Ti apresentou diminuição dos valores de temperaturas de transformação, assim como observado por [7] que obteve em fitas Ni-Ti uma diminuição das temperaturas de transformação com o aumento da velocidade da roda. Essa queda nos valores de temperaturas de transformação está relacionada com o tamanho de grão, ou seja, quanto maior a velocidade da roda, um menor tamanho de grão será obtido na microestrutura da liga, como ilustrado na Figura 4. Observa-se que os picos de transformação são pequenos e largos com pequenas entalpias de transformação (em torno de 20 J/g) e que histereses de transformação são pequenas (da ordem de 10 a 15°C) [8]. Isto porque, o processo de solidificação rápida gerada pela alta extração de calor da roda de cobre quando da

obtenção das fitas, gera uma grande quantidade de defeitos e tensão residual. O contorno de grão e os defeitos causados pela tensão residual podem agir como barreiras para a transformação martensítica como um resultado da energia extra requerida durante a transformação, levando a uma diminuição das temperaturas de transformação quando a velocidade da roda é aumentada.

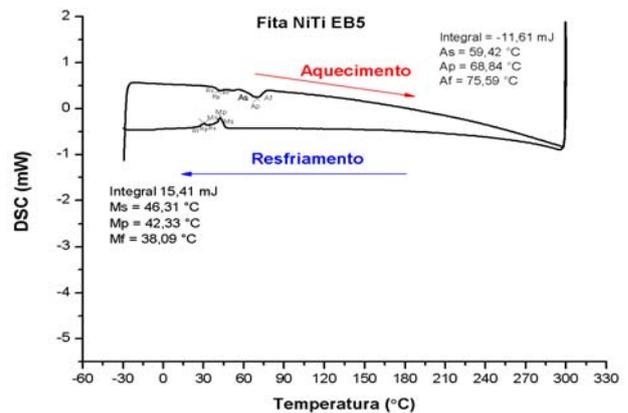


Figura 4. Curva DSC da Fita Ni-Ti EB5

Para analisar a estrutura de solidificação da fita, experimentos com Difração de Raios X (DRX) foram realizados e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.

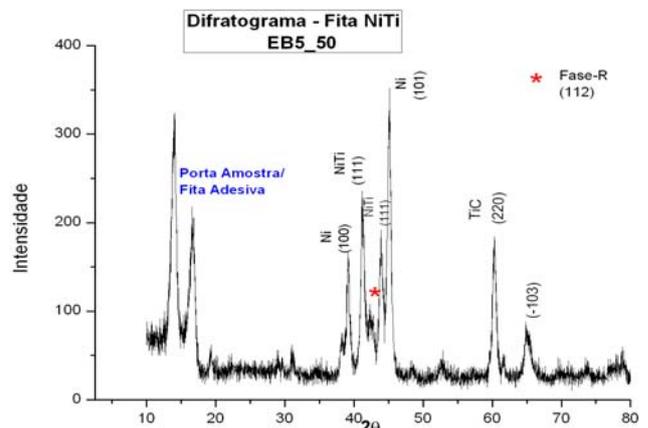


Figura 5. Padrão de DRX de fita Ni-Ti EB5

Observa-se a presença da fase R na fita EB5, mas, de acordo com alguns pesquisadores esta fase vai sendo suprimida e apenas a fase B19 (Ti-C) é identificada. No Trabalho de [9], as fitas da liga VIM40, com o aumento da velocidade de rotação da roda de 30 m/s para 40 m/s, a fase R foi totalmente suprimida, aparecendo apenas a base B19. Por

outro lado, nas fitas da liga VIM47 a fase R não foi totalmente suprimida com o aumento da velocidade de rotação da roda, sendo observado que ainda uma pequena quantidade de fase R na fita que foi obtida com a velocidade da roda de 50 m/s. Isso provavelmente se deve ao fato da menor presença de Ti na liga, pois o Ti favorece o retardo da formação martensítica diminuindo as temperaturas de transformação [9]. No caso da fita EB5 a presença da fase R pode ser explicada devido a contaminação por oxigênio presente na fita (na ordem de 0,0640%wt) na forma de precipitados responsáveis por serem concentradores de tensões internas, e claro pelo menor contração de Ti na liga que favorece o retardo nas transformações.

O fato de que a fase R é suprimida ou completamente desaparece provavelmente pode ser atribuído ao aumento do nível de super-resfriamento causado pelo aumento da velocidade de rotação da roda que levaria a produção de fases metaestáveis. Observa-se em alguns trabalhos da literatura que a supressão de todas as fases em determinadas regiões, principalmente no lado da fita em contato com a roda, dá-se pelo fato da formação de fitas completamente amorfas [10-12].

4. Conclusões

Após os resultados obtidos neste trabalho, chegamos às seguintes conclusões:

1- A técnica de *Melting Spinning* permite a produção de fitas da ordem de 30 μm em apenas uma etapa de processamento;

2- O aumento da velocidade de rotação da roda provocou um processo de solidificação rápida gerando com isso grãos bem mais refinados, principalmente na região da fita que estava em contato com a roda;

3- A diminuição do tamanho de grão com o aumento da velocidade de rotação da roda induziu na redução das temperaturas de transformação induzidas pela maior quantidade de contornos de grão e tensões residuais que retardam a formação da martensita;

4- A fita EB5 EMF produzida tem grande potencial na indústria de microatuadores, tais como dispositivos micromecânicos, exemplo: microválvulas e sensores contra-íncendio.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] Miyazaki, S.; Otsuka, K.; “Development of shape memory alloys”, ISIJ International, v.29, p.353-377, 1989.
- [2] Stoeckel, D. Fabrication and properties of nickel – titanium shape memory alloy wires. Wire Journal international, p.30-40, 1989.
- [3] Otubo, J.; Mei, P. R.; Rigo, O. D.; Moura Neto, C.; Produção de Lingotes da Liga Niti com Efeito de Memória de Forma em Forno de Fusão por Feixe de Elétrons. 55º Congresso Anual da ABM, 24 a 28 de Julho de 2000, Rio de Janeiro, RJ.
- [4] Funakubo, H. Shape Memory Alloys. UK: Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
- [5] Castro, W. B., Maia, M. L., Kiminami, C. S., Bolfarini, C., “Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys” Materials Science and Engineering, A304-306, pp. 255, 2001.
- [6] Sashihara, Eduardo Massao. Produção da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma em Forno de Fusão por Feixe Eletrônico e sua Caracterização. 2007. 134f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico.
- [7] Anselmo, G.C.S. Influência da Solidificação Rápida nas Temperaturas de Transformação de Ligas Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma. 2010. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.
- [8] Dutkiewicz, J.; Czeppe T.; Morgiel J. Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys. Materials Science and Engineering, A273–275, p. 703–707, 1999.
- [9] Park, S.; Oh, J.; Kim, Y.; Nam, T. Microstructures and mechanical properties of Ti–25Ni–25Cu (at.%) alloy ribbons. Materials Science and Engineering, v. A 438–440, p. 695–698, 2006.
- [10] Kima, Y.; Malarria J.; Elgoyhen C.; Ochin P; Portier, R. Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification. Materials Science and Engineering, A 438–440, 763–767, 2006a.
- [11] Kima, Y.; Yun, Y.; Nam, T. Microstructures and shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni30Cu20 alloy ribbons. Materials Science and Engineering, A. 438-440, p.540–544, 2006b.
- [12] Sashihara, Eduardo Massao. Produção da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma em Forno de Fusão por Feixe Eletrônico e sua Caracterização. 2007. 134f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico.

