

INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E NAS MICROESTRUTURAS DE LIGAS TiNiCu COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE*

George Carlos dos Santos Anselmo¹
Walman Benicio de Castro²

Resumo

O efeito de memória de forma tem como principal objetivo a recuperação da forma por meio de aquecimento acima das temperaturas críticas de transformação. Fitas das ligas Ti₅₀Ni₄₆Cu₄ e Ti₅₀Ni₄₄Cu₆ (% at) foram preparadas através do processo *melt spinning* com velocidade da roda de 38 m/s e 50 m/s. A caracterização das fitas foi feita por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi observado que com o aumento da velocidade de rotação da roda de 38 para 50 m/s um refino de grão foi observado e as temperaturas de transformação diminuíram chegando à variação de aproximadamente 7°C. A solidificação rápida produz defeitos na estrutura da liga e, conseqüentemente, uma maior dificuldade de ocorrer as transformações de fase, bem como produz um refino de grão.

Palavras-chave: Ligas Ti-Ni-Cu; Memória de forma; Solidificação rápida.

EFFECT OF THE COOLING RATE ON THE TRANSFORMATION TEMPERATURES AND MICROSTRUCTURE IN RAPIDLY SOLIDIFIED Ti-Ni-Cu SHAPE MEMORY ALLOY

Abstract

The shape memory effect (SME) is strictly related to the reversible martensitic transformation. Shape memory characteristics of Ti₅₀Ni₄₆Cu₄ and Ti₅₀Ni₄₆Cu₆ (% at) alloys ribbons prepared by melt spinning were investigated by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). In these experiments particular attention has been paid to change of the velocity of cooling wheel from 38 to 50 m/s. Then the cooling rates of ribbons were controlled. The effect of this cooling rate on austenitic and martensitic transformations behaviors is discussed. It was observed that with increasing wheel speed of 38 to 50 m/s a grain refining has been observed and the transformation temperatures decreased reaching the range of approximately 7°C. Rapid solidification produces defects in the alloy structure and, therefore, the more difficult the phase transformation occurs and produces a grain refining.

Keywords: Ni-Ti-Cu alloy; Shape memory; Rapid solidification; Melt Spinning.

¹ Doutor pela Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

² Professor, UFCG, CCT – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Campina Grande, PB, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Os termossensores são largamente usados em aplicações domésticas e em equipamentos industriais para controle de temperatura. Em muitas aplicações, especialmente em sistema de alarme contra incêndio e em dispositivos de proteção contra superaquecimento, é muito importante aumentar a velocidade de resposta, e para isso é necessário miniaturizar esses dispositivos com garantia de baixo custo [1].

O material mais promissor para atender tais exigências são as ligas metálicas com Efeito de Memória de Forma (EMF). A designação de ligas com memória de forma é aplicada a um grupo de materiais metálico que demonstra a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definido quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado [2].

Em virtude de possuírem propriedades específicas, as ligas com efeito de memória de forma (SMA's) são utilizadas em muitas áreas da ciência e tecnologia e está cada vez mais aumentando o campo de suas aplicações. As aplicações mais importantes são na engenharia elétrica e mecânica, tecnologia aeroespacial, medicina e robótica. Com o surgimento de novos desafios na engenharia, novas pesquisas e desenvolvimentos em ligas com efeito de memória de forma com espessuras finas se fazem necessárias, para que atenda as necessidades de miniaturização, operação mais econômica e resposta rápida de dispositivos. Uma perspectiva consiste em produzir fitas com espessura de 100 μm ou menos a partir de ligas à base de nitinol (NiTi). Porém, é muito difícil produzir fitas com essa espessura a partir de ligas pré-deformadas à base de NiTi utilizando a técnica convencional, que é a de laminação, pois o trabalho demanda um tempo maior e o custo do processo se torna alto. Além disso, a tecnologia convencional por laminação de obtenção de fitas provoca diminuição do efeito de memória de forma das ligas [3].

Diante disso, é bem sugestivo um projeto onde se possam obter fitas de ligas com efeito de memória de forma utilizando resfriamento rápido (técnica de melt spinning). Essa técnica permitirá obtenção de uma grande quantidade de fitas de novas ligas com memória de forma com variação nas propriedades físicas e mecânicas. A principal vantagem dessa nova tecnologia está no fato de que ela permite, através do resfriamento rápido, a obtenção de ligas com estrutura amorfa ou parcialmente amorfas, que depois do tratamento térmico, se tornam estruturas micro cristalinas ou nano cristalinas com um fino grau de dispersão da ordem 1-2, o que não é possível obter através da tecnologia convencional de processamento de ligas com efeito de memória de forma [4].

Assim o objetivo desse trabalho foi caracterizar fitas das ligas $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4$ e $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_6$ (% at) com memória de forma, obtidas pelo processo de *Melt Spinning*, com a velocidade linear da roda de 38 m/s e 50 m/s.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas brutas de fusão de $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4$ e $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_6$ foram produzidas pelo processo de fusão em forno a arco. As fitas foram obtidas através da técnica de *melt spinning*, Pedacos do lingote foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho de quartzo 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 linear da roda variou de 38 m/s 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°, conforme mostra a Fig 1. O processo *melt spinning* apresenta altas taxas de resfriamento, da ordem de 10^5 a 10^9 K/s.

A caracterização térmica foi realizada através de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC para obter as temperaturas de transformação austeníticas e martensíticas, sendo que os ensaios foram realizados com uma taxa de 10°C/min durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) num intervalo de temperatura de -30°C a 300°C. A análise microestrutural foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

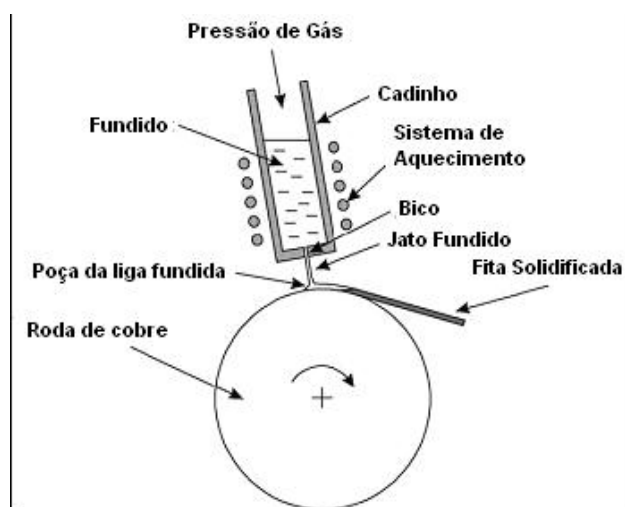


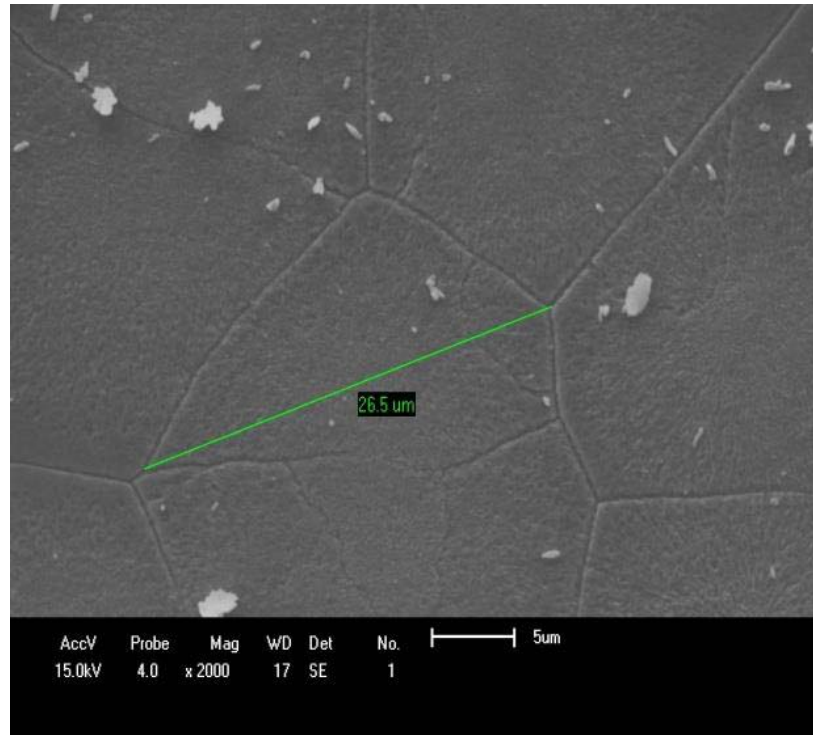
Figura 1. Representação esquemática do processo *melt spinning*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

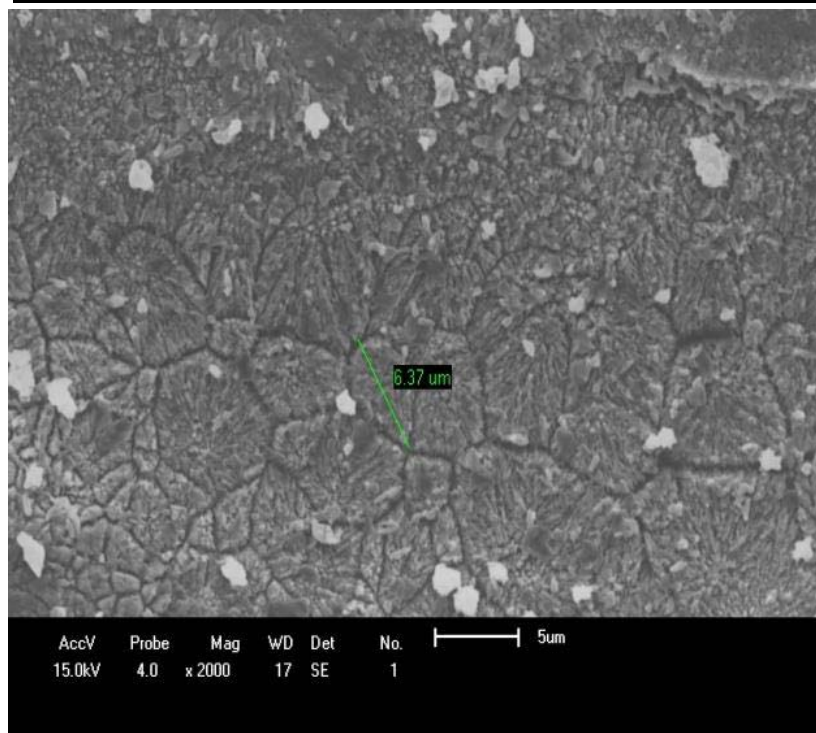
As fitas obtidas por *melt spinning* apresentar-se completamente cristalinas mesmo aumentando-se a velocidade linear da roda.

As figuras 2 e 3 mostram as microestruturas típicas obtidas das fitas produzidas por *melting spinning* na velocidade de rotação da roda de 38 m/s e 50 m/s respectivamente. Observa-se que quando aumenta-se a velocidade de rotação da roda tem-se uma diminuição do tamanho de grão. Sabe-se que a força motriz para a solidificação de um fundido super-resfriado é a diferença das energias de Gibbs entre o sólido e o líquido. Entretanto, o tamanho de grão da liga solidificada muda com o aumento do super-resfriamento. Quando o super-resfriamento é pequeno, a solidificação acontece em condições de equilíbrio, fazendo com que tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais ocorram lentamente. Mas quando o super-resfriamento é alto a nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais também são altas, gerando uma grande quantidade de defeitos e tensão residual na estrutura cristalina e conseqüentemente um refino de grão na microestrutura [5]. Quanto maior a taxa de extração de calor, mais rápida é a velocidade de crescimento devido ao alto grau de super-resfriamento que está submetido à liga.

Como consequência do alto grau de super-resfriamento, o processo de solidificação é rápido e uma microestrutura mais refinada é obtida [6]. A tabela 1 contém todos os valores das temperaturas de transformação das fitas obtidas por melting spinning com variação da velocidade da roda.



a)



b)

Figura 2 - Microestrutura das fitas da liga $Ti_{50}Ni_{46}Cu_4$: a) 38 m/s; b) 50 m/s.

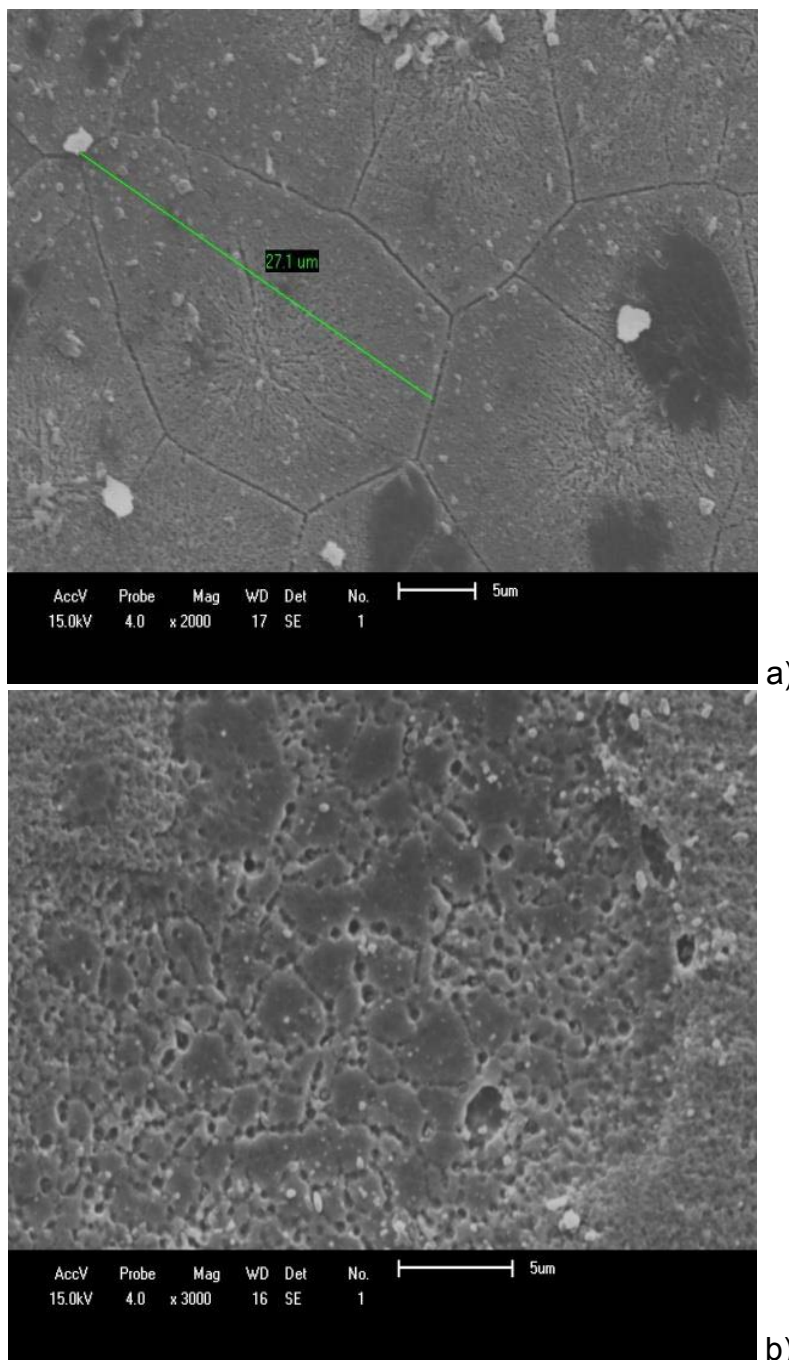


Figura 3 - Microestrutura das fitas da liga $Ti_{50}Ni_{44}Cu_6$: a) 38 m/s; b) 50 m/s.

Tabela 1. Valores das temperaturas de transformação.

Ligas	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
$Ti_{50}Ni_{46}Cu_4$ V = 38 m/s	37,8	59,1	30,9	18,1
$Ti_{50}Ni_{46}Cu_4$ V = 50 m/s	31,9	43,7	21,2	6,8
$Ti_{50}Ni_{44}Cu_6$ V = 38 m/s	44,3	49,1	28,1	21,3
$Ti_{50}Ni_{44}Cu_6$ V = 50 m/s	33,7	46,1	17,2	11,6

Observa-se que com o aumento da velocidade da roda as temperaturas de transformação diminuíram. Essa queda nos valores de temperaturas de transformação está relacionada com o tamanho de grão, ou seja, quanto maior a velocidade da roda produzirá um menor tamanho de grão será obtido na microestrutura da liga, como foi observado nas figuras 2 e 3. 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. Os contornos de grão e os defeitos causados pela tensão residual podem agir como barreiras para as temperaturas de transformação 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 [7].

4. CONCLUSÕES

A técnica de *melt spinning* permite a produção de fitas muito finas da ordem de micrometro em apenas uma etapa de processamento. Com o aumento da velocidade da roda de 38 para 50 m/s ocorreram os seguintes fenômenos: um refino de grão na microestrutura e uma diminuição das temperaturas de transformação. 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, conseqüentemente um refino de grão. Os contornos de grão e os defeitos podem agir como barreiras para as temperaturas de transformação levando a uma diminuição das temperaturas de transformação

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro através do projeto UNIVERSAL 470342/2012-9.

REFERÊNCIAS

- 1 Bellouard, Y., 2008. "Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective", *Materials Science and Engineering*, vol. A 481–482, p. 582–589.
- 2 Fernandes, F. M. B., 2006. "Ligas Com Memória de Forma". Departamento de ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade de Lisboa, Lisboa, p.1-32.
- 3 Saburi, T., IN: Otsuka K., Wayman C.M. (Eds.), 1998. "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 49–73.
- 4 Duwez, P., 1981. "Metallic Glasses – Historical Background", *Topics in Applied Physics*, vol. 46, p. 19.
- 5 Kim, M-S.; Cho, G-B.; Noh, J-P.; Jeon, Y-M.; Kim, Y-W.; Miyazaki, S.; Nam, T-H., 2010, Grain refinement of a rapidly solidified Ti–30Ni–20Cu alloy by two-step annealing. *Scripta Materialia*, v. 63, p. 1001 – 1004.
- 6 Chen, Y.Z. ; Liu, F; Yang, G.C.; Liu, N.; Yang, C.L.; Xie, H.; Zhou, Y.H., 2008, Grain refinement of Fe₇₅Ni₂₅ alloys at low undercooling, *Materials Characterization*, Vol 59, p. 412 – 416.
- 7 Nam T-H.; Kim Y-W., 2010, Shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni15Cu35 alloy ribbons. *Intermetallics*, v.18, p.1946–1949.