

INFLUÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO EM FITAS NiTi OBTIDAS POR MELT SPINNING

George Carlos dos Santos Anselmo, e-mail: georgeanselmo@yahoo.com.br¹

Walman Benicio Castro, e-mail: walman@dem.ufcg.edu.br¹

Carlos José de Araújo, e-mail: carlos@dem.ufcg.edu.br¹

Rômulo Pierre Reis, e-mail: soromulo@hotmail.com¹

¹UFPG, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande - PB

Resumo: O conteúdo deste trabalho apresenta resultados que permitem avaliar a influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação e reversão martensítica. O processo utilizado para produzir os lingotes da liga NiTi com memória de forma foi via fusão por indução à vácuo. Na obtenção das fitas NiTi foi utilizada a técnica Melt Spinning. Obteve-se fitas variando a velocidade da roda de 30, 40 e 50 m/s. Portanto, a velocidade de solidificação das fitas puderam ser controladas. O efeito desta velocidade de solidificação teve influência nas temperaturas de transformação da fita, onde foram discutidos neste trabalho. O aumento da velocidade da roda de 30 a 50 m/s resultou em uma diminuição da espessura da fita. Com o aumento da velocidade de giro da roda as temperaturas de transformação reduziram devido a quantidade de contornos de grão e tensões residuais que retardam a formação da martensita.

Palavras-chave: Liga NiTi, Efeito de memória de forma, Solidificação rápida.

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 ligas metálicas que possuem a capacidade de retornar à sua forma original quando submetidas a uma deformação plástica.

De acordo com Miyazaki & Otsuka (1989), as primeiras ligas com EMF foram desenvolvidas na década de 50 em AuCd (1951) e In-Tl (1953). Posteriormente foram desenvolvidas as ligas de NiTi (Jackson et al, 1972) e ligas a base de cobre. As ligas com memória de forma da família NiTi são as ligas mais bem sucedidas hoje porque apresentam boas propriedades funcionais tais como força mecânica elevada (Saburi, 1998). Mais recentemente, foi verificado também que ligas a base de ferro como Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Mn-Si e ligas inoxidáveis como as desenvolvidas por Otubo (1996), apresentavam o fenômeno do EMF.

O processo de produção de lingotes NiTi é ainda um grande problema devido principalmente à contaminação por carbono e oxigênio, que tornam a liga frágil e alteram as temperaturas de transformação (Rigo, et al, 2002). O primeiro método desenvolvido para produção das ligas NiTi foi via fusão em forno de indução a vácuo (VIM - *Vacuum Induction Melting*), em que se utilizam cadinho e lingoteira de grafita especial.

A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Castro et al, 2001). A solidificação rápida das ligas do sistema NiTi tem sido tradicionalmente estudada para composições ricas em Ti. Composições como Ni35%at.Ti65%at. (Wagner & Rupersberg, 1981), Ni40%at.Ti60%at. (Fukunaga et al, 1984), em 23-46 %at. e 55-64 %at. Ni foram reportadas como formadoras de estrutura amorfa em fitas solidificadas por “*melt-spinning*”. Entretanto, nenhuma relação entre a composição Ni50%at.Ti (Murty et al, 1992) e a formação de estrutura amorfa foi discutida.

O presente trabalho procurou estudar a influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação de uma liga NiTi com geometria de fitas finas obtidas por *Melt Spinning*, fitas estas que possuem estrutura que pode variar de quase-cristalina a amorfa, além de uma espessura que é difícil de ser obtida pelo método convencional (laminação).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho foram utilizados lingotes da liga NiTi as quais foram fornecidos pelo Professor Dr. Jorge Otubo do Instituto Tecnológico Aeronáutico-ITA no âmbito do projeto casadinha “UFPG/ITA financiado pelo CNPq.

Os lingotes de NiTi foram fundidos em forno por indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting* – VIM) com o potência de fusão variando de 15 a 17kW, com pressão interna da câmara 10^{-2} Pa. As purezas do Ni e Ti foram respectivamente 99.80 %wt. e 99.95 %wt. Na Tabela (1) é apresentado as composições das ligas NiTi com as concentrações de carbono e oxigênio.

Tabela 1. Composição e temperaturas de transformação no lingote VIM40 e VIM 47.

Amostra	Ni(%wt) Nominal	Ni(%wt) FRX	C (%wt)	O (%wt)
VIM 40	54,70	54,72	0,066	0,1113
VIM 47	55,20	55,10	0,028	0,0486

2.1. Fabricação das Fitas NiTi por Solidificação Rápida

Para obtenção das fitas foi utilizada a técnica de solidificação rápida *melt spinning*, conforme observado na Fig.(1). Pedacos do lingote foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho para serem refundidos no interior de uma bobina de indução que se encontra numa câmara com atmosfera de argônio. 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 30, 40 e 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°.

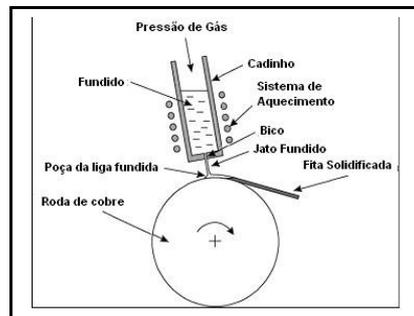


Figura 1. Representação esquemática do processo *Melt Spinning*

2.2. Análise de Resistência Elétrica em Função da Temperatura (SMRT – Plus)

A caracterização física da transformação martensítica reversível, foi realizada em um sistema de medição da variação de resistência elétrica em função da temperatura. O sistema possui uma pastilha *Peltier* que permite trabalhar na faixa de -30 a 200 °C.

O sistema consiste de uma pastilha termoelétrica, duas fontes de potência elétrica, um sistema de aquisição de dados com placa de interface GPIB, um computador com programa de visualização dos dados coletados e um sistema de dissipação de calor. A pastilha termoelétrica é do fabricante MELCOR, modelo UT15-12-40-F2. As fontes de alimentação são da marca Agilent, modelo E3633A. O sistema de aquisição de dados também é da marca Agilent, modelo 34970A, equipado com um módulo multiplexador de 20 canais com precisão de leitura de até 6 ½ dígitos. A tensão utilizada foi de 8 v.

Na Figura (2) mostra uma fotografia do sistema de medição desenvolvidos por Reis (2007), que foi denominado SMRT-plus.

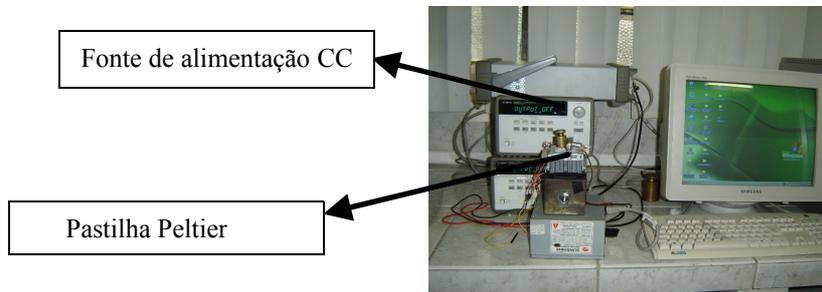


Figura 2. Plataforma de medição da resistência elétrica em função da temperatura em fitas NiTi com EMF (SMRT-plus).

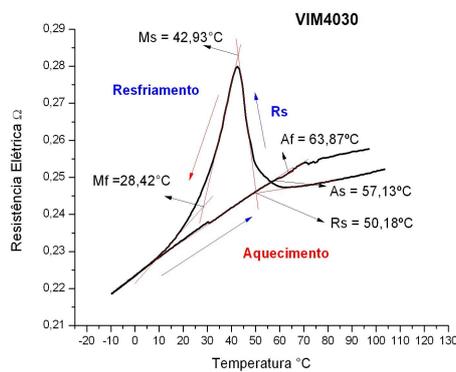
Para a preparação das amostras utilizou-se eletrodos de aço, que foram laminados em um laminador elétrico. Com a utilização de uma máquina de micro soldagem por descarga capacitiva, foi realizado o processo de soldagem das fitas NiTi aos eletrodos de aço. No ensaio foi utilizada tensão de 8 V e corrente de 0,1 A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

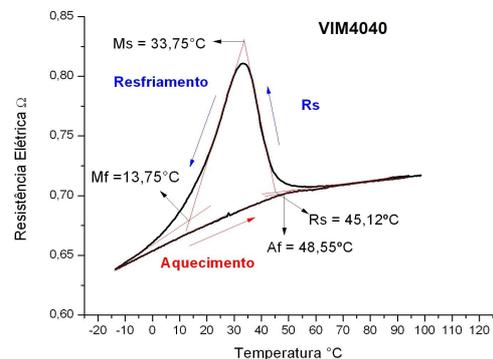
Com a solidificação rápida (técnica *Melt Spinning*) foi obtido fitas com espessuras variando de 25 a 30 μm conforme fosse variando a velocidade da roda: 30, 40 e 50 m/s.

Medidas de Resistência Elétrica em função da Temperatura foram obtidas para as fitas no intuito de investigar as temperaturas de transformação. As curvas da Fig. (3) a, b e c são relacionadas com a liga VIM40 e as curvas da Fig. (4) a, b e c são relacionadas com a liga VIM47. Observa-se que em todas as curvas da VIM40 uma diminuição das temperaturas tanto martensíticas quanto austeníticas. Verificou-se que a diminuição das temperaturas de transformação está relacionada com o aumento da velocidade de rotação da roda, 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.

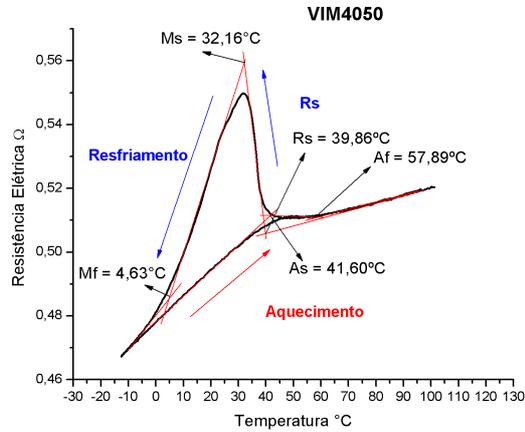
O contorno de grão e os defeitos causados pela tensão residual podem agir como barreiras para a transformação martensítica como um resultado da energia extra requerida durante a transformação, levando a uma diminuição das temperaturas de transformação quando a velocidade da roda é aumentada (Chang et al, 2005).



a)



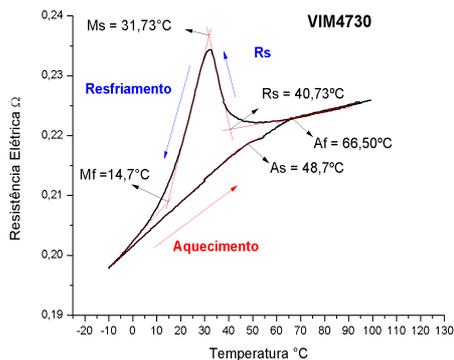
b)



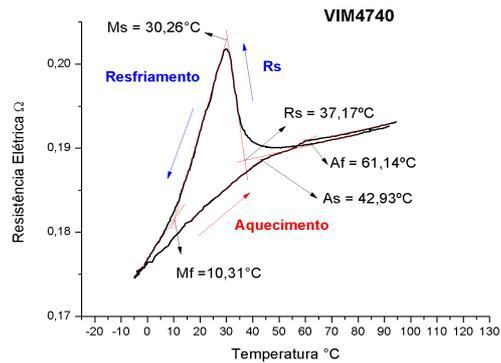
c)

Figura 3. Curvas de RxT de fitas da liga VIM40 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

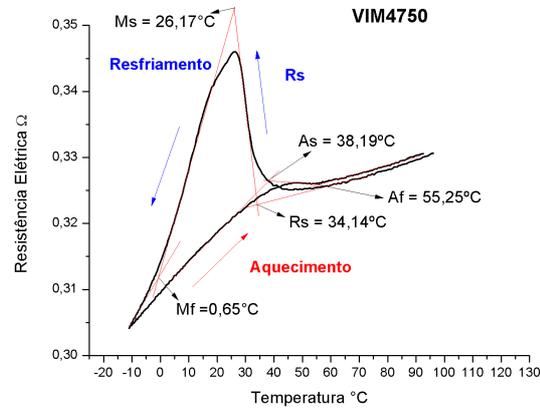
Na Figura (4) a, b, c, são verificadas as temperaturas de transformação das fitas VIM47, onde se observa que as temperaturas de transformação tiveram uma diminuição entre elas e em relação as fitas VIM40, uma possível explicação pode está relacionado com a diferença de composições de Ni apresentadas nas duas fitas VIM40 e VIM47, como visto anteriormente na Tabela (1). Nas ligas Ni-Ti quase equiatômicas, o EMF ocorre em associação com a transformação da martensita termoelástica, a partir de uma fase mãe (β) com uma estrutura cúbica B2 ordenada, para uma fase final de estrutura monoclinica B19'.



a)



b)



c)

Figura 4. Curvas de RxT de fitas da liga VIM47 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

Nas transformações de fases a partir de uma fase B2 para uma fase trigonal R, e em seguida para a fase B19'. Foi observado que estas etapas são sensíveis à fina estrutura da fase mãe β , além de outros fatores tais como o teor de Ni, envelhecimento, tratamento termomecânico e adição de elementos de liga que alteram a estrutura e afetam o controle do comportamento de memória (Otsuka & Ren, 2005).

Pesquisas que reportam o efeito do tamanho de grão nas temperaturas de transformação de fitas obtidas por técnicas de resfriamento rápido (Chang et al, 2005; Kima et al, 2006; Morawiec et al, 1999), atribuindo esse fenômeno aos contornos de grão e aos defeitos causados pelas tensões residuais, gerados pela rápida extração de calor advinda do processo de solidificação rápida, que agem como barreiras para a transformação martensítica diminuindo, as temperaturas de transformação.

4. CONCLUSÕES

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

A técnica de *melting spinning* permite a produção de fitas da ordem de 25 a 30 μ m em apenas uma etapa de processamento;

A solidificação rápida conseguida através da técnica melt spinning induziu na redução das temperaturas de transformação martensíticas da fita NiTi;

Verificou-se que a diminuição das temperaturas de transformação está relacionada com o aumento da velocidade de rotação da roda, 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.

3. AGRADECIMENTOS

A UFCG, ao PPG-CEMat, ao ITA, a UFSCAR e ao CNPq.

4. REFERÊNCIAS

- Castro, W. B., Maia, M. L., Kiminami, C. S., Bolfarini, C., "Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys" *Materials Science and Engineering*, A304-306, p. 255-260, 2001.
- Chang, S.H., Wu, S.K.; Chang, G.H. Grain size effect on multiple-stage transformations of a cold-rolled and annealed equiatomic TiNi alloy, *Scripta Materialia*, 52, p. 1341-1346, 2005.
- Jackson, C. M.; Wagner, H. J. E.; Waslewski, R. J. NASA Report - SP, 5110, 1972.

- Kima, Y.; Yun Y.; Nam, T., The effect of the melt spinning processing parameters on the solidification structures in Ti-30 at.% Ni-20 at.% Cu shape memory alloy, *Materials Science and Engineering*, A 438-440, p.545-548, 2006.
- Miyazaki, S. E Otsuka, K.; "Development of shape memory alloys", *ISIJ International*, 29, p.353-377, 1989.
- Morawiec H.; Lela, Tko J.; Stroz D.; Gigla, M. *Materials Science and Engineering A* 273-275, p. 708-712 ,1999.
- Otsuka, K., Ren, X., *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*. *Progress in Materials Science*, p.511-678. , 2005.
- Otubo, J. *Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização*. 212p. 1996. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas/SP.
- Reis, R. P. B. *Desenvolvimento de um Sistema de Ciclagem Térmica Utilizando o Efeito Termoelétrico: Aplicação a Caracterização de Ligas com Memória de Forma*, Trabalho de Conclusão de Curso TCC, apresentado como requisito para a obtenção do título de Graduado Pleno em Engenharia Mecânica.
- Rigo O. D.; Otubo J.; C. Neto Moura; Kaufman M. J.; Mei P. R.; O efeito da qualidade de cadinho de grafite e de suas dimensões sobre o grau de contaminação por carbono na liga niti com emf processado no VIM. 15º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 9 a 13 de Novembro de 2002, Natal, RN.
- Saburi T., In: Otsuka K., Wayman C.M. Eds., "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998, p. 49-73.

5. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no trabalho.

INFLUENCE OF THE RAPID SOLIDIFICATION IN THE TRANSFORMATION MARTENSITE OF RIBBONS NITI MANUFACTURE BY MELTING SPINNING

***Abstract.** The content of this presents results that allow to evaluate the rapid solidification influence in the transformation and reversion of martensite. The used process to produce ingots NiTi shape memory alloys is by Vacuum Induction Melting (VIM). In the manufacture of ribbons NiTi it was through the technique melting spinning. In these experiments particular attention has been paid to change the velocity of cooling wheel from 30 to 50 m/s. Then the cooling rates of ribbons were controlled. The effect of this cooling rate on solidification structures and martensitic transformation behaviors was discussed. The increase of the wheel velocity from 30 to 50 m/s results in a decrease of the ribbon thickness. When the ribbon is produced at a higher wheel velocity in melt spinning, the degree of supercooling becomes high because of its thinner thickness. With the increase of the speed of turn of the wheel the transformation temperatures had reduced due the amount of grain contours and residual stresses that delay the formation of the martensite.*

***Keywords:** NiTi, SMA, Solidification rapid.*