

INFLUÊNCIA DA TREFILAÇÃO E DO RECOZIMENTO NO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DAS LIGAS DE NiTi¹

*Osmar de Sousa Santos²
Leonardo Kyo Kabayama³
Odair Doná Rigo⁴
Jorge Otubo⁵*

Resumo

O presente trabalho visa a análise do comportamento do material no processo de trefilação de ligas de NiTi com efeito de memória de forma. Parâmetros como a recuperação elástica e recuperação de memória de forma foram avaliados com base nos valores do diâmetro do fio trefilado, antes e após o recozimento, associando-se à redução da área e a microestrutura. Foi observado que a maior contribuição para a recuperação de forma é devido à recuperação elástica. Também foi observado que as partículas de TiC estão alinhadas ao longo da direção de trefilação e que essas partículas não deformam durante a operação de trefilação.

Palavras-chave: Níquel-titânio; Trefilação; Efeito de memória de forma.

INFLUENCE OF WIREDRAWING AND ANNEALING ON SHAPE MEMORY EFFECT OF NiTi ALLOYS

Abstract

This paper aims to analyze the behavior of the material in the wire drawing of NiTi alloys with shape memory effect. Parameters such as elastic recovery and shape memory recovery were evaluated based on drawn wire diameter values before and after annealing step associated to area reduction and microstructure. It was observed that the major contribution to shape recovery is due to elastic recovery. Also it was observed that the TiC particles are aligned along the drawing direction and that those particles do not deform during drawing operation.

Key words: Nickel-titanium; Wire drawing; Shape memory effect.

- 1 *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- 2 *Mestre em Física Aplicada, Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*
- 3 *Doutor em Engenharia Mecânica, Div. Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*
- 4 *Engenheiro de Materiais, Centro Tecnológico da Marinha - CTMSP.*
- 5 *Doutor em Engenharia Mecânica, Professor Adjunto II da Div. Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno do Efeito Memória de Forma (EMF) pode ser definido como sendo a capacidade de certos materiais voltarem ao estado ou à forma original com o aquecimento em temperaturas acima da temperatura de fim de transformação da martensita em austenita após serem deformados plasticamente no estado martensítico. Para a liga apresentada neste trabalho à temperatura ambiente apresenta o Efeito Pseudoelástico (EPE), caso particular do EMF, que está relacionado com a propriedade do material em recuperar a forma quando deformado além do limite elástico, após ter o carregamento removido. Tem-se, portanto, uma recuperação de forma do material em temperatura abaixo de M_D (temperatura máxima na qual a martensita pode ser induzida mecanicamente), região na qual a austenita é estável.⁽¹⁾

As ligas de NiTi com EMF têm aplicações em vários campos como: aeroespacial, naval, automobilístico, robótica, biomédica etc.⁽²⁻¹⁰⁾ Apesar de conhecidas desde a década de 70,⁽¹¹⁾ no Brasil são pouco exploradas, principalmente, devido às dificuldades de fabricação e posterior processamento termomecânico. Considerado material estratégico, sua importação é bastante dificultada pelos países detentores da tecnologia. Desta forma, desenvolver tecnologia nacional tanto de produção como de aplicações é fundamental para o desenvolvimento do país na área.

A maior parte das aplicações das ligas de NiTi utiliza o material em forma de fios, os quais são usados na fabricação de molas, tubos e fios com formatos irregulares (diferentes de fios redondos), fios para tratamento ortodônticos, limas endodônticas, hastes para óculos e antenas de aparelhos de telefonia celular. Fios ultrafinos são aplicados em micro-atuadores e micro-molas, conforme mostrado na Figura 1.



Figura 1. Aplicações de fios superelásticos de NiTi. a) Fios para tratamento ortodôntico. b) Antena de aparelhos de telefonia celular. c) Hastes para óculos.⁽¹²⁾

Fios de NiTi podem ser obtidos através do processo de trefilação, que possibilita a obtenção de fios com longos comprimentos e seção transversal constante, com propriedades mecânicas controladas.⁽¹³⁾

As ligas de NiTi podem alcançar de 30% a 50% de redução de área,⁽¹⁴⁾ porém em conformação a frio essa liga sofre um encruamento severo principalmente no processo de trefilação, reduzindo a sua conformabilidade, e portanto necessitam de tratamentos térmicos de recozimento para recuperar a capacidade de deformação da liga⁽²⁾. Esses inter-recozimentos apresentam uma perda na redução de área dos fios trefilados após o tratamento térmico, devido ao efeito de memória de forma, alterando as quantidades de redução em cada passe e com isso o comportamento da deformação do material durante o processo de trefilação.

O comportamento da deformação do material durante o processo de trefilação pode determinar as propriedades mecânicas do produto final, portanto é de grande importância o estudo do comportamento do material durante a sua deformação no processo de trefilação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material de partida foi um lingote de 19 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento pesando em torno de 1,2 kg. Este material foi laminado a quente até um diâmetro aproximado de 10 mm e posteriormente reduzido para 3,58 mm por forjamento rotativo intercalando-se recozimentos a 700 °C por 10 minutos. A partir de 3,58mm, o fio foi trefilado a frio com 15% de redução de área por passe até 1,00 mm de diâmetro intercalando-se recozimentos a 650 °C por 5 minutos. A trefilação foi feita em uma trefila monobloco e os tratamentos térmicos de recozimento entre os passes em um forno tubular no Instituto Tecnológico de Aeronáutica, figura 2. Na trefilação foi utilizado um jogo de fieiras com núcleo de carbeto de tungstênio e como lubrificante uma graxa de bissulfeto de molibdênio (MoS_2). O inter-recozimento além de recuperar a capacidade de deformação do material, produz uma camada de óxido na superfície do fio adequada para auxiliar a lubrificação do processo.



Figura 2. a) Trefila monobloco. b) Forno tubular para tratamento térmico de recozimento

Na preparação metalográfica, as amostras foram seccionadas com disco de diamante com carga controlada e fluido refrigerante para minimizar tensões mecânicas e indução da martensita durante o corte. A observação metalográfica foi feita em um microscópio óptico Carl Zeiss, modelo CH 481 e as amostras preparadas como segue: corte com disco de diamante, embutimento a frio em resina, lixamento com lixa de grana 600, 1.200 e 1.500, alternando-se em 90° a direção da amostra entre uma lixa e outra e velocidade de 300 rpm em uma politriz manual Struers, modelo Panambra DP 10. Posteriormente, as amostras foram polidas mecanicamente na politriz Struers, modelo DP 9, com pasta de diamante de 3 μm e 1/4 μm . Para cada etapa de troca de lixa ou polimento em pasta de diamante, as amostras ficaram em banho de ultra-som por 10 min. Posterior ao processo de lixamento e polimento das amostras, estas foram atacadas com solução de 150 ml H_2O + 25 ml HNO_3 + 10 ml HF, por um período de 10 segundos, no intuito de se revelar a microestrutura presente no material.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a composição química da liga NiTi utilizada neste trabalho. É uma liga praticamente equiatômica apresentando baixo teor de oxigênio e com contaminação em carbono relativamente alto de 0,110 wt%. Pelo teor de

níquel na liga, está deveria ser martensítica a temperatura ambiente. No entanto, dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicam que o material é superelástico a temperatura ambiente, isto é, M_i (temperatura de início da transformação martensítica, TM, direta), M_p (temperatura de pico da TM direta) e M_f (temperatura final da transformação martensítica direta) estão todos abaixo da temperatura ambiente. Mesmo as temperaturas de TM reversa, A_i (temperatura de início da reversão da martensita em austenita), A_p (temperatura de pico da reversão da martensita em austenita) e A_f (temperatura final da reversão da martensita em austenita) estão todos abaixo da temperatura ambiente.

Tabela 1. Composição e temperaturas de transformação martensítica da liga de NiTi.

Ligas de NiTi	Ni (at.%)	C (wt.%)	O (wt.%)	M_i ($^{\circ}\text{C}$)	M_p ($^{\circ}\text{C}$)	M_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_M (J/g)	A_i ($^{\circ}\text{C}$)	A_p ($^{\circ}\text{C}$)	A_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_A (J/g)
VIM 16	49,94	0,110	0,039	-26,0	-46,0	-68,0	14,63	-41,5	-21,9	-3,5	-14,87

Trabalho realizado pelo grupo mostra que a principal causa da diminuição das temperaturas de TM deve-se a concentração de carbono e oxigênio na liga, sendo limite de solubilidade do carbono de 250 ppm em peso e do oxigênio, 150 ppm em peso. O oxigênio excedente forma óxido complexo $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ interdendrítico e o excesso de carbono precipita o composto TiC (fase primária), o que pode ser observado nas micrografias das Figuras 5 a 10, tornando a matriz enriquecida em níquel. Avaliações feitas até o momento mostraram que para valores de níquel abaixo da composição equiatômica, a curva da temperatura de transformação martensítica é praticamente constante, sendo decrescente para valores acima da desta mesma composição.^(15,16)

O valor obtido para a entalpia da transformação martensítica direta foi de 14,63 J/g e para a transformação austenítica igual a -14,87J/g. Em outro trabalho do grupo, observou-se que a variação na entalpia de transformação martensítica apresenta um máximo em torno da composição equiatômica, da ordem de 25 a 30J/g, e então decrescendo para ambos, valores crescentes ou decrescentes do teor de níquel.⁽¹⁷⁾

O fio de NiTi usado neste trabalho apresentava diâmetro inicial de 3,58mm e foi trefilado até atingir o diâmetro final de 0,99 mm (Figura 3). Aparentemente, não apresentou falhas ou defeitos de superfície atingindo o diâmetro final sem apresentar problemas de ruptura.

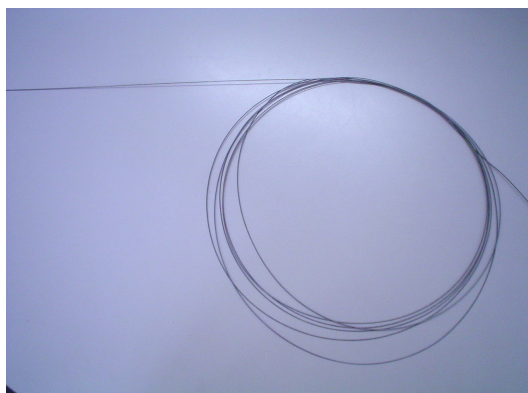


Figura 3. Fio de NiTi trefilado.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no processo de trefilação do fio de NiTi. Nela são apresentados os valores de diâmetro inicial ($\varnothing_{\text{inicial}}$) do fio antes do passe de redução; o diâmetro da fieira ($\varnothing_{\text{fieira}}$) referente ao passe de redução de área aplicada; o diâmetro do fio trefilado ($\varnothing_{\text{tref.}}$) e o diâmetro do fio recozido ($\varnothing_{\text{recoz.}}$). A partir desses valores de variação de diâmetros em cada passe de trefilação, foi possível calcular os valores de redução de área (RA) aplicada ao fio pela fieira; da recuperação elástica (Rec_{EL}) que ocorre no material após a retirada da carga de deformação; valores de recuperação de forma (Rec_{EMF}) devido ao efeito de memória de forma da liga de NiTi. A combinação dessas duas formas de recuperação de deformação é chamada de recuperação absoluta ou total (Rec_{ABS}) e devido a essa recuperação, o diâmetro do fio após o recozimento é maior que o apresentado pela fieira. Portanto a redução de área final ou resultante é diferente da redução de área aplicada pela fieira.

Analisando a Tabela 2 observa-se que a maior parcela de recuperação de forma se deve à recuperação elástica, Rec_{EL}. Conforme visto na tabela 1, à temperatura ambiente, o material é superelástico. A Rec_{ABS} (=Rec_{EL}+Rec_{EMF}) variou entre um mínimo de 2,36% a um máximo de 6,29%, para uma deformação ou redução de área média em torno de 15% excetuando o primeiro passe. São valores extremamente altos quando comparados a materiais metálicos convencionais cuja a recuperação elástica se situa em torno de 0,2% a 0,5%.

Tabelas 2. Variação de diâmetros na trefilação do fio de NiTi.

Passe	$\varnothing_{\text{inicial}}$	$\varnothing_{\text{fieira}}$	$\varnothing_{\text{tref.}}$	$\varnothing_{\text{recoz.}}$	RA	Rec _{EL}	Rec _{EMF}	Rec _{ABS}
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	3,58	3,540	3,58	3,58	2,22	2,22	0,00	2,22
2	3,58	3,263	3,33	3,35	16,93	3,98	1,19	5,17
3	3,35	3,009	3,04	3,07	19,32	2,03	1,94	3,97
4	3,07	2,774	2,80	2,83	18,35	1,85	2,11	3,96
5	2,83	2,557	2,60	2,64	18,36	3,28	3,01	6,29
6	2,64	2,358	2,38	2,4	20,22	1,84	1,66	3,50
7	2,40	2,174	2,2	2,22	17,95	2,35	1,79	4,14
8	2,22	2,004	2,03	2,04	18,51	2,55	0,98	3,53
9	2,04	1,848	1,86	1,87	17,94	1,29	1,07	2,36
10	1,87	1,703	1,73	1,74	17,06	3,10	1,15	4,25
11	1,74	1,571	1,59	1,59	18,50	2,40	0,00	2,40
12	1,59	1,448	1,49	1,49	17,06	5,56	0,00	5,56
13	1,49	1,335	1,36	1,36	19,72	3,64	0,00	3,64
14	1,36	1,231	1,25	1,26	18,07	3,02	1,58	4,60
15	1,26	1,134	1,16	1,16	19,00	4,43	0,00	4,43
16	1,16	1,046	1,07	1,07	18,69	4,44	0,00	4,44
17	1,07	0,964	0,98	0,99	18,83	3,24	2,01	5,25

As Figuras de 4 a 9 mostram as micrografias obtidas para as amostras de fio como trefilados e após o recozimento em diferentes diâmetros e atacadas quimicamente para revelar a microestrutura presente. As micrografias foram tiradas com a direção horizontal coincidente com a direção de trefilação. Observa-se que os precipitados de TiC estão alinhados na direção longitudinal do fio evidenciando a

textura de deformação.^(18,19) Observa-se ainda que as dimensões das partículas pouco mudam com a redução no diâmetro.

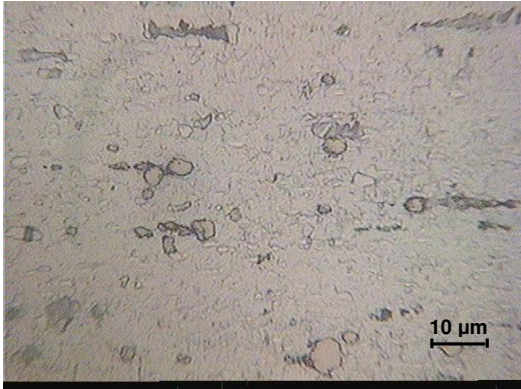


Figura 4. Fio como trefilado com 1,86 mm de diâmetro, 1.000x.

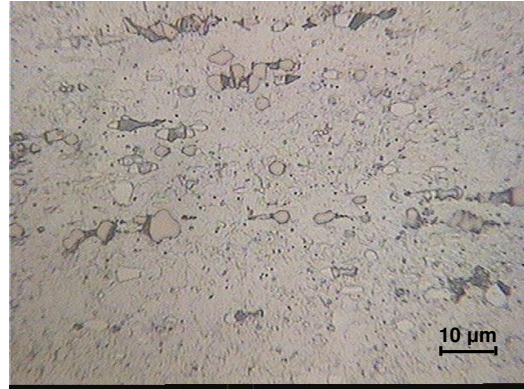


Figura 5. Fio de NiTi recozido com 1,86 mm de diâmetro, 1.000x.

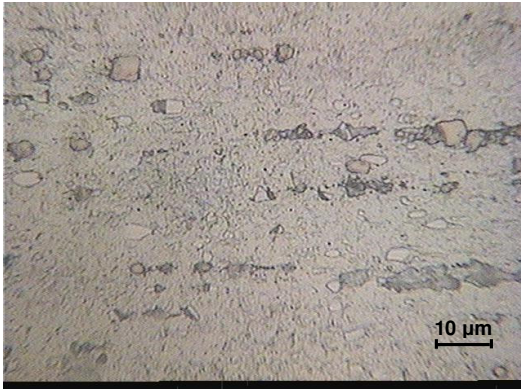


Figura 6. Fio como trefilado com 1,49 mm de diâmetro, 1.000x.

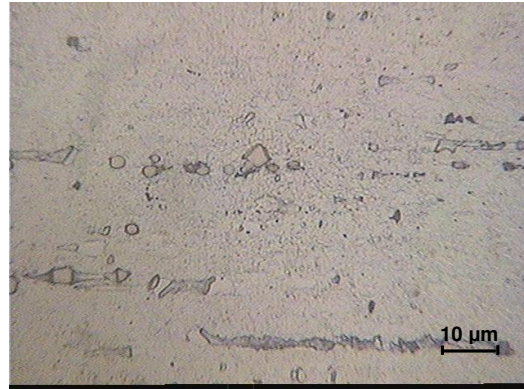


Figura 7. Fio de NiTi recozido com 1,49 mm de diâmetro, 1.000x.



Figura 8. Fio como trefilado com 1,25 mm de diâmetro, 1.000x.

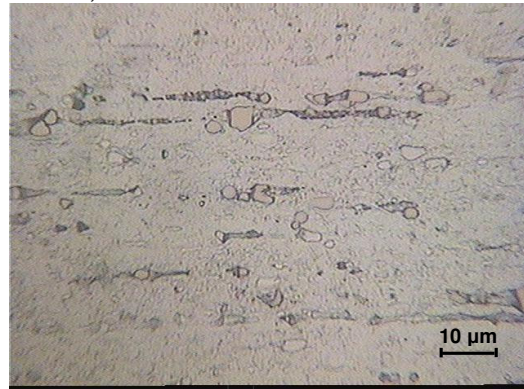


Figura 9. Fio de NiTi recozido com 1,26 mm de diâmetro, 1.000x.

O processo de trefilação pode ser prejudicado pela presença de precipitados, pois dificultam a deformação do material, porém o alinhamento na direção de trefilação pode minimizar este efeito permitindo a continuidade da deformação do material. Outro aspecto que deve ser observado é que com o ataque utilizado, não se pôde observar diferenças na microestrutura do material antes e após o recozimento. O fio antes do recozimento deveria apresentar bandas de

discordâncias e após o recozimento, uma estrutura recristalizada. Experiências estão em andamento no sentido de encontrar um melhor ataque químico.

4 CONCLUSÃO

Com este trabalho pode-se concluir que:

- foi possível a realização do processo de trefilação da liga de NiTi.
- a maior parcela da recuperação de forma se deveu a recuperação superelástica. O material é superelástico à temperatura ambiente;
- os precipitados de TiC tendem a se alinhar no sentido de trefilação do material revelando a textura de deformação, porém sem mudanças significativas de suas dimensões; e
- com o reagente utilizado não se pôde observar diferenças na microestrutura do fio antes e após o recozimento.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado de um dos autores.
À FAPESP, processo 06/60849-6, pela bolsa de Pós-Doutoramento de um dos autores.
À FAPESP, processo 00/09730-1 pela infra-estrutura e material.
À FINEP, PRO-INFRA, ao CNPq Universal e a AEB que apóiam este projeto.
Processo CNPq 473612/2006-2

REFERÊNCIAS

- 1 FUNAKUBO, H., *Shape Memory Alloys*, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, 1987.
- 2 BURSTONE, C. J., QIN, B. & MORTON, J. Y.; 1985, "Chinese NiTi wire - A new orthodontic alloy", *American Journal of Orthodontics*, 87, 445-452.
- 3 BUSCH, J. D., PURDY, W. E. & JOHNSON, A. D.; 1992, "Development of a non-explosive device for aerospace applications", *26th Aerospace Mechanisms Symposium*, 1-16.
- 4 DUERIG, T., PELTON, A. AND STÖCKEL D.; 1999, "An overview of nitinol medical applications", *Materials Science Engineering A273*, 149-160.
- 5 DUTTA, R. S., MADANGOPAL, K. GADIYAR, H. S. & BANERJEE, S.; 1993, "Biocompatibility of NiTi shape memory alloy", *British Corrosion Journal*, 28, 217-221.
- 6 HUMBEECK, J. VAN; 1999, "Non-Medical applications of shape memory alloys", *Material Science Engineering A273*, 134-148.
- 7 MELTON, K. & DUERIG, T.; 1990, "Shape memory alloys for connectors and couplings", *Advanced Materials Technology International*, Ed. Greville e Brook, 165-166.
- 8 MIURA, F., MOGI, M., OHURA, Y. & HAMANAKA, H.; 1986, "The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics", *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 90, 1-10.
- 9 OSHIDA, Y. & MIYAZAKI, S.; 1991, "Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys", *Corrosion Engineering*, 40, 1009-1025.
- 10 SUZUKI, Y.; 1990, "Shape memory alloy actuators", *Advanced Materials Technology International*, ed. Greville & Brook, 153-156.
- 11 JACKSON, C. M., WAGNER, H. J. & WASILEWSKI, R. J.; 1972, "55-Nitinol - The alloy with memory: its physical metallurgy, properties, and applications", *NASA-SP 5110*.
- 12 Imagens from website:<http://www.memry.com/productservices/pplications.html>, accessed in September, 12, 2008.

- 13 PELTON, A., DICELLO, J., MIYAZAKI, S., *Optimization of processing and properties of medical-grade Nitinol wire*. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST 2000, ed S. Russel, A. Pelton, 361-374, accessed in September, 12, 2008.
- 14 DIETER, GEORGE E., *Mechanical Metallurgy*, SI Editors MacGraw-Hill, New York, 1988.
- 15 <http://www.memry.com/productsservices/applications.html>, accessed in September, 12, 2008.
- 16 OLIER, P., BARCELO, F., BECHADE, J.L., BRACHET, J.C., LEFEVRE, E. E GUENIN, G.; 1997, "Effects of impurities content (oxygen, carbon, nitrogen) on microstructure and phase transformations temperatures of near equiatomic TiNi shape memory alloys", *Journal de Physique IV, Colloque C5*, vol. 7, November, p. 143-148.
- 17 OTUBO, J., RIGO, O. D., MOURA NETO, C. AND MEI, P. R., 2008, "The influence carbon and oxygen on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy", *Materials Science and Engineering A 481-482, 2008, 639-642*.
- 18 SHUGO, Y., YAMAUCHI, K., MIYAGAWA, R. E HONMA, T.; 1982, Effects Of Carbon On The Ms Temperature And The Mechanical Properties In TiNi alloys, *Bulletin Of Research Institute Of Mineral Dressing And Metallurgy* (Tohoku Univ.), 38, P. 11-20.
- 19 SHUGO, Y., HANADA, S. E HONMA, T.; 1985, Effect of oxygen content on the martensite transformation and determination of defect structure in TiNi alloys, *Bulletin of research institute of mineral dresing and metallurgy (tohoku univ.)*, 41, P. 23-34.