CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA FABRICADAS POR FUSÃO A PLASMA E MOLDAGEM POR INJEÇÃO¹

Antonio Aristófanes da Cruz Gomes² Rômulo Pierre Batista dos Reis³ Niédson José da Silva⁴ Carlos José de Araújo⁵.

Resumo

Neste trabalho, atuadores de ligas com memória de forma (LMF) foram fabricados por um processo de fusão a plasma seguido de moldagem por injeção. Por este processo pequenas quantidades de elementos metálicos são rapidamente fundidas em um cadinho de cobre usando uma tocha de plasma rotativa. Após a fusão, a liga formada pode ser rapidamente injetada em um molde metálico. Para testar a viabilidade deste processo na obtenção de LMF, diversas composições de ligas binárias, ternárias e quaternárias, de base Ni-Ti e Cu-Al, foram estudadas. Foi observado que a realização de cinco fusões é suficiente para obter LMF homogêneas, que foram caracterizadas por microscopia ótica e medidas de microdureza. A transformação martensítica termoelástica que origina os fenômenos de memória de forma foi estudada por resistência elétrica em função da temperatura. Todas as LMF estudadas apresentaram a transformação martensítica reversível, demonstrando a viabilidade de utilização do processo de fusão a plasma com moldagem por injeção para a fabricação de uma grande variedade de LMF. Palavras-chave: Ligas com memória de forma; Fusão a plasma; Ligas Ni-Ti; Materiais inteligentes.

CHARACTERIZATION OF SHAPE MEMORY ALLOYS HAD BEEN MANUFACTURED BY PLASMA MELTING FOLLOWED OF MOLDING FOR INJECTION

Abstract

In this work, actuators of shape memory alloys (SMA) had been manufactured by plasma melting followed of molding for injection. In this process, very small quantities of metallic elements can be quickly melted on a copper crucible by a rotative plasma torch and injected in a metallic mold. To test the viability of this process for attainment the SMA, diverse compositions of binary, ternary and quaternary alloys, of base Ni-Ti and Cu-Al, they had been studied. It was verified that five melts and remelts of the SMA before injection are enough to obtain an homogeneous product. The obtained SMA was characterized by optical microscopy and microhardness measurements. The thermoelastic martensitic transformation at the origin of the shape memory effect (SME) was studied by electrical resistance as a function of Temperature. All studied SMA have presented the thermoelastic transformation demonstrating the viability of the PSPP process to fabricate a great variety of SMA. **Key words:** Shape memory alloy; Plasma melting; Ni-Ti alloys; Smart materials.

¹ Contribuição técnica ao 63° Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1° de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Aluno do Curso da Gradução em Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande , PB, e-mail: antonioaristofanes@yahoo.com.br

³ Aluno do Curso da Gradução em Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande , PB, e-mail: soromulo@hotmail.com

⁴ Aluno do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: niedsonjs@yahoo.com.br

⁵ Engenheiro Mecânico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, email: carlos@dem.ufog.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Ligas com Memória de Forma (LMF) são materiais metálicos que podem responder a mudanças de temperatura produzindo uma deformação macroscópica importante. Estas ligas metálicas especiais são em sua maioria de duas famílias: ligas a base de cobre (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn,....) e ligas a base de Ni-Ti (Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb,....). Tanto a produção em escala industrial como em escala de laboratório destes materiais pode ser realizada utilizando diversos processos, como fusão em forno de indução ao ar ambiente (*Air Induction Melting* - AIM), fusão por indução sob vácuo (*Vacuum Induction Melting* – VIM),^(1,2) fusão a arco com eletrodo consumível e não consumível sob vácuo (*Vacuum consumable and non-consumable Arc Melting* - VAM),⁽³⁾ fusão por feixe de elétrons (*Electron Beam Melting* - EBM),⁽⁴⁾ metalurgia do pó (*Powder Metallurgy* - PM),^(5,6) solidificação rápida (principalmente *Melt-Spinning*)^(7,8) e moagem de alta energia (*Mechanical Alloying* - MA).⁽⁹⁾ Mas, no entanto, atualmente não existem muitas informações sobre a produção de LMF utilizando tecnologia de fusão a plasma.

A fusão a arco com eletrodo não consumível em atmosfera de argônio (*Argon non-consumable electrode Arc Melting* - AAM) é preferida em laboratórios porque é aplicável para vários tipos de ligas.⁽¹⁰⁾ Neste método, os elementos que constituem a liga são colocados em um cadinho de cobre, onde são submetidos à ação de um arco voltaico, gerado por um eletrodo de tungstênio, sob uma atmosfera de argônio. Um botão é obtido realizando-se repetidas fusões, para garantir uma melhor homogeneidade da liga. A técnica de fusão por arco de plasma (*Plasma Arc Melting* - PAM) usa uma descarga de feixe de elétrons, a uma baixa velocidade, a partir de um cátodo de plasma. As vantagens básicas da fusão em forno de plasma são: (a) taxa de fusão sob vácuo, (d) estabilidade de voltagem, (e) baixo custo de instalação do forno, em comparação com VIM e VAM, (f) nenhuma perda de metais, devido à alta pressão, no forno de plasma operado com gás inerte.⁽¹¹⁾ Somado a isso, no processo *skull*, o metal é fundido sobre uma fina camada dele mesmo, o que reduz a possibilidade de contaminação pelo material do berço.

Neste trabalho, é estudada fabricação de LMF binárias, ternárias e quaternárias pelo processo de fusão a plasma. Neste é empregado à técnica Plasma *Skull Push Pull Process* (PSSP), onde o metal é fundido sobre uma fina camada dele mesmo e depois é injetado em um molde cilíndrico de alumínio. Desse modo, essa técnica é uma combinação das técnicas PAM com injeção em molde metálico (*Metal Injection Molding* - MIM). As LMF produzidas, das famílias Ni-Ti e Cu-Al, foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, microdureza e resistência elétrica em função da temperatura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A matéria prima utilizada para a produção das LMF da família Cu-Al foi constituída de metais comercialmente puros (>99,9%). No caso das ligas da família Ni-Ti, foi empregado titânio biomédico ASTM F67-00 (grau 2). Na Tabela 1 estão mostradas a composição química e as características de cada LMF estudada. Uma pequena quantidade (20g a 30g) de cada LMF foi produzida utilizando a técnica *Plasma Skull Push Pull* (PSPP), utilizando o equipamento Discovery All (EDG Equipamentos e Controles, Brasil).

LMF	Composição química (% em peso)	Principais características esperadas
NiTi-1	55Ni-45Ti	LMF Ni-Ti clássica que apresenta a fase R ⁽¹²⁾
NiTi-2	55,16Ni-44,84Ti	LMF Ni-Ti clássica que apresenta a fase R ⁽¹²⁾
NiTi-3	49,4Ni-44,7Ti-5,9Cu	Fase R removida e redução da histerese térmica ⁽¹³⁾
NiTi-4	48Ni-38Ti-14Nb	LMF Ni-Ti com histerese alta ⁽¹⁴⁾
CuAl-1	82,5Cu-13,5AI-4,0Ni	LMF Cu-AI-Ni SMA com TT<100°C ⁽¹⁰⁾
CuAl-2	82,5Cu-13,2Al-4,0Ni-0,3Mn	LMF Cu-Al-Ni com melhor ductilidade ⁽¹⁰⁾
CuAl-3	82,5Cu-13,2Al-4,0Ni-0,3Nb	LMF Cu-AI-Ni com aumento das TT ⁽¹⁵⁾

Tabela 1. Composição química das LMF estudadas.

A Figura 1 mostra a seqüência típica do processo PSPP para uma LMF Ni-Ti. Inicialmente o Ni e o Ti são empilhados sobre um cadinho de cobre (Figura 1a) e submetidos a uma atmosfera protetora de argônio. A fusão dos elementos é executada rapidamente com uma tocha rotativa de plasma gerada por um eletrodo de tungstênio (Figura 1b), originando um pequeno botão (Figura 1c). Para assegurar uma boa homogeneidade da LMF, foi verificada a necessidade de se realizar cinco fusões e refusões. O produto final é obtido quando o botão refundido (Figura 1c) é injetado no molde metálico (Figura 1d e 1e) originando uma pastilha (Figura 1f) ou outra forma final qualquer. As LMF da família Cu-Al foram produzidas utilizando a mesma seqüência da Figura 1.



Figura 1. Seqüência do processo PSPP para fusão e injeção em molde. (a) Empilhamento dos elementos que compõe a liga. (b) Tocha de plasma rotativa. (c) Botão de LMF. (d) Camada de LMF no cadinho, após a injeção. (e) Molde metálico. (f) Pastilha de LMF.

O processo PSPP descrito na Figura 1 é extremamente rápido. A Figura 2 mostra a evolução da temperatura no cadinho de cobre (Figura 1c) durante a fusão de uma amostra de aço inox, com massa de 22 g. Para esta medição foi utilizado um micro-termopar (tipo K, 80µm de diâmetro) instalado no centro da parte inferior do cadinho de cobre, a uma distância de aproximadamente 4 mm da região de fusão. Na Figura 2 pode-se observar que a fusão é finalizada após aproximadamente 15 s.





Amostras da pastilha de LMF (Figura 1f) foram cortadas e preparadas para análise metalográfica usando um microscópio óptico (Olimpus, BX51M) e medidas de microdureza utilizando um microdurômetro (Future-Tech, FM-700). Todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de betatização a 850°C por 900s com resfriamento em água. O surgimento da transformação martensítica termoelástica (TMT) foi verificado através de ensaios de resistência elétrica em função da temperatura utilizando um aparato especialmente construído para este fim.⁽¹⁶⁾ Para algumas LMF com temperaturas de transformação reduzidas (TT < 10°C), a análise térmica para identificar a TMT foi feita usando um calorímetro DSC (Mettler, TA-3000).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser observado na Figura 1(f), o produto final do processo PSPP é uma pastilha de LMF. No entanto, a Figura 3 mostra que a adaptação de alguns componentes de aço, como tubos e pinos, no interior do molde metálico (Figura 3a e 3b) permitem a fabricação de produtos semi-acabados, como barras prismáticas, tubos e cilindros (Figuras 3c, 3d e 3e).



Figura 3. Fabricação de formas semi-acabadas de LMF pela técnica PSPP. (a) Adaptação do molde metálico. (b) LMF injetada. (c) Barra prismática de Cu-Al-Ni. (d) Pequenos cilindros de Ni-Ti. (c) Pequenos tubos de Ni-Ti.

3.1 Ligas do Sistema Ni-Ti

A Figura 4 mostra microestruturas típicas das LMF da família Ni-Ti, cujas composições são mostradas na Tabela 1 (NiTi-1 e NiTi-3). É sabido que LMF a base de Ni-Ti apresentam grãos de difícil visualização através de microscopia óptica.⁽¹⁰⁾ Como esperado, na Figura 4 não há nenhuma indicação de existência de estruturas martensíticas. A microestrutura da Figura 4(a) é semelhante àquela observada por Chang, Wu e Chang.⁽¹⁷⁾



Figura 4. Microestruturas de algumas LMF do sistema Ni-Ti. (a) NiTi-1 e (b) NiTi-3.

Comparando as Figuras 4(a) e 4(b), verifica-se que a adição de Cu em substituição ao Ni modifica a morfologia da LMF Ni-Ti binária. Por outro lado, foi observado que a morfologia das ligas 48Ni-38Ti-14Nb (NiTi-4) e Ni-Ti binário (NiTi-2), é semelhante a da liga 55Ni-45Ti (NiTi-1, Figura 4a). Estas microestruturas apresentam os valores de dureza resumidos na Tabela 2.

LMF	Microdureza - Amostras temperadas (HV)
NiTi-1	229,3 ± 12,8
NiTi-2	
NiTi-3	208,4 ± 16,0
NiTi-4	260,5 ± 27,8

Tabela 2. Microdureza Vickers (HV) valores para LMF da família Ni-Ti.

A Figura 5 mostra o comportamento da transformação das LMF binárias Ni-Ti (NiTi-1 e NiTi-2), verificado pelo ensaio de resistência elétrica em função da temperatura (R x T).



Figura 5. Transformação reversível verificada por medidas de R x T. (a) NiTi-1 e (b) NiTi-2.

Para estas ligas binárias foi observado que a transformação acontece em duas etapas, de uma austenita cúbica (B2) para uma fase romboédrica intermediária (R) e então para a fase martensítica monoclínica (B19'). O aparecimento da fase R origina um pico importante durante o resfriamento, observado no comportamento R x T. Conforme pode ser verificado na literatura,^(10,12) a transformação reversa B19'-R-B2 durante o aquecimento não é visível no comportamento R x T. A Figura 5 também demonstra que um aumento de Ni, da ordem de 0,15% em peso, reduz as temperaturas de transformação em aproximadamente 20°C. De acordo com Wu,⁽³⁾ para ligas com teores de Ni maiores do que 55% em peso, uma variação percentual na concentração do Ni ou Ti, resultará em uma mudança de 100°C nas temperaturas de transformação. Esta sensibilidade extrema requer uma prática cuidadosa de fundição, exigindo um controle adequado da quantidade de Ni em relação ao Ti, para obter certo controle sobre as temperaturas de transformação. Os resultados apresentados na Figura 5 confirmam que o processo de PSPP pode prover este tipo de performance.

Algumas composições de LMF ternárias da família Ni-Ti, tais como Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb, apresentam uma transformação simples em uma única etapa, de austenita (B2) para martensita (B19'). A Figura 6 mostra os resultados de R x T e DSC para as LMF ternárias Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb (NiTi-3 e NiTi-4) produzidas pelo processo PSPP.



Figura 6. Comportamento da transformação das LMF Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb. (a) Característica R x T da amostra NiTi-3 e (b) DSC da amostra NiTi-4.

A adição de pequenas quantidades de Cu (< 7,5%) em substituição ao Ni elimina a fase R, originando assim uma curva clássica, correspondente à transformação simples B2 - B19',⁽¹³⁾ como mostrado na Figura 6(a). Em geral, a liga ternária Ni-Ti-Nb também apresentam uma transformação simples B2 - B19', caracterizada por uma larga histerese térmica.⁽¹⁴⁾ A curva de DSC da Figura 6(b) mostrou que a histerese térmica da liga Ni-Ti-Nb produzida pela técnica PSPP, foi da ordem de 50°C. A Tabela 3 mostra todas as temperaturas de transformação obtidas diretamente das Figuras 5 e 6.

Temperaturas de Transformação (°C)					
LMF	M _f	Ms	Rs	As	A_{f}
NiTi-1	18,6	29,2	35,2	-	52,6
NiTi-2	-6,1	7,6	16,6	-	25,7
NiTi-3	-6,9	14,8	-	11,2	39,2
NiTi-4	-48,0	-23,1	-	-7,2	23,6

Tobolo 2	Tomporaturaa	de transformes	ña nara aa	amaatraa d		família NI; Ti
i abela s.	remperaturas		au para as	aniostias u	נפ בוער עם	

3.2 Ligas do Sistema Cu-Al

A Figura 7 mostra todas as microestruturas martensíticas e as correspondentes curvas de R x T das LMF do sistema Cu-Al definidas na Tabela 1. Contrariamente as LMF do sistema Ni-Ti, é possível identificar grãos grandes com plaquetas de martensita (Figuras 7a, 7c e 7e) comumente observados em ligas do sistema Cu-Al⁽¹⁸⁾. Observa-se também uma transformação simples que ocorre em uma única etapa (Figuras 7b, 7d e 7f), caracterizada por uma histerese térmica estreita (10°C a 15 °C). A Figura 7(b) mostra que a temperatura M_S para a liga Cu-13,5Al-4,0Ni (CuAl-1) é da ordem de 83°C. De acordo com Recarte et al.,⁽¹⁹⁾ temperaturas M_S entre 30°C e 120°C são medidas nas LMF Cu-Al-Ni, com 4% em peso de Ni e Al em uma fixa de 13.0% a 13.8% (% em peso). Como demonstrado na Figura 7(d), a adição de 0.3% em peso de Mn em substituição ao AI na liga ternária Cu-Al-Ni mantém praticamente inalterada a transformação. A Figura 7(f) mostra que a mesma adição de 0,3% em peso, mas agora de Nb em substituição ao Al aumentam as temperaturas de transformação em cerca de 50°C. As LMF ternárias Cu-Al-Nb são caracterizadas por temperaturas de transformação superiores a 200°C.⁽¹⁵⁾



Figura 7. Microestruturas e comportamentos da transformação das LMF do sistema Cu-Al. (a,b) CuAl-1. (c,d) CuAl-2. (e,f) CuAl-3.

A ductilidade da liga Cu-Al-Ni diminui significativamente com o aumento de pequenas quantidades de Al. Porém, a substituição de Al por Mn melhora substancialmente a ductilidade, sem levar à modificações importantes nas temperaturas de transformação.⁽¹⁰⁾ A Tabela 4 resume a dureza de cada LMF Cu-Al estudada. Esta tabela confirma que a microestrutura martensítica da LMF Cu-Al-Ni-Mn (CuAl-2) apresenta uma dureza menor. Também é verificado que a microestrutura das LMF do sistema Cu-Al, com estruturas brutas de fusão, são parcialmente martensíticas, apresentando valores de dureza mais elevados do que

as amostras que sofreram tratamento térmico de têmpera e, portanto são completamente martensíticas.

LMF	Microdureza Amostras sem tratamento (HV)	Microdureza Amostras temperadas (HV)
CuAl-1	308,1 ± 20,4	236,1 ±12,3
CuAl-2	335,2 ± 17,5	209,7 ± 19,5
CuAI-3	304,7 ± 12,4	241,9 ± 13,2

Tabela 4. Microdureza Vickers (HV) valores para LMF da família Cu-Al.

5 CONCLUSÕES

Foi demonstrado que diversos tipos de ligas com memória de forma (LMF) podem ser fabricados pela técnica Plasma *Skull Push Pull* (PSPP). Trabalhando-se no projeto de novos moldes para a utilização durante o processo PSPP, é possível obter diferentes tipos de produtos semi-acabados, como por exemplo, pastilhas, tubos, barras cilíndricas, entre outras. A ocorrência da transformação martensítica termoelástica, que origina os fenômenos de memória de forma em LMF dos sistemas Ni-Ti e Cu-Al, foi estudada e demonstrada pela caracterização da resistência elétrica em função da temperatura. O estudo da liga Ni-Ti binária com uma diferença de 0,15% (em peso) na quantidade de Ni, bem como a modificação desta liga, pela adição de Cu e Nb, confirmaram a capacidade do método PSPP de manter a composição química nominal programada para a LMF, bem como a qualidade do produto final, com temperaturas de transformação no intervalo desejado. O processo PSPP também se mostrou efetivo para a produção de LMF de base Cu-Al, ficando evidente a influência da adição de pequenas quantidades de Mn e Nb em substituição ao Al nas ligas ternárias Cu-Al-Ni.

REFERÊNCIAS

- 1 1 Zhang, Z., Frenzel, J., Neuking, K., Eggeler, G., On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys, Acta Materialia, Vol. 53, pp. 3971–3985, 2005.
- 2 Rigo, O. D., Otubo, J., Moura Neto, C., Mei, P. R., NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 162–163, pp. 116–120, 2005.
- 3 Wu, M. H., Fabrication of Nitinol Materials and Components, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Kunming, China, pp.285-292, 2001.
- 4 Otubo, J., Rigo, O. D., Moura Neto, C., Kaufman, M. J., Mei, P. R., Low carbon content NiTi shape memory alloy produced by electron beam melting, Materials Research, Vol. 7, No. 2, pp. 263-267, 2004.
- 5 Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H. P., Stover, D., Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, Materials Science and Engineering A, Vol. 337, pp. 254 – 263, 2002.
- 6 Shaw, J. A., Gremillet, A., Grummon, D. S., The manufacture of NiTi foams, Proceedings of 2002 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, LA, USA, pp. 1 – 10, 2002.
- 7 Lin, K. N., Wu, S. K., Martensitic transformation of grain-size mixed Ti51Ni49 melt-spun ribbons, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 424, pp. 171–175, 2006.

- 8 Kim, 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 alloys, Materials Science and Engineering A, Vol. 438–440, pp. 545–548, 2006.
- 9 Li, Z., Pan, Z.Y., Tang, N., Jiang, Y.B., Liu, N., Fang, M., Zheng, F., Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy, Materials Science and Engineering A, Vol. 417, pp. 225–229, 2006.
- 10 Otsuka, K., Wayman, C.M., Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 284p, 1998.
- 11 Bhat, G. K., New developments in plasma arc melting, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 9, No 6, pp. 1344 1350, 1972.
- 12 Otsuka, K., Ren, X., Physical metallurgy of Ti –Ni-based shape memory alloys, Progress in Materials Science, Vol. 50, pp. 511-678, 2005.
- 13 Nam, T. H., Saburi, T., Shimizu, K., Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys, Materials Transactions JIM, Vol. 31, no 11, pp. 959 967, 1990.
- 14 Zhao, X., Yan, X., Yang, Y., Xu, H., Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%), Materials Science and Engineering A, Vol. 438–440, pp. 575–578, 2006.
- 15 Lelatko, J. and Morawiec, H., The effect of Ni, Co and Cr on the primary particle structure in Cu–Al–Nb–X shape memory alloys, Materials Chemistry and Physics, Vol. 81, pp. 472–475, 2003.
- 16 Reis, R. P. B., de Araújo, C. J., Silva, L. A. R., Queiroga, S. L. M., Desenvolvimento de um sistema de medição da variação de resistência elétrica em função da temperatura: aplicação a caracterização de ligas com memória de forma, Anais do IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM 2006), Recife – PE, Brazil, pp. 1 – 10, 2006.
- 17 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, Vol.52, pp. 1341–1346, 2005.
- 18 Lin, Z.C., Yu, W., Zee, R.H., Chin, B.A., CuAIPd alloys for sensor and actuator applications, Intermetallics, Vol. 8, pp. 605 611, 2000.
- 19 Recarte, V., Perez-Saez, R.B., Bocanegra, E.H., Nó, M.L., San Juan, J., Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys, Materials Science Engineering A, Vol. 273-275, pp. 380-384, 1999.