

EFEITOS DOS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO PLÁSTICA NAS PROPRIEDADES TERMOELÁSTICAS NUMA LIGA DE Ni-Ti COM MEMÓRIA DE FORMA*

Cezar Henrique Gonzalez¹

Niédson José da Silva²

Carlos Augusto do Nascimento Oliveira¹

Oscar Olímpio de Araújo Filho¹

Severino Leopoldino Urtiga Filho¹

Luiz Carlos Sekitani da Silva³

Carlos José de Araújo⁴

Resumo

Processos de conformação plástica têm sido aplicados nas ligas com memória de forma (LMF) para melhorar suas propriedades mecânicas. No entanto, estes processos provocam alterações das suas propriedades termoelásticas (temperaturas e entalpias de transformação, cargas críticas de indução da martensita, deformação termoelástica reversível e outras). Para aplicações tecnológicas destas ligas, por exemplo como atuadores termomecânicos, elas devem manter suas características constantes ao longo de sua utilização (propriedades termoelásticas). Neste trabalho são analisadas estas propriedades das ligas de Ni-Ti com memória de forma que foram conformadas termomecânicamente pelos processos de laminação convencional e de extrusão angular (Equal Channel Angular Extrusion - ECAE). As análises foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e teste de tração sob carga constante (simulação do efeito memória de forma para determinar a propriedades termoelásticas). Os resultados mostraram que os processos de conformação alteram drasticamente as propriedades, principalmente para aquelas amostras submetidas ao ECAE que chegam a bloquear a transformação martensítica. Tratamentos térmicos foram aplicados com o objetivo de melhorar ou restabelecer as propriedades do efeito memória de forma. Resultados das difrações de raios-X e das micrografias indicam que cada tipo de processo de conformação plástica e a formação de precipitados influenciam de forma preponderante nos comportamentos das propriedades termoelásticas. Estas análises são relevantes para aplicações tecnológicas destas ligas, pois requerem boa resistência mecânica combinada com as propriedades funcionais dos fenômenos de memória de forma.

Palavras-chave: Ligas Ni-Ti com memória de forma; Processos de conformação plástica; Extrusão angular em canais iguais – ECAE; Propriedades termoelásticas.

EFFECTS OF FORMING PROCESSES IN THE THERMOELASTIC PROPERTIES OF Ni-Ti SHAPE MEMORY ALLOY

Abstract

Plastic forming processes have been applied in the shape memory alloys (SMA) to improve their mechanical properties. However, these processes lead to changes in its thermoelastic properties (temperatures and enthalpies of transformation, critical stress induced martensitic, reversible thermoelastic deformation and others). For technological applications of these alloys such as thermomechanical actuators, they should keep their constant characteristics throughout its use (thermoelastic properties). In this work are analysed these properties in the Ni-Ti shape memory alloys that have been processed mechanically by conventional rolling and Equal Channel Angular Extrusion (ECAE). The analyses were performed by differential scanning calorimetry, scanning electronic microscopy, X-rays diffraction and tensile tests under constant load (simulation of the memory effect in order to determine reversible thermoelastic strain). The results showed that the plastic forming processes drastically alter the properties, especially for those samples subjected to the ECAE that can reach block the martensitic transformation. Heat treatments were applied in order to improve the shape memory effect properties. Results of X-rays diffraction and micrographs indicate that each type of forming process and the presence of precipitates has great influence in the elastic property behaviours. These analyses are relevant for applications of these SMA which require large mechanical strength combined with functional properties of the shape memory phenomena.

Keywords: Shape memory alloys; Metal forming processes; Equal channel angular extrusion - ECAE; Thermoelastic properties.

¹ Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, DEMEC, UFPE, Recife, PE, Brasil.

² Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, DEM, IFPE, Recife, PE, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Mestre, Doutorando, PPGEM, UFPE, Recife, PE, Brasil.

⁴ Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, DEM, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são materiais ativos que apresentam a capacidade de recuperar deformações aparentemente plásticas através de acondicionamento térmico adequado. Este fenômeno, designado por Efeito de Memória de Forma (EMF), está intimamente associado a uma transformação de fase do tipo martensítica, cristalograficamente reversível [1]. A fabricação das ligas com memória de forma da família Ni-Ti é especialmente importante devido ao fato de pequenas variações na composição química levarem a variações de até 100°C nas temperaturas de transformação martensítica [2]. Portanto, o processo de fabricação por Plasma é utilizado de forma eficiente pelo fato de provocar perda insignificante de material por oxidação durante a fusão, o que pode validar o método estudado por De Araújo [3]. As ligas da família Ni-Ti são amplamente utilizadas devido à sua extensiva gama de possibilidades de aplicações tecnológicas, que se estendem da área biomédica à aeroespacial e petróleo [4-6].

As LMF são consideradas atuadores elétricos quando o EMF é ativado através da aplicação de pulsos de corrente elétrica (efeito Joule). Em contrapartida, se o EMF é ativado diretamente por meio da variação controlada da temperatura, consideram-se como sendo atuadores térmicos. Essas ligas quando submetidas a processos de conformação mecânica, ou seja, submetidas a deformações por meios mecânicos, demonstram tendência ao aumento de sua resistência mecânica devido tanto ao encruamento quanto a redução do tamanho de grãos. Esta alteração das propriedades mecânicas provoca também uma mudança nas temperaturas de transformação, característica essencial para utilização desses materiais em aplicações tecnológicas.

A ECAE (*Equal Channel Angular Extrusion*) ou ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*) é um tipo de conformação recentemente desenvolvido por Segal [2], que consiste em promover a passagem de material de uma extremidade à outra de dois canais sequenciais que se interceptam formando entre si ângulos entre 90° e 120°. Nesse tipo de processo uma deformação plástica severa provoca a aplicação de uma grande quantidade de tensão crítica de cisalhamento sem modificação da seção transversal do material. Alguns estudos [6] demonstram que os fenômenos de deformação que acontecem durante o processo ECAE são independentes do tamanho da amostra, o que sugere aplicações tecnológicas aos materiais submetidos ao processo.

Dessa forma, os objetivos desse trabalho são obter liga de Ni-Ti com efeito de memória de forma, submeter esses materiais aos processos de conformação mecânica por laminação convencional e de extrusão angular (Equal Channel Angular Extrusion - ECAE). Neste trabalho são analisadas as propriedades das ligas de Ni-Ti com memória de forma através de análises de calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e teste de tração sob carga constante (simulação do efeito memória de forma para determinar a propriedades termoelásticas).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga de composição equiatômica em átomos percentual de Ni-Ti (Ni-45Ti peso%) foi obtida pelo processo Plasma Skull Push Pull (PSPP), com câmara de fusão de atmosfera controlada. Para assegurar a homogeneidade química do lingote, foi

realizado um tratamento térmico de homogeneização por duas horas num forno de mufla a 900°C, seguido por têmpera em água a temperatura ambiente.

O lingote foi cortado numa cortadeira de precisão com disco diamantado, visando à confecção de amostras em forma de barras prismáticas para os processos de conformação plástica: laminação convencional e de extrusão angular (Equal Channel Angular Extrusion - ECAE). A amostra para laminação tem 1,5 mm de espessura por 5 mm de largura. A laminação a quente foi realizada num laminador de ourives elétrico e a cada passe a amostra foi aquecida num forno do tipo mufla a temperatura de 900°C por um minuto. A amostra foi deformada de 1,5 mm de espessura para 0,5 mm, com taxa de deformação final de 66,7% (20 passes, com aproximadamente 0,05 mm de deformação por passe). Para a extrusão angular, a amostra foi uma barra de secção quadrada transversal de 5x5 mm². A matriz do processo de extrusão possui ângulo de 130° entre os canais internos. A extrusão foi realizada numa máquina universal de ensaios mecânico da EMIC, preparada para operar em ensaio de compressão com taxa de 0,5 mm·min⁻¹ a temperatura ambiente (17).

Neste trabalho foram retiradas amostras do lingote após fusão e homogeneização (amostra de referência – sem deformação plástica), da placa do processo de laminação e da barra da extrusão angular. Mais duas amostras da placa e da barra deformadas plasticamente foram submetidas ao tratamento de recozimento a 450°C durante 15 minutos e resfriada em água a temperatura ambiente para alívio de tensões. A tabela 1 mostra a identificação das amostras com as siglas que são utilizadas neste trabalho.

Tabela 1. Amostras Ni-Ti

Sigla	Amostra
H	Homogeneizada a 900°C por 2 horas
L	Laminada
LR	Laminada e recozida a 450°C por 15 minutos
E	Extrudada
ER	Extrudada e recozida a 450°C por 15 minutos

As propriedades calorimétricas das amostras (temperaturas e entalpias das transformações de fases austenítica, martensítica e romboédrica e as histereses térmicas) foram determinadas por um calorímetro de varredura diferencial (DSC Mettler modelo TA 3000), com taxa de varredura 10°C·min⁻¹. As microestruturas das amostras foram capturadas por um microscópio eletrônico da marca Hitachi TM3000. Um sistema foi desenvolvido para simular o efeito memória de forma e determinar as propriedades termoelásticas sob carregamento. O dispositivo consiste na aplicação de uma tensão numa viga engasta (amostra) sob uma carga constante, através de um sistema de polia. A amostra carregada é imersa num banho térmico programável que realiza ciclos de térmicos no intervalo de temperatura de -10 a 100°C. Um sistema de aquisição de dados obtém a temperatura e a deformação na amostra com o auxílio de termopares e de um sensor LVDT (linear variation displacement transducer). A figura 1 mostra curvas obtidas a partir dos dados coletados para construção dos gráficos deformação *versus* temperatura, nos quais são determinadas propriedades termoelásticas do efeito memória sob carregamento (temperaturas das transformações austenítica, martensíticas e romboédricas, deformações termoelásticas e histereses térmicas e de deformação). O formato das

amostras são barras prismáticas de 5 mm de largura, 0,5 mm de espessura e 20mm de comprimento. A carga aplicada foi de 80 Mpa e foram realizados 20 ciclos térmicos.

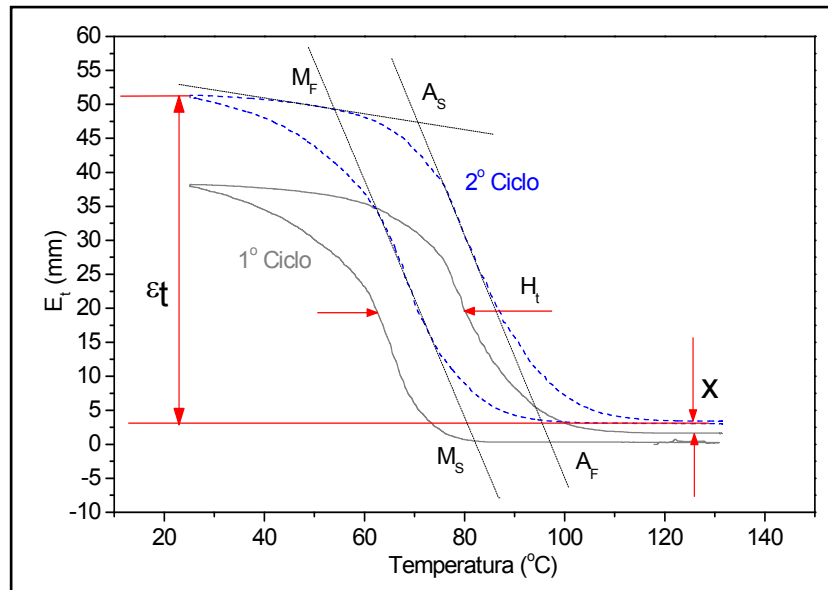


Figura 1. Curvas de deformação versus temperatura obtida durante os ensaios de ciclagem termomecânica em modo de flexão simples. Fonte: Gonzalez (15)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra as curvas calorimétricas das amostras submetidas às cinco condições: a) Homogeneizada (H), b) Laminada (L), c) Laminada e Recozida (LR), d) Extrudada (E), e) Extrudada e Recozida (ER). A tabela 2 sumariza os resultados determinados pelo calorímetro para cada amostra. A curva da amostra laminada mostra que o processo de deformação plástica promove o aumento da histerese térmica do pico do resfriamento que passa de 11°C para cerca de 18°C. Em princípio, pode-se indicar que a inflexão inicial durante o resfriamento é devido à presença da fase romboédrica (fase R) (18). A temperatura do início da fase martensita é diminuída em relação à amostra de referência (H), e o pico da transformação austenítica é deslocado para temperaturas maiores (cerca de 14°C). O processo de deformação plástica introduz uma grande quantidade de defeitos linear (discordâncias) que dificulta as transformações martensíticas direta (austenita=> martensita) e inversa (martensita => austenita). Para a amostra laminada e recozida (figura 2c), verificamos que praticamente a curva calorimétrica e seus dados são similares ao da amostra de referência (H), assim este tratamento praticamente elimina os efeitos da laminação.

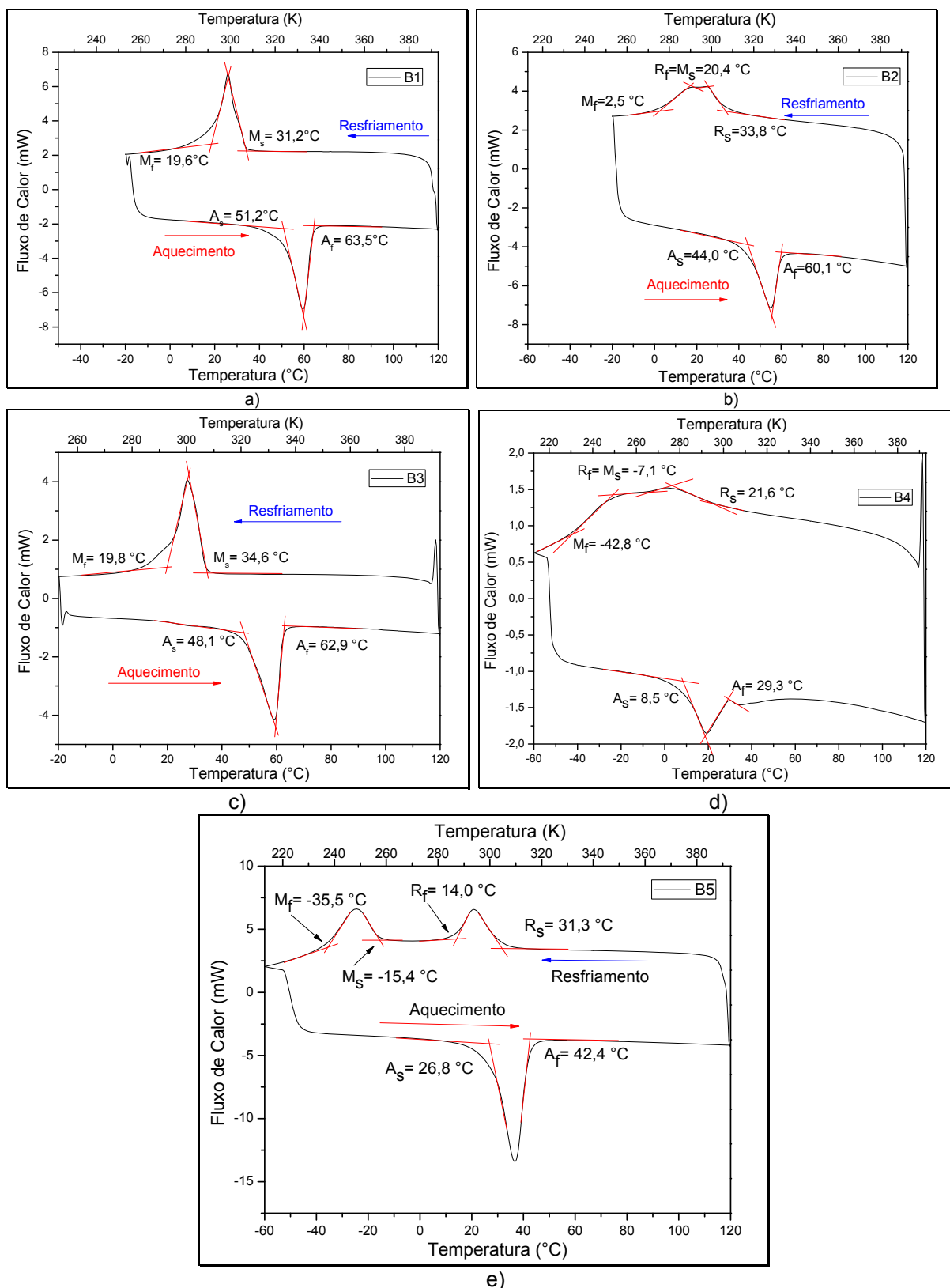


Figura 2. Curvas de calorimetria da liga Ni-Ti nas condições: a) Homogeneizada (H), b) Laminada (L), c) Laminada e Recozida (LR), d) Extrudada (E), e) Extrudada e Recozida (ER).

Tabela 2. Resultados das curvas de calorimetria das amostras da liga Ni-Ti

Amostra	Parâmetros								
	A _s (°C)	A _f (°C)	$\Delta H(J/g)$ Aquec.	R _s (°C)	R _f (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	$\Delta H(J/g)$ Resf.	H _i (°C)
H	51,2	63,5	10,3	-	-	31,2	19,6	10,9	32,3
L	44,0	60,1	13,4	33,8	20,4	20,4	2,5	14,7	39,7
LR	48,1	62,9	15,0	33,8	-	34,6	19,8	13,4	28,3
E	8,5	29,3	17,2	21,6	-7,1	-7,1	-42,8	18,2	36,4
ER	26,8	42,4	17,0	31,3	14,0	-15,4	-35,5	16,0	57,8

A amostra extrudada apresenta quase que claramente os picos da fase R e da fase martensítica monoclinica (B19'). No caso da amostra laminada a temperatura do início da fase R ($R_s = 32^\circ\text{C}$) praticamente fica inalterado em relação ao M_s da amostra homogeneizada. Na extrudada ocorre uma diminuição para cerca de 21°C e em relação ao M_s chega a cerca de 40°C . Isto mostra claramente que o processo de extrusão angular, embora não produza redução de dimensões da amostra, introduz uma quantidade de defeito muito maior que no processo por laminação. A curva de calorimetria da amostra extrudada e recozida (ER) mostra uma separação total dos picos da fase R e da martensita com intervalo de temperatura entre o centro dos picos de 45°C . Em relação a fase R, a temperatura R_s retorna para cerca de 30°C . A fase martensítica diminui ainda mais o M_s (-15°C) em relação a amostra extrudada. Este tratamento térmico restabeleceu as temperaturas da fase R, ou seja, foi eficaz em eliminar os efeitos da extrusão para esta estrutura, mas em relação a fase martensítica tornou-se ineficaz ou até mesmo dificultou o início da transformação.

A figura 3 mostra as curvas dos ensaios das amostras sob carregamento de tração constante. A tabela 3 sumariza os resultados obtidos nestes testes. A deformação termoelástica reversível máxima foi de 4,5 mm para amostra homogeneizada. Na calorimetria, as temperaturas críticas de transformação da amostra laminada retornaram as mesmas obtidas na amostra de referência após o tratamento de revenido. No entanto, este tratamento não foi suficiente para restabelecer a deformação reversível da amostra de referência. Os dados na tabela 2 da calorimetria verifica-se que as entalpias de transformação também não retornaram aos valores iniciais. A amostra extrudada não apresentou nenhuma transformação, provavelmente devido à limitação do banho térmico que cuja menor temperatura que pode atingir é de -10°C . A aplicação de uma tensão externa numa liga com memória de forma aumenta as temperaturas críticas de transformação. Aparentemente, a carga aplicada não foi suficiente para que estas temperaturas aumentassem ao menos a -10°C . A amostra extrudada e revenida apresentou apenas uma recuperação de deformação de 0,7mm, ou seja, não chegou a cerca de 25% da amostra de referência, indicando um alto grau de encruamento.

A figura 4a mostra a micrografia da amostra laminada, com grãos alongados. As setas indicam o sentido da laminação. A figura 4b mostra a micrografia da amostra extrudada com grãos arredondados e sem orientação preferencial.

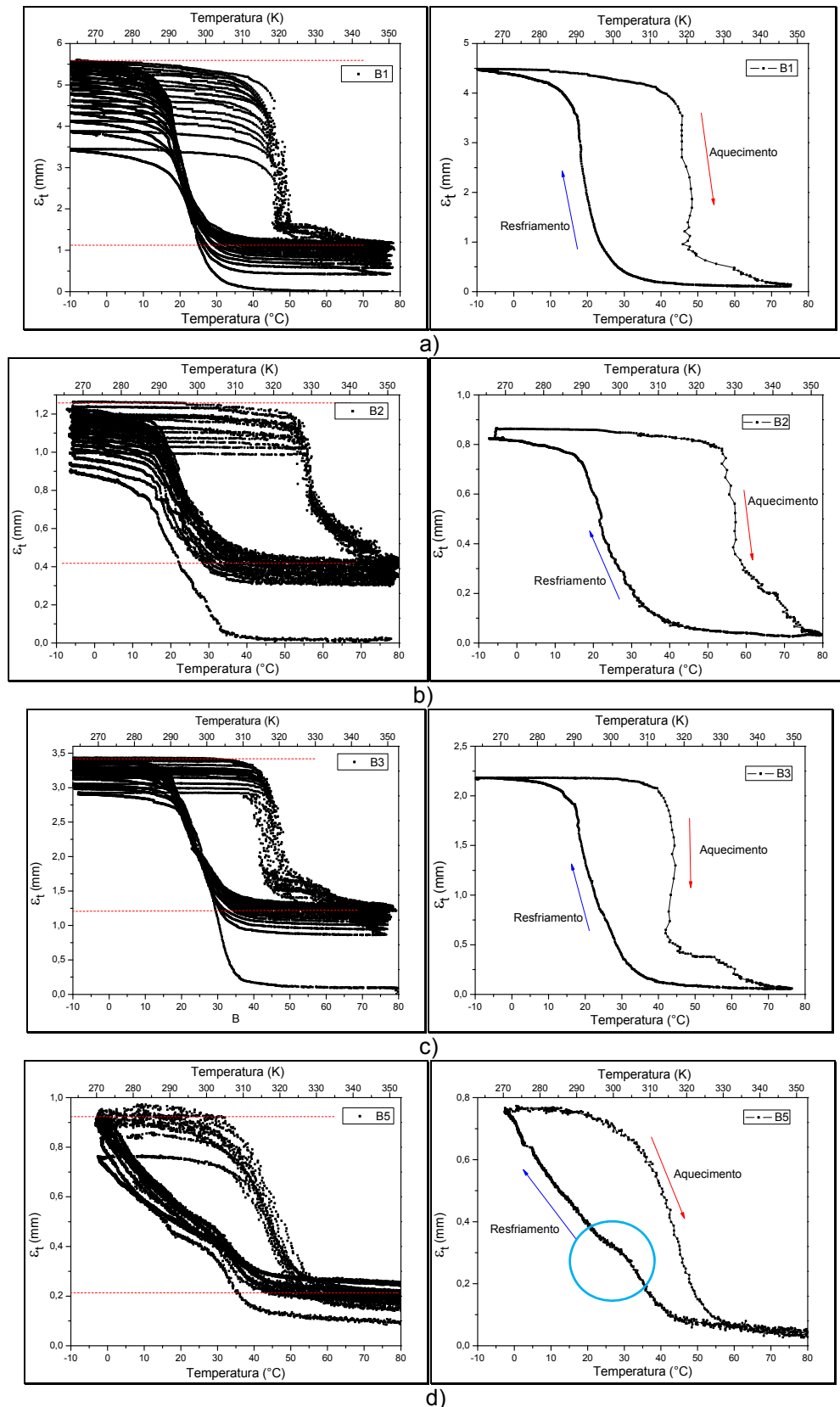
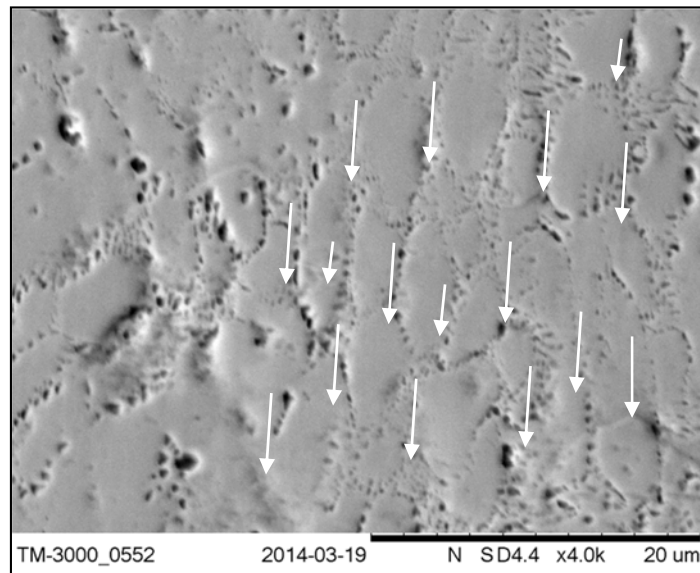


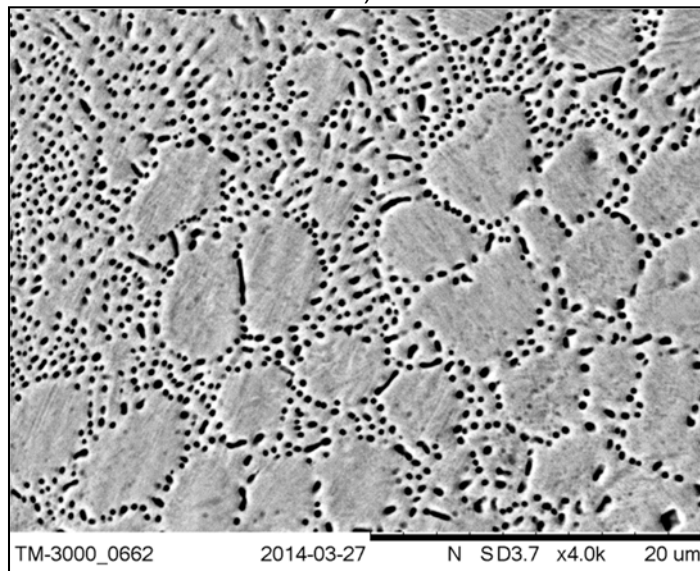
Figura 3. Curvas de ciclagem termomecânica da liga Ni-Ti nas condições: a) Homogeneizada (H), b) Laminada (L), c) Laminada e Recozida (LR), d) Extrudada e Recozida (ER).

Tabela 3. Resultados das curvas de ciclagem termomecânica.

Amostra	R_s (°C)	$R_f=M_s$ (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	ϵ_t (mm)
H	-	26,5	15,1	44,9	49,8	4,5
L	-	33,2	12,6	53,2	74,6	0,86
LR	-	30,9	15,1	42,9	50,2	2,21
E	-	-	-	-	-	0,092
ER	41,7	29,1	-2,6	33,2	50,8	0,74



a)



b)

Figura 4. Micrografias de MEV das amostras: a) Laminada e b) Extrudada.

4 CONCLUSÃO

Os processos conformação plástica por laminação e por extrusão angular demonstram que a introdução de defeitos promoveu aumento da resistência mecânica das amostras, devido à redução do tamanho de grãos causada pelos esforços de cisalhamento da deformação plástica e pela introdução de defeitos da

estrutura cristalina. Estes processos influenciaram de maneira relevante nos comportamentos termoelásticos da liga de memória de forma. Embora não se possa comparar diretamente (quantificar) a influência dos dois processos sobre as propriedades de memória de forma, mas ficou evidente que o processo de extrusão angular parece ser muito mais efetivo no encruamento da amostra. Os comportamentos ou resultados das curvas de calorimetria quando confrontados com os dados das curvas dos ensaios de carga constante são complementares. As temperaturas críticas de transformação de fase das ligas foram reduzidas pelos processos de deformação, ou seja, existe uma maior necessidade de energia para completar as transformações. Em aplicações tecnológicas, deve-se levar em consideração o fato de que o aumento da resistência mecânica é conseguido em detrimento da redução das temperaturas de transformação e das propriedades termoelásticas do efeito memória, podendo ser recuperado em parte por tratamentos térmicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio aos projetos aprovados e em andamento, bem como pela concessão de bolsas de estudos aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE. Este trabalho foi desenvolvido numa parceria entre a Universidade Federal de Pernambuco e a Universidade Federal de Campina Grande, através dos Laboratórios de Materiais Inteligentes (LMI) e do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA).

REFERÊNCIAS

- 1 Segal, V.M. Materials processing by simple shear. *Materials Science and Engineering*, 1995, v. A197, pp. 157-164.
- 2 De Araújo, C. J.; Gomes, A. A. C.; Silva, J. A.; Cavalcanti, A. J. T.; Reis, R. P. B.; Gonzalez, C. H. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, v.209, p. 3657-3664.
- 3 Silva, N. J., Silva, M. M., Gomes, A. A. C., De Araújo, C. J., Santos, M. A., Análise prospectiva da aplicabilidade de atuadores de ligas com memória de forma no setor de petróleo e gás. *CONEM 2008*, p. 1- 10, 2008.
- 4 Antunes, A.S., Tosetti, J.P.V., Otubo, J. High shape recovery Ni–Ti SMA wire produced from electron beam melted ingot. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 577, p. 265-267.
- 5 Silva, N. J., Gonzalez, C.H., Oliveira, C. A. N., Júnior, D. R. L., De Araújo, C. J. Influência da Laminação nas Propriedades de Ligas Ni-Ti com Efeito Memória de Forma. *Anais do CBECiMat 2012*, p. 1- 9, 2012.
- 6 Figueiredo, A. M., Modenesi, P., Buono, V. Low-cycle fatigue life of superelastic NiTi wires. *International Journal of Fatigue*, 2009, v. 31, p. 751 – 758.