

DESENVOLVIMENTO DA LIGA TERNÁRIA NiTiCu COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA PARA APLICAÇÕES COMO ATUADORES*

Donizete Lúcio de Campos¹
Thaís Campos de Almeida²
João Pedro Valls Tosetti³
Jorge Otubo⁴

Resumo

Vários estudos vêm sendo realizados em ligas com efeito de memória de forma, em especial as ligas a base NiTi devido a suas excelentes propriedades mecânicas e pronunciadas características como o Efeito Memória de Forma e a Pseudoelasticidade. A adição de terceiro elementos na liga NiTi permite alterar determinadas propriedades desta liga. Este trabalho avalia a influência do teor de Cu na liga base de NiTi. Através de análises térmicas e metalográficas observou-se redução significativa da histerese de transformação com o aumento no teor de Cu em substituição ao Ni em liga equiatômica de NiTi.

Palavras-chave: Efeito de memória de forma; Pseudoelasticidade; NiTiCu.

TERNARY NiTiCu SHAPE MEMORY ALLOY DEVELOPMENT FOR ACTUATORS APPLICATIONS

Abstract

Several studies have been conducted in shape memory alloys, especially NiTi based alloys due to its excellent mechanical properties and pronounced features like Shape Memory Effect and Pseudoelasticity. The addition of third elements to NiTi alloy it is possible to change certain properties of this alloy. This work evaluates the influence of the Cu content on the NiTi base alloy. Through thermal and metallographic analysis it was observed that there was a significant reduction in hysteresis of transformation temperature with the increase in the Cu content replacing Ni in a equiatomic NiTi alloy.

Keywords: Shape memory effect; Pseudoelasticity; NiTiCu.

¹ Eng. Mecânico, Bel., Mestrando, ITASMART, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.

² Eng. Aeronáutica, Bel, Mestranda, ITASMART, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil

³ Eng. Metalúrgico, Ms, Tecnologista, ITASMART, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁴ Fís., Dr., Professor, ITASMART, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O Efeito Memória de Forma (EMF) ficou mundialmente conhecido em 1963, quando William J. Buehler, um engenheiro do Laboratório da Marinha Militar Americana, desenvolveu a Liga de NiTi. Esta liga, além de excelentes propriedades mecânicas (comparadas aos materiais metálicos comuns utilizados em engenharia), também exibia EMF [1;2].

Alguns elementos quando acrescentados, mesmo que em pequenas quantidades (em torno de 1% at.), como Fe, Cr ou Mo, reduzem drasticamente as temperaturas de transformações, reduzindo-as abaixo da temperatura ambiente. O Cu, no entanto, quando adicionado em substituição ao Ni, mesmo em grande quantidade (cerca de 30% at.), não altera muito a temperatura de transformação mas reduz a histerese da temperatura transformação do material [3], tornando a sua aplicação bastante interessante como atuador mecânico. A adição de Cu também reduz a histerese pseudoelástica do material: A substituição de 10% at. Ni por Cu em liga equiatômica NiTi tem histerese pseudoelástica menor que 100 MPa, enquanto que a liga binária possui histerese pseudoelástica superior a 200 MPa [4]. O acréscimo de Cu na liga de NiTi também melhora a resistência a fadiga [1], além de prevenir a formação do precipitado Ti_3Ni_4 , um dos precursores da fase R [5].

Em uma liga à base de NiTi a transformação de fase pode ocorrer por 3 (três) caminhos distintos, como ilustrado na figura 1 [6]. A transformação pode ser direto da estrutura austenítica cúbica B2 para a estrutura martensítica monoclinica B19'; ou pode se dar em duas etapas, ou com uma transformação intermediária na fase ortorrômbica B19, ou com uma transformação intermediária na fase trigonal R [6].

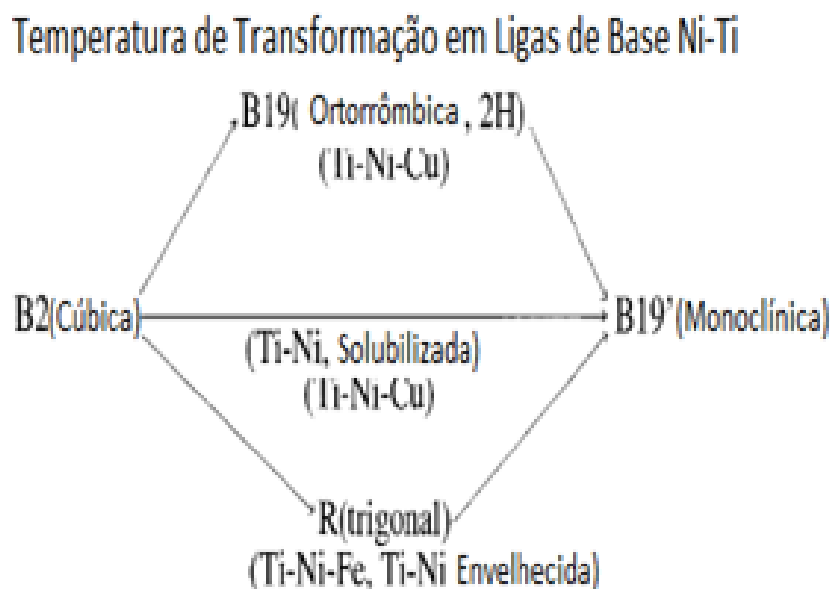


Figura 1: Três caminhos de transformação das ligas de base NiTi (adaptado [6]).

Observa-se na figura 1 que as transformações em uma liga NiTiCu podem envolver até 2 (duas) etapas, dependendo do teor de Cu, conforme mostra figura 2.

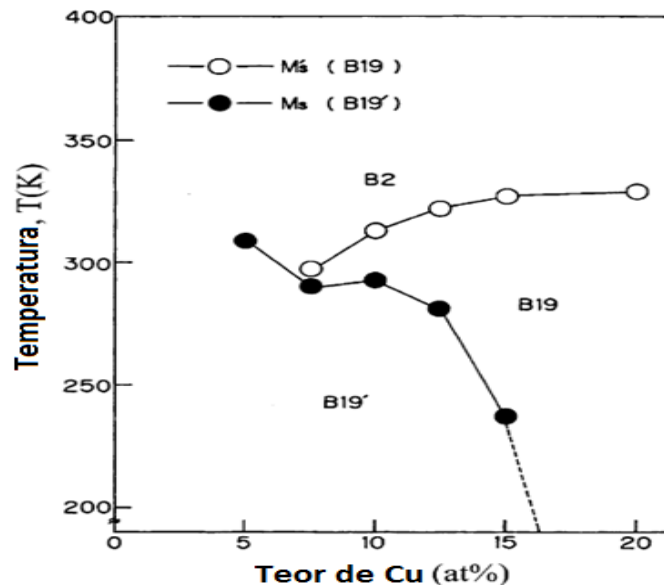


Figura 2: Efeito do teor de Cu nas temperaturas de transformação para ligas $Ti_{50}Ni_{(50-x)}Cu_x$ (Adaptado de [6]).

Nas ligas NiTiCu, com adição de Cu em substituição ao Ni em liga equiatômica, observa-se que até de 7,5% at. Cu, a transformação de fase da austenita B2 (cúbica) para a martensita B19' (monoclínica) ocorre diretamente. Já para ligas com 7,5% at. $\leq Cu \leq 15,0\%$ at. a transformação de fase ocorre em duas etapas. Inicialmente, durante o resfriamento, a austenita B2 (cúbica) se transforma em martensita B19 (ortorrômbica) e, conforme evolui o resfriamento, essa martensita B19 se transforma em martensita B19' (monoclínica). Acima de 15% at. Cu a transformação ocorre novamente em um único passo, ou seja, a transformação da martensita B19' é suprimida [6;7]. Ressalta-se que ligas com teor de Cu acima de 10% at. Cu tornam-se frágeis [1].

Este trabalho pretende avaliar o efeito da variação do teor de Cu, principalmente para menores concentrações de Cu, para os quais não se encontram dados na literatura. Nas ligas produzidas, a proporção de Ti é mantida e os átomos de Cu substituem os de Ni em uma liga equiatômica: $Ni_{(50-x)}Ti_{50}Cu_x$. Foram produzidas as seguintes composições: $x = 0,15$; $x = 0,3$; $x = 1$; $x = 2$; $x = 4$; $x = 7$; $x = 10$ e $x = 15$.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram fabricadas ligas NiTiCu em forno a arco sob atmosfera de argônio ultra-puro. Os lingotes produzidos foram submetidos a ensaios de análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC), avaliação microestrutural em lupa estereoscópica e microscopia óptica e medidas de dureza.

2.1. Condicionamento da Matéria-Prima

Para a produção das ligas foram utilizadas fitas de Cu (0,2 mm de espessura), Ni (0,2 mm de espessura) e Ti (0,5 mm de espessura), com 99,9% mínimo de pureza. As cargas de 5 g foram montadas a partir do corte das fitas com o auxílio de tesoura e guilhotina, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Cargas montadas para fusão de ligas Ni-Ti-Cu

% at. Cu	Massa [g]		
	Cu	Ni	Ti
0,15	0,010	2,745	2,246
0,30	0,018	2,738	2,246
1,00	0,061	2,697	2,244
2,00	0,119	2,639	2,242
4,00	0,238	2,524	2,238
7,00	0,416	2,353	2,233
10,00	0,592	2,184	2,226
15,00	0,883	1,902	2,217

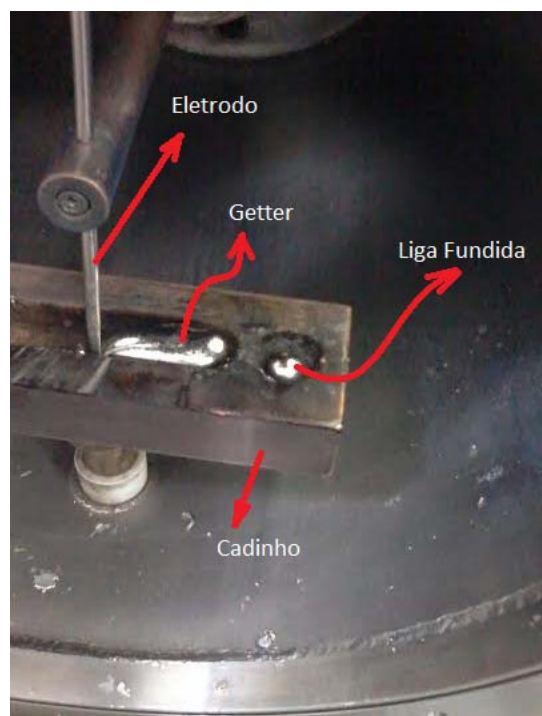
2.2 Fusão das Ligas

Foi utilizado forno a arco, composto por uma câmara fechada com cadinho de cobre refrigerado à água e eletrodo de tungstênio conectado a uma haste com três graus de liberdade controlado pelo operador.

O processo de produção das ligas seguiu os seguintes passos:

- 1) Carregamento da carga;
- 2) Sequência de purga com argônio de alta pureza e evacuação até 6 Pa, repetida pelo menos três vezes a fim de eliminar a máxima quantidade de oxigênio possível.
- 3) Ajuste da pressão de trabalho em vacuômetro a pressão negativa de 200 mmHg com argônio de alta pureza.
- 4) Abertura do arco elétrico sobre um "getter" (uma massa de titânio) até a sua completa fusão, a fim de capturar o oxigênio remanescente não retirado nas purgas.
- 5) Fusão da carga. Este processo de fusão foi repetido 4 vezes após a amostra ser virada dentro do cadinho a fim de se obter uma maior homogeneidade da liga.

A figura 3 mostra a vista interna do forno a arco elétrico utilizado.

**Figura 3:** Vista interna do forno a arco.

2.3 Preparação das Amostras para DSC

Uma fatia de aproximadamente 1 mm de espessura foi retirada da seção transversal do botão produzido para realizar as análises de DSC. Esta fatia foi dividida em seis porções de acordo com o esquema mostrado na figura 4, sendo que as quatro porções centrais tinham dimensões suficientes e necessárias para a realização da análise de DSC.

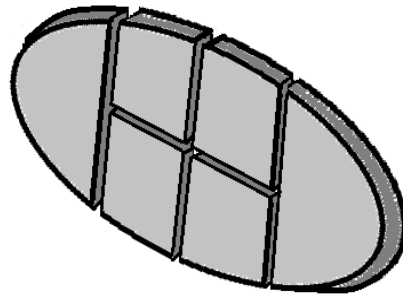


Figura 4: Esquema mostrando a fatia cortada para o DSC.

2.4 Preparação para Análise Metalográfica.

Uma metade dos botões foi embutida em baquelite e lixadas com lixas 600, 800 e 1200 #. Em seguida foram polidas com alumina 0,3 μm . Para revelar a microestrutura, fez-se ataque químico com uma solução 14% HNO_3 - 1% HF - 85% H_2O .

2.5 Análises de DSC

As análises de DSC foram feitas utilizando-se o equipamento DSC 404 C da NETZSCH. Variou-se a temperatura entre -100°C e 140°C a taxa de aquecimento/resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com nitrogênio gasoso para o resfriamento.

2.6 Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando o equipamento de Teste de Dureza Rockwell da Wilson. As medidas foram feitas utilizando a escala HRB com um penetrador esférico de diâmetro de $1/16''$, com uma carga de 100 kgf. Foram feitas 9 medidas em cada amostra, sendo 3 na região da base (região em contato com o cadinho), 3 na região do meio e 3 na região do topo. Foi tomada a média em cada região a fim de se obter um valor mais significativo.

2.7 Estereomicroscópio

Imagens foram obtidas com o estereomicroscópio Infinity 1 SZ61 da Olympus com uma magnificação de 8x, 10x e 12x a fim de visualizar aspectos macroscópicos.

2.8 Microscópio Óptico

A fim de identificar e analisar as microestruturas foi utilizado um microscópio óptico TCN – 0.46x da Zeiss. As imagens foram capturadas em três regiões: base (região em contato com a base do cadinho), centro e topo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação de massa no processo de fusão pode ocorrer por perda diferencial de elementos de liga por evaporação, por perda de massa por ejeção de material durante a fusão (material "esparrado"), por ganho de massa devido à oxidação durante a fusão ou por ganho de massa devido a resíduos de corrida anterior que tenham permanecido no cadinho. Após o processo de fusão, cada amostra teve a sua massa mensurada a fim de verificar se houve uma perda ou um ganho de massa significativo. Observa-se que as variações de massa mais importantes ocorreram nas ligas com menor teor de Cu. Esse valor chegou a cerca de 1,3% de perda na liga com 0,15%at. Cu (variação de 64 mg) e 0,2% de perda na liga com 1%at. Cu (variação de 12 mg). A tabela 2 mostra estes resultados.

Tabela 2: Massa das amostras ante e após a fusão

Teor de Cu [%]	Massa antes da fusão [g]	Massa após a fusão [g]	Perda ou ganho de massa [%]
0,15	5,001	4,937	-1,28
0,30	5,002	*	*
1,00	5,002	4,990	-0,24
2,00	5,000	5,000	+0,00
4,00	5,001	5,007	+0,12
7,00	5,002	5,002	+0,00
10,00	5,002	5,003	+0,02
15,00	5,003	5,000	-0,05

*A massa da amostra 3 não foi medida

3.1 Estereomicroscópio

A figura 5 mostra aspectos macroscópicos típicos dos lingotes na região da base, do centro e do topo. Identificam-se grãos colunares orientados no sentido do fluxo de calor, característico de uma estrutura bruta de fusão, tanto próximo à zona coquilhada, quanto na superfície livre do lingote. Em todas as ligas produzidas as macroestruturas foram bastante semelhantes, apresentando a mesma configuração da figura 5 que corresponde à liga com 0,3%at. Cu.

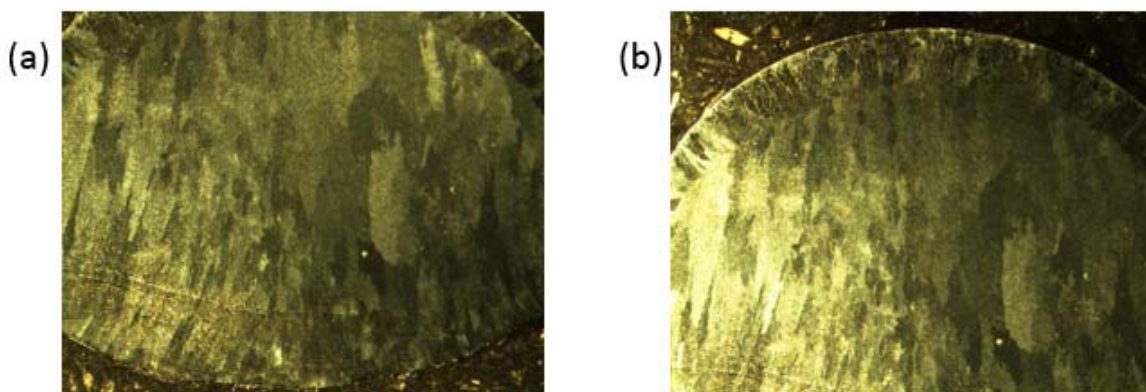


Figura 5: Liga 0,30% at Cu. (a) Região de Base e de Centro. (b) Região de Centro e Topo. (Ataque: 14% HNO₃ - 1% HF - 85% H₂O).

3.2 Microscópio óptico.

A figura 6 mostra microestrutura da liga com 0,3% at. Cu em diferentes regiões do lingote (base, meio e topo). Os botões fundidos eram muito pequenos, com cerca de 5 g. Como o cadinho era refrigerado à água, a primeira região a se solidificar foi a base. As pequenas dimensões do botão e o alto fluxo de calor forçaram a solidificação do centro antes que o topo. É possível identificar na figura 6(a) uma região de grãos coquilhados. Na figura 6(b) observa-se uma zona de grãos colunares. A figura 6(c) mostra os grãos característicos de uma região equiaxial. Todas as regiões são características de uma amostra bruta de fusão.



Figura 6: Imagem no microscópio óptico da liga 0,30% at Cu. (a) Região da Base. (b) Região do Centro. (c) Região do Topo. (Ataque: 14% HNO₃ - 1% HF - 85% H₂O).

3.3 Dureza

A figura 7 mostra os resultados das medidas de dureza para a base, o centro e o topo. Observa-se diminuição na dureza com o aumento do teor de Cu até um teor de 10%at. Cu. Acima dessa concentração de Cu, observa-se aumento da dureza com o aumento da quantidade de cobre. Uma exceção para este fato pode ser observada com o teor de Cu em 15% at. na região da base (resfriada mais rapidamente). Isso pode ser devido a heterogeneidade (segregação de Cu durante a solidificação).

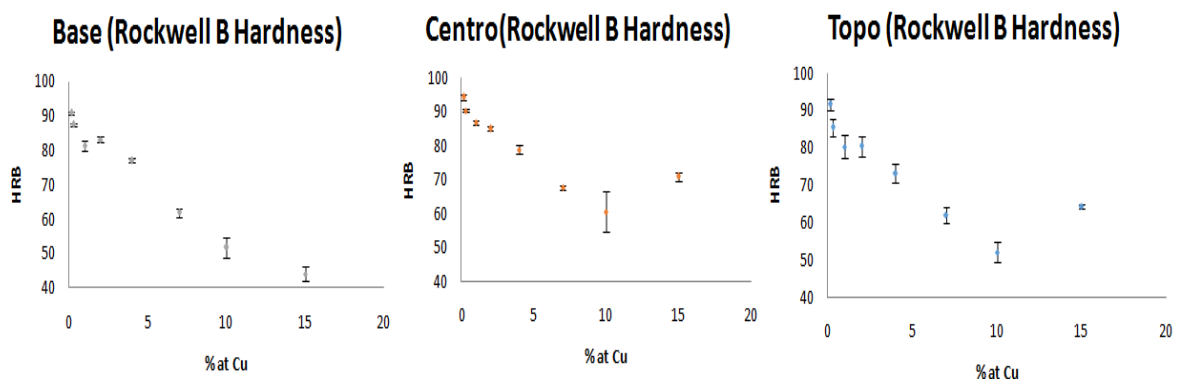


Figura 7: Resultado dos ensaios de dureza.

3.4 Análise de DSC

A figura 8 apresenta as curvas de DSC para a liga com 0,15% at de Cu. A curva em azul corresponde à curva de resfriamento e a curva em vermelho à de aquecimento. Pela técnica de extrapolação das tangentes determinam-se as 4 temperaturas características de uma transformação martensítica: temperatura de início e final de transformação martensítica (M_i e M_f), e temperatura de início e final de transformação reversa (A_i e A_f).

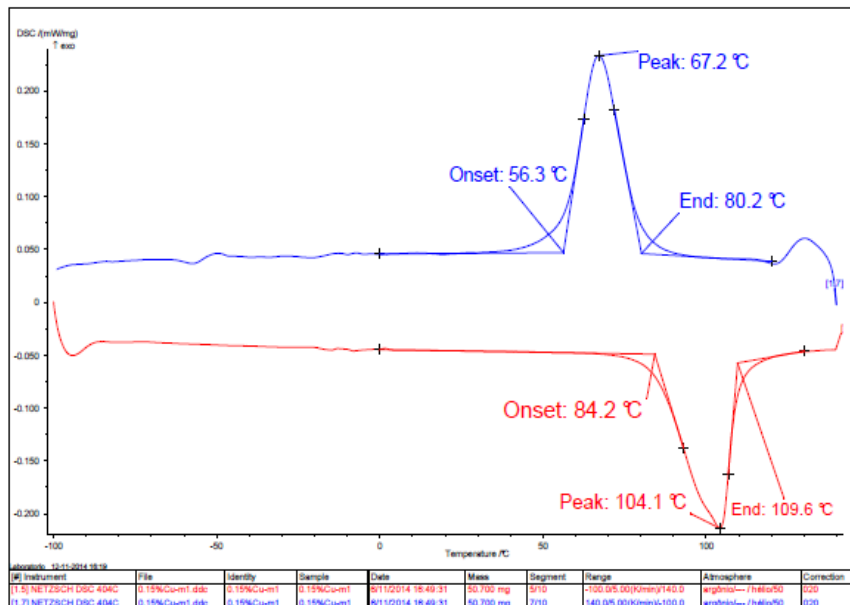


Figura 8: Curvas de aquecimento e resfriamento no DSC para uma liga de NiTiCu com 0,15% at de Cu.

Observa-se um alargamento na base dos picos com um teor de Cu acima de 2% atômico. Ou seja, acima de 2% at. Cu aumenta o intervalo entre o início e o final da transformação tanto martensítica quanto reversa. Estes valores de ($A_f - A_i$) e de ($M_i - M_f$) estão na figura 9. Este alargamento pode estar relacionado ao fato de se estar ensaiando uma estrutura bruta de fusão e, possivelmente, poderia ser atenuado realizando uma homogeneização da liga através de uma solubilização.

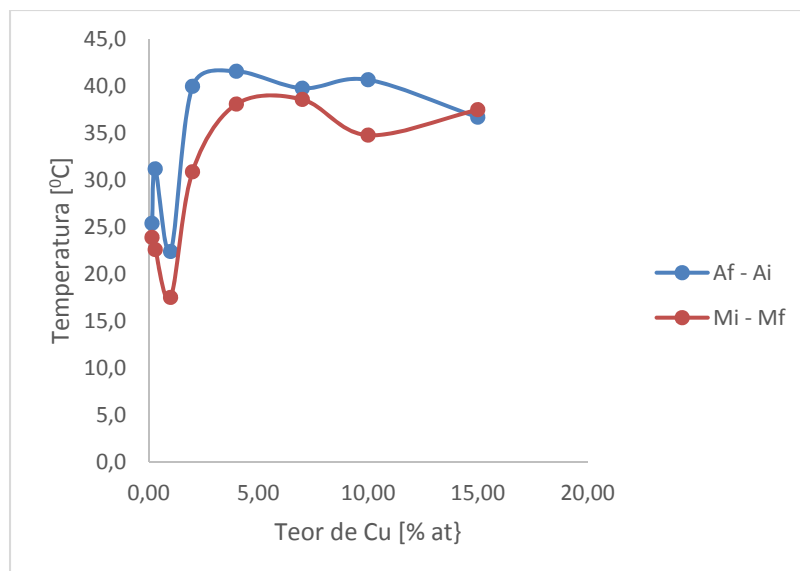


Figura 9: Largura da base dos picos nas curvas de DSC em função do teor de Cu.

A figura 10 mostra que a partir de 4% at. Cu o gráfico se comporta conforme o gráfico da figura 2 (em detalhe na figura 10). No entanto, em ligas abaixo de 4% atômico de Cu o gráfico apresenta um comportamento anômalo que será oportunamente examinado. Porém deve-se levar em consideração que as análises foram realizadas em uma amostra em estado bruto de fusão, e uma heterogeneidade pode ter influenciado nos resultados.

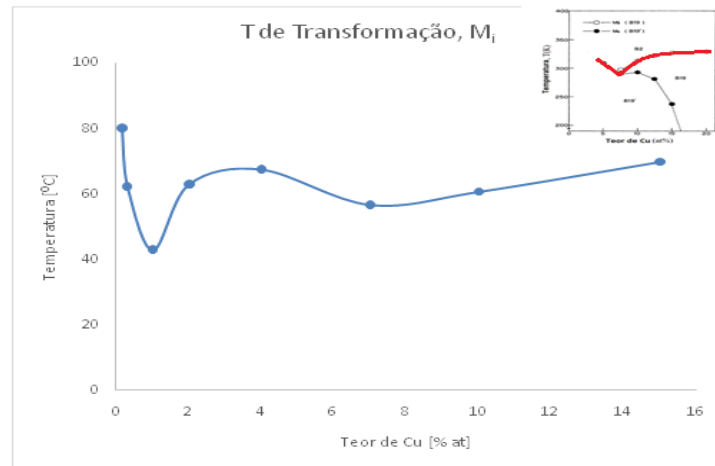


Figura 10: Temperatura de Transformação Martensítica.

É importante ressaltar que a análise de DSC é normalmente utilizada para obter as temperaturas de transformação da austenita B2 (cúbica) para a martensita B19 (ortorrômbica) [5]. Os picos da transformação da transformação B19-B19' para o DSC são muito difusos e praticamente imperceptíveis por essa técnica. Para obter as temperaturas de transformação da martensita B19 (ortorrômbica) para a martensita B19' (monoclínica) seria necessário a realização de medidas de resistividade elétrica. Com os dados das temperaturas de transformação foi possível medir a histerese da transformação martensítica. O gráfico desta transformação pode ser observado na figura 11. Para plotar este gráfico foram utilizadas as temperaturas de pico das transformações martensíticas.

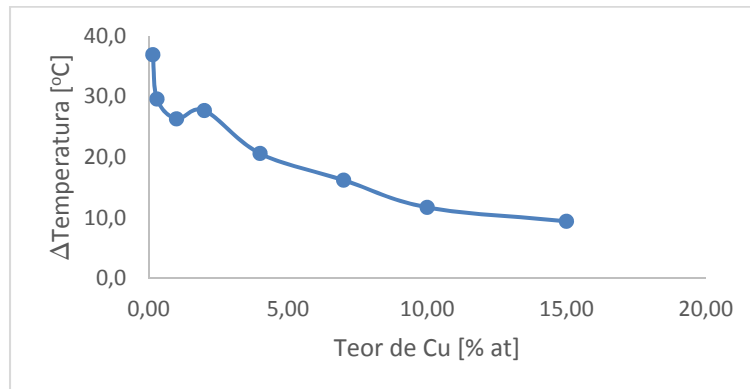


Figura 11: Gráfico de histerese em função do Teor de Cu.

O aumento do teor de Cu diminui a histerese de transformação.

4 CONCLUSÃO

- Com o aumento do teor de Cu até 10 %at, houve uma diminuição na dureza do material e aumento na dureza para teores de 15% at. Cu.
- A diferente velocidade de resfriamento em diferentes regiões dos lingotes deve ter contribuído para heterogeneidades estruturais que refletiram na queda de dureza observada com 15% at. Cu na região colunar.
- Essa mesma heterogeneidade pode ter provocado alargamento na base dos picos a partir de 2 % at. Cu. É, portanto, necessário homogeneizar a amostra.

- As curvas de DSC evidenciam as transformações B2 – B19. As energias envolvidas na transformação intermediária B2-B19' são muito baixas para serem detectadas por essa técnica.
- O aumento do teor de Cu reduz a histerese da temperatura de transformação e, portanto, devem ser mais adequados para atuadores mais precisos.

Agradecimentos

À Capes pela bolsa de mestrado a um dos autores, ao CNPq, à FINEP, à FAPESP, à Villares Metals SA e à Multilloy Metais Especiais LTDA pelo apoio ao desenvolvimento de ligas do Grupo ITASMART.

REFERÊNCIAS

1. Logoudas, D. (2008). Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications. Texas: Springer.
2. K. Shimizu and T. Tadaki, Shape Memory Alloys, H. Funakubo, Ed., Gordon and Breach Science Publishers, 1987
3. Gil F. J., Planell J. A. (1999). Effect of Copper Addition on the Superelastic Behavior of Ni-Ti Shape Memory Alloys for Orthodontic Applications. Appl Biomater, 682–688.
4. Otsuka, K., & Wayman, C. M. Shape Memory Materials. Cambridge, 1998.
5. Nam, T. H., Saburi, T., & Shimizu, K. (1990). Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys. JIM , 959-967
6. Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical Metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys . Elsevier , 511-678.
7. Goryczka, T., & Humbeeck, J. V. (2006). Characterization of a NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering , 65-68.