



EFEITO DA REFUSÃO POR EBM NA DISTRIBUIÇÃO DO CARBONO E DO OXIGÊNIO NAS LIGAS DE NiTi COM EMF¹

Osmar de Sousa Santos²
Odair Doná Rigo³
Jorge Otubo⁴

Resumo

Ligas de NiTi com Efeito de Memória de Forma (EMF) são passíveis de contaminação por carbono e oxigênio no processo de fusão. O teor destas impurezas apresentado pela liga de NiTi pode ser oriundo da matéria prima ou mesmo do processo ao qual a liga foi fundida. Associadas a formação de precipitados TiC e Ti₄Ni₂O, as impurezas da liga NiTi influenciam nas temperaturas de Transformação Martensítica (TM), ou seja, alterando as propriedades de EMF da liga. Neste trabalho aspectos relacionados a influência das impurezas, carbono e oxigênio, no processo de fusão por *Vacuum Induction Melting* (VIM) e *Electron Beam Melting* (EBM) e refusão por EBM são analisados utilizando ensaios metalográficos e termodinâmicos no intuito de se entender melhor a influencia destas impurezas no EMF da liga de NiTi.

Palavras-chave: Efeito de memória de forma; Ligas NiTi; Transformação martensítica; Fusão.

EFFECT OF ELECTRON BEAM REMELTING ON DISPERSION OF CARBON AND OXYGEN IN NiTi ALLOYS WITH SME

Abstract

The level of impurities, carbon and oxygen, of the NiTi alloy is usually inherent to the melting process or initial raw material. Associated with the formation of precipitates, TiC and Ti₄Ni₂O, the impurities in the NiTi alloy influence the temperatures of martensitic transformation (MT), i.e, changing the properties of shape memory effect (SME) in the alloy. In this paper aspects of the influence of impurities, carbon and oxygen, in the process of melting by Vacuum Induction Melting (VIM) and Electron Beam Melting (EBM) and remelting by EBM is analyzed by using differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and metalografic analysis in order to better understand the influence of those impurities in the SME of the NiTi alloy.

Key words: Shape memory effect; NiTi alloys; Martensitic transformation; Fusion.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre em Física Aplicada, Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.

³ Engenheiro de Materiais, Centro Tecnológico da Marinha - CTMSP.

⁴ Doutor em Engenharia Mecânica, Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.



1 INTRODUÇÃO

De caráter estratégico, as ligas de NiTi representam uma importante classe de Ligas com Memória de Forma (LMF), exibindo além do Efeito de Memória de Forma (EMF), o Efeito Pseudoelástico (EP) e uma alta capacidade de amortecimento. Propriedades como, alta resistência a fadiga e a deformação, fazem desta liga uma liga ideal para várias aplicações.^(1,2)

O grupo já domina a produção da liga NiTi, sendo pioneiro mundial na produção em escala piloto da liga pelo processo EBM (*Electron Beam Melting*).⁽³⁾ Técnicas como fusão da liga por VIM (*Vacuum Induction Melting*) e por Forno a Arco (FA) também são dominadas pelo grupo.

A escolha do processo de fabricação da liga de NiTi é muito importante, pois a liga apresentará distintas relações de contaminação, carbono e oxigênio, de acordo com o processo escolhido. Para o processo de fusão por VIM, normalmente, tem-se uma contaminação maior de carbono devido ao cadinho onde ocorre a fusão ser de grafite, o que não ocorre para o processo de fusão por EBM, pois o cadinho onde ocorre a fusão é de cobre, refrigerado a água. Logo, a contaminação por oxigênio e carbono no processo EBM estão relacionadas ao teor destes materiais encontrados na matéria prima. Ligas ricas em carbono retiram titânio da matriz, formando precipitados de TiC (carbeto de titânio) e as que são ricas em oxigênio formam precipitados Ti_4Ni_2O , retirando titânio na proporção 2:1 em relação ao níquel.

Trabalhos anteriormente realizados pelo grupo mostraram a influência da contaminação, carbono e oxigênio, na liga para com o EMF, portanto a presença dos precipitados TiC e Ti_4Ni_2O reagem com os elementos da liga NiTi, alterando a relação titânio/níquel na matriz, uma vez que estas impurezas retiram uma maior quantidade de titânio da matriz equiatômica de NiTi fazendo com que a quantidade de níquel na matriz eleve-se. Para valores de níquel abaixo da composição equiatômica, a curva do pico de temperatura da transformação martensítica é praticamente constante, sendo decrescente para valores acima da composição equiatômica.^(4,5)

Visto a importância dos elementos carbono e oxigênio na matriz NiTi, procurou-se analisar pequenas amostras de NiTi contendo diferentes quantidades de contaminação por carbono e oxigênio e suas respectivas refusões com o objetivo de se estudar a influência da refusão no EMF da liga.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo processo de EBM e VIM, após a fusão a amostra EB03 (fundida por EBM) e as amostras VIM16 e VIM40 (fundidas por VIM) foram refundidas por EBM.

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 realizada em um microscópio óptico Carl Zeiss, modelo CH 481 e em um estereomicroscópio Olympus, modelo SZ61, sendo preparadas como segue: corte com disco de diamante, embutimento em baquelite a 170°C, lixamento com lixa de grana 320, 600, 1200 na velocidade de 300 rpm em uma politriz automática Allied, modelo Metrep3. Posteriormente, as amostras foram polidas na mesma politriz, com pasta de diamante de 6 μm e 1/4 μm . Após o processo de lixamento e polimento das amostras, estas foram atacadas com uma solução de

94 ml H₂O + 5 ml HNO₃ + 1 ml HF por um período de 100 segundos e outra solução contendo 30ml CH₃COOH + 5ml HNO₃ + 2ml HF no intuito de se revelar a microestrutura e o contorno de grão no processo de solidificação do material, respectivamente.

As temperaturas de Transformação Martensíticas (TM) foram analisadas através de medidas de fluxo térmico via DSC no equipamento da empresa Netzsch, modelo STA 404C DSC. Para as medidas de dureza do material, utilizou-se o durômetro, Wilson (Rockwell Hardness Tester), modelo 3JR.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Tabelas 1, estão os valores encontrados para a composição química global da liga e os valores corrigidos para o níquel devido a retirada de titânio da matriz pelos precipitados. Na tabela 2, estão as temperaturas de transformação martensítica para os lingotes fundidos por EBM e VIM.

Tabela 1. Composição química dos lingotes

Lingote	Ni Global		Ni _{C+O} Corrigido (%at.)	Ti Global (%at)	C (%p)	O (%p)
	(% peso)	(% at.)				
EB03	55,10	49,50	50,14	50,5	0,007	0,1050
VIM06	55,31	49,81	50,92	50,19	0,188	0,0360
VIM40	54,70	49,42	50,25	50,58	0,066	0,1113

Tabela 2. Temperaturas de transformação martensítica

Amostra	M _i (°C)	M _p (°C)	M _f (°C)	A _i (°C)	A _p (°C)	A _f (°C)
EB03	70,3	62,5	53,5	84,5	97,2	102,2
VIM06	-9,5	-18,0	-27,5	-5,6	4,1	12,9
VIM40	62,5	51,2	38,0	65,3	81,9	91,0

Pela análise dos picos de transformação martensítica da liga EB03 e VIM40, conclui-se que os materiais estão na fase martensítica em temperatura ambiente. Onde, M_i (temperatura de início da transformação martensítica direta), M_p (temperatura de pico da TM direta) e M_f (temperatura final da TM direta) estão acima 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 acima da temperatura ambiente.

Dados sobre a composição química, titânio/níquel (ver tabela 1), da amostra VIM06 revelam que esta deveria estar no estado martensítico em temperatura ambiente, porém devido ao alto teor de carbono encontrado na liga, esta se encontra no estado superelástico em temperatura ambiente, onde as temperaturas diretas e reversas de transformação martensítica encontram-se abaixo da temperatura ambiente (Tabela 2).

No intuito de se solubilizar o carbono e o oxigênio na matriz, fazendo que estes formassem uma solução sólida supersaturada na matriz, as amostras EB03, VIM06 e VIM40 foram refundidas por EBM, tendo como produto as amostras EB03 rEBM, VIM06 rEBM e VIM40 rEBM.

As curvas de fluxo térmico via DSC das amostras EB03 rEBM e VIM06 rEBM poder ser vistas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

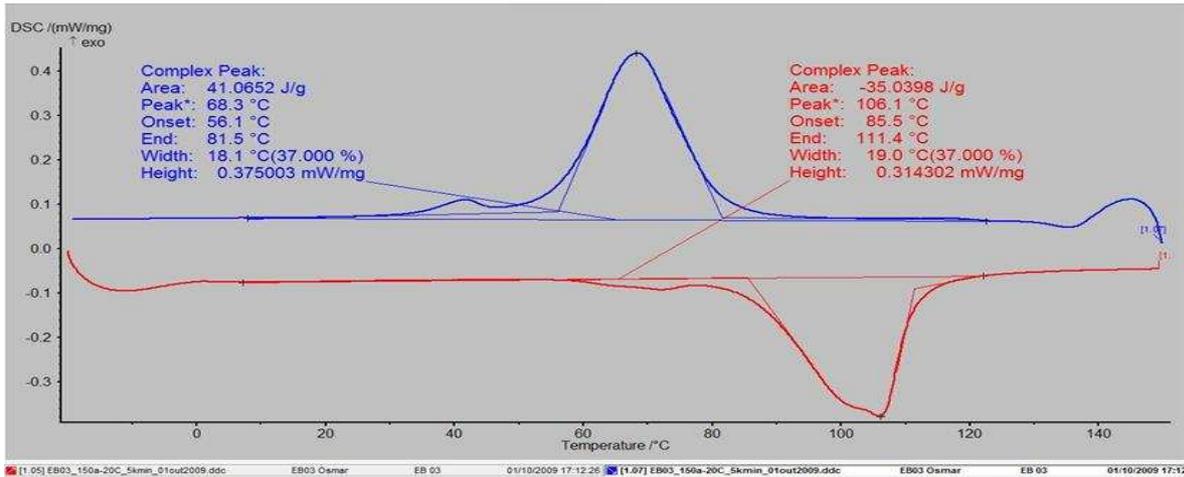


Figura 1. Curva de fluxo térmico via DSC do EB03 rEBM. Ti-49,50%at.Ni, 0,007%p C e 0,105%p O.

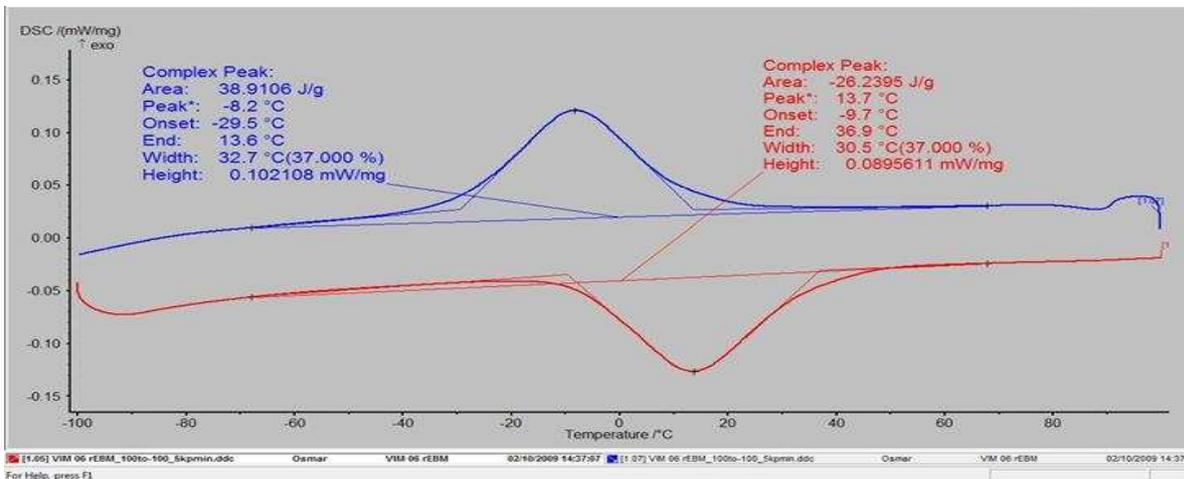


Figura 2. Curva de fluxo térmico via DSC do VIM06 rEBM. Ti-49,82%at.Ni, 0,188%p C e 0,036%p O.

As temperaturas de transformação martensítica para as amostras refundidas podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas de transformação martensítica para as amostras refundidas

Amostra	M _i (°C)	M _p (°C)	M _f (°C)	A _i (°C)	A _p (°C)	A _f (°C)
EB03 rEBM	56,1	68,3	81,5	85,5	106,1	111,4
VIM06 rEBM	-29,5	-8,2	13,6	-9,7	13,7	36,9
VIM40 rEBM	*	*	*	*	*	*

* Amostra não ensaiada.

Comparando-se os dados das Tabela 2 e 3, nota-se que em ambas as amostras, EB03 rEBM e VIM06 rEBM, as temperaturas de transformação martensítica obtiveram valores maiores de temperatura de TM (direta e reversa), se comparadas com os valores obtidos das amostras EB03 e VIM06. Valores maiores na temperatura de TM (direta e reversa) indicam que a refusão contribuiu para o processo de estabilização da fase de baixa temperatura das amostras.

Os ensaios metalográficos apresentados nas figuras que se seguem, ajudam a entender melhor o processo de formação do grão e a distribuição dos precipitados no processo de refusão da amostras.

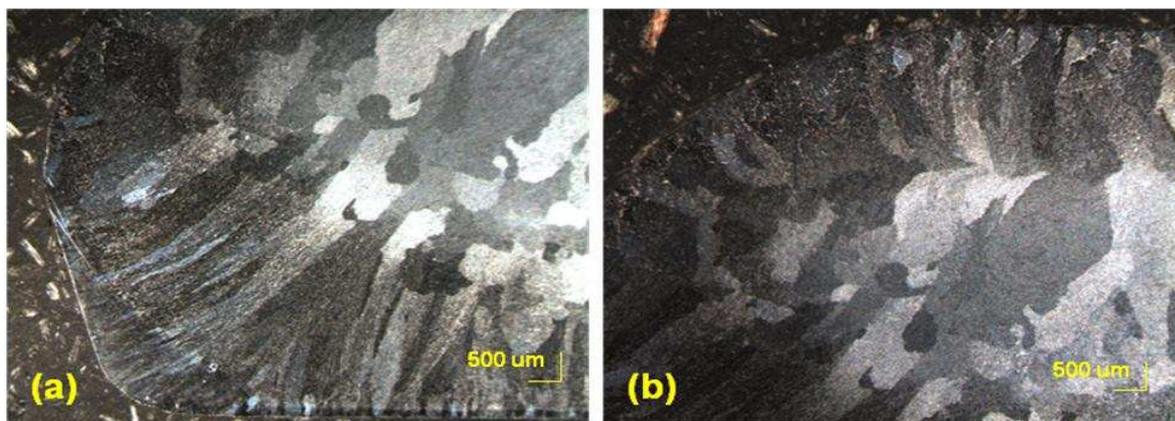


Figura 3. EB03 rEBM atacada quimicamente com solução de 94ml H₂O + 5ml HNO₃ + 1ml HF, por um período de 100 segundos. (a) Base da amostra. (b) Topo da amostra.

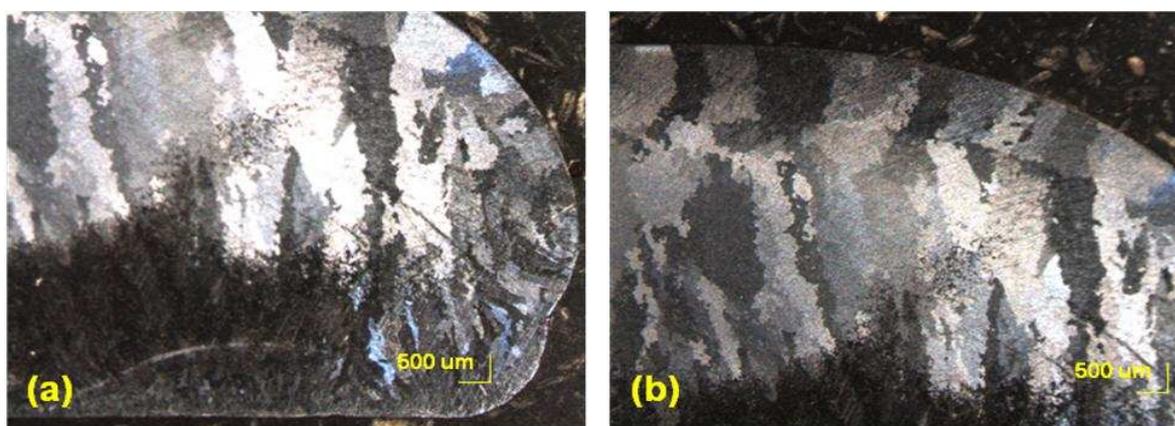


Figura 4. Amostra VIM 06 rEBM atacada quimicamente com solução de 94ml H₂O + 5ml HNO₃ + 1ml HF, por um período de 100 segundos. (a) Base da amostra. (b) Topo da amostra.

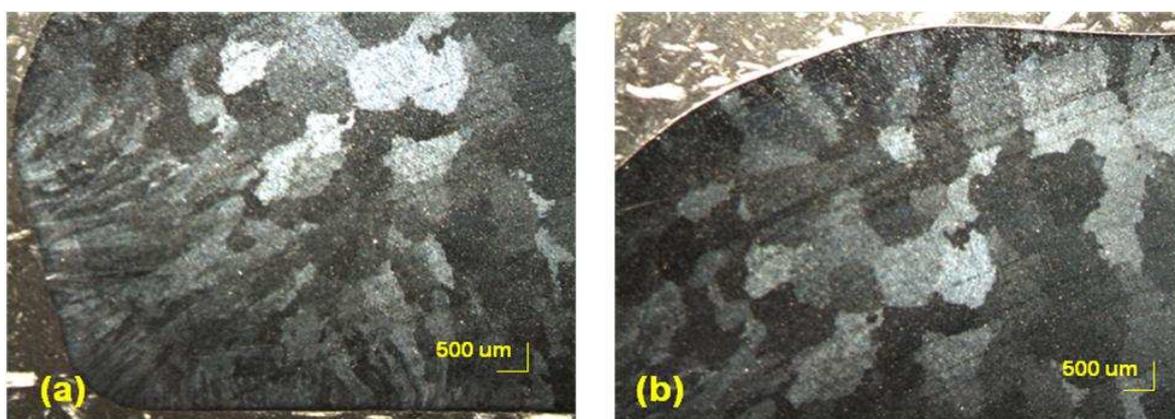


Figura 5. Amostra VIM 40 rEBM atacada quimicamente com solução de 94ml H₂O + 5ml HNO₃ + 1ml HF, por um período de 100 segundos. (a) Base da amostra. (b) Topo da amostra.

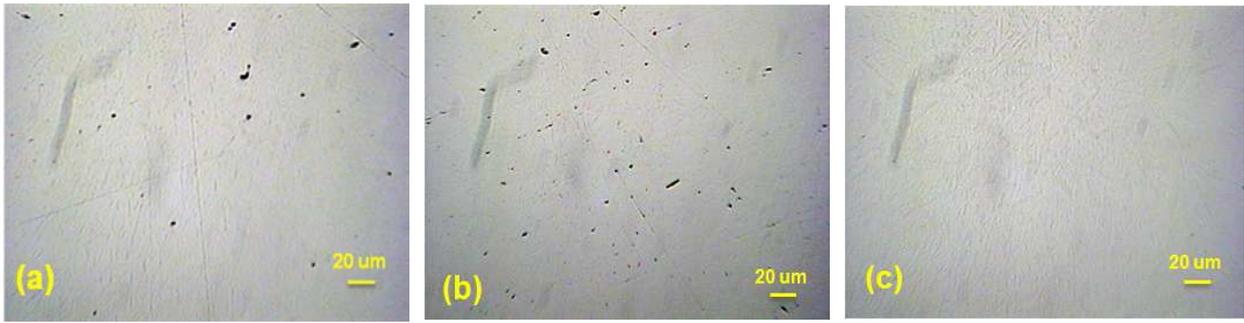


Figura 6. Micrografia da amostra EBM03 rEBM. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 200X.

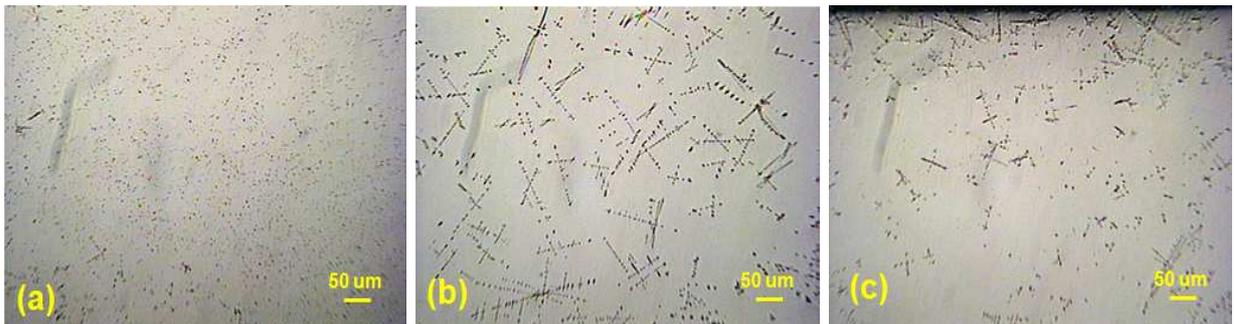


Figura 7. Micrografia da amostra VIM06 rEBM. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 100X.

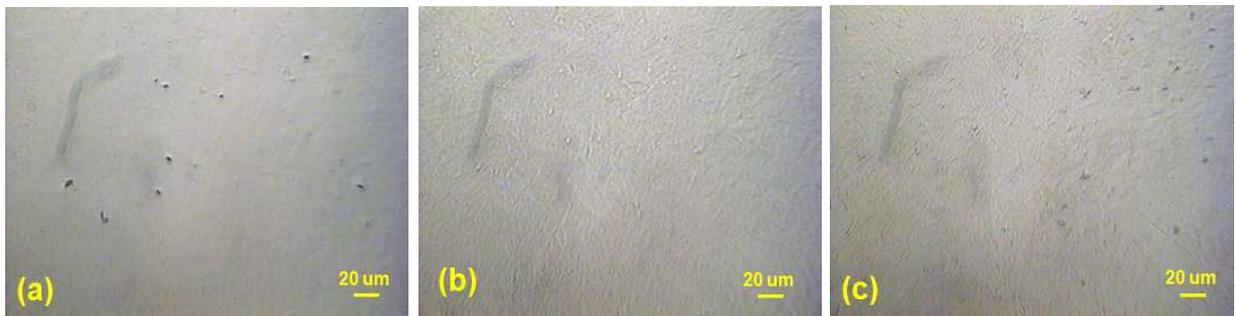


Figura 8. Micrografia da amostra VIM40 rEBM. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 200X.

Nota-se pelas Figuras 3, 4 e 5 a formação das zonas coquilhada, colunar e equiaxial, sendo relacionadas ao processo de solidificação na refusão por EBM, onde a base da amostra é a região em contato com o cadinho de cobre refrigerado a água e o topo da amostra é a região onde há a colisão com o feixe de elétrons. Nas Figuras 6, 7 e 8 observa-se a distribuição dos precipitados nas amostras, sendo a Figura 7 mais representativa, pois nela pode-se observar perfeitamente a influência da taxa de resfriamento do material no processo de precipitação do TiC. Medidas de dureza das amostras realizadas na base (contato com o cadinho refrigerado) no meio e no topo das amostras podem ser vistas na Figura 9. A variação da dureza nas zonas coquilhada, colunar e equiaxial, em todas as amostras, apresentou um comportamento semelhante, onde o ponto de maior dureza encontra-se na região central da amostra (meio), ou seja, zona equiaxial.

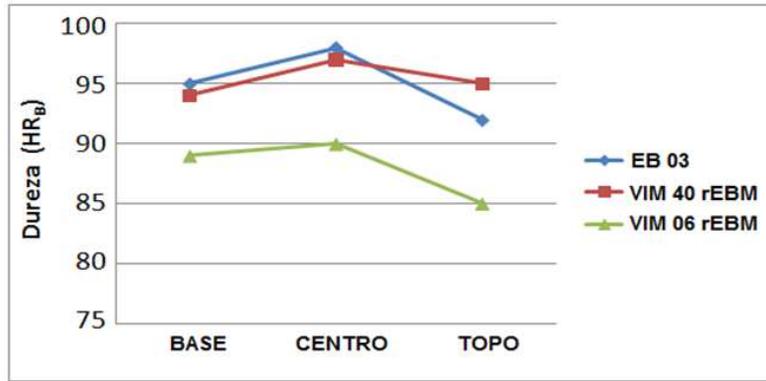


Figura 9. Dureza das amostras EB03 rEBM, VIM06 rEBM e VIM40 rEBM.

As amostras EB03 rEBM, VIM06 rEBM e VIM40 rEBM revelaram a estrutura martensítica ao serem atacadas quimicamente com uma solução de 30 ml CH_3COOH + 5ml HNO_3 + 2ml HF, por um período de 30 segundos (Figuras 10, 11 e 12).

Tais estruturas estão de acordo com os resultados obtidos para as temperaturas de TM apresentados na Tabela 3, onde as amostras em temperatura ambiente encontram-se na fase martensítica, senão com uma parcela na fase martensítica, como é o caso da amostra VIM06 rEBM.

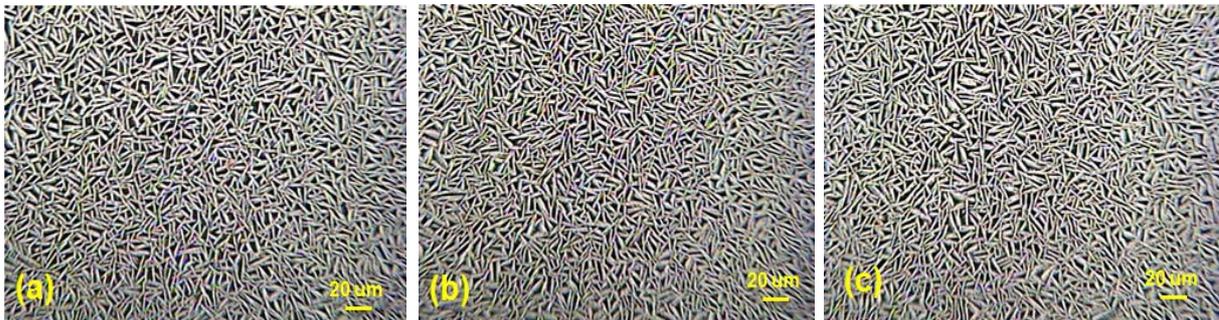


Figura 10. Micrografia da amostra EBM03 rEBM atacada quimicamente com solução de 30 ml CH_3COOH + 5ml HNO_3 + 2ml HF, por um período de 30 segundos. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 200X.

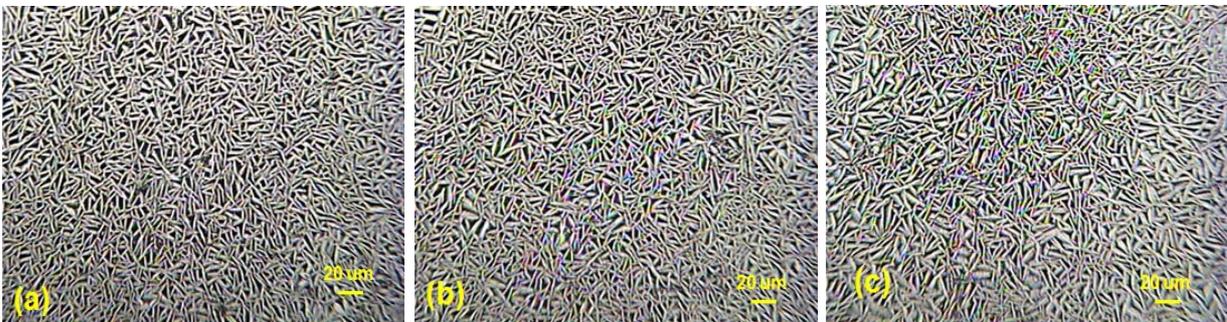


Figura 11. Micrografia da amostra VIM06 rEBM atacada quimicamente com solução de 30 ml CH_3COOH + 5ml HNO_3 + 2ml HF, por um período de 30 segundos. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 200X.

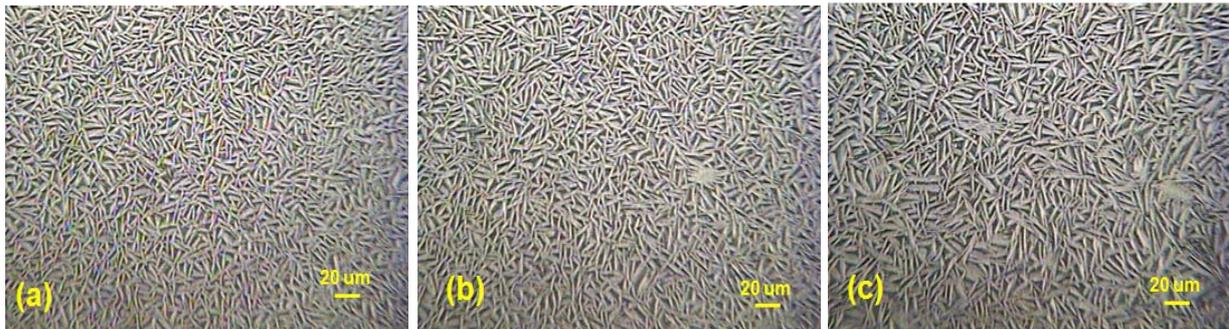


Figura 12. Micrografia da amostra VIM06 rEBM atacada quimicamente com solução de 30 ml CH_3COOH + 5ml HNO_3 + 2ml HF, por um período de 30 segundos. (a) Base, (b) meio e (c) topo. Aumento de 200X.

4 CONCLUSÃO

Com este trabalho pode-se concluir que:

- A refrigeração da base do cadinho influenciou no processo de solidificação, deixando na base da amostra impurezas supersaturadas. Portanto, o processo de refusão acabou por redistribuir a contaminação, carbono e oxigênio, no material;
- Notou-se uma diferença nos picos de transformação martensítica dos materiais antes e após a refusão, tornando a fase de baixa temperatura 8°C (média) mais estável após a refusão;
- A zona equiaxial, das amostras, foi a que apresentou o maior valor de dureza, onde a curva de dureza em relação a zona ensaiada apresentou variação similar entre as três amostras ensaiadas;
- Com os reagentes utilizados pôde-se observar a estrutura martensítica e os contornos de grão após a refusão das amostras.
- A relação níquel/titânio na matriz é um fator decisivo para o EMF da liga, onde este por sua vez está relacionado diretamente com a formação dos precipitados TiC e $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado do autor.

À FAPESP, processo 00/09730-1 pela infra-estrutura e material.

Ao CNPq Universal, processo 473612/2006-2

À FINEP, PRO-INFRA, e a AEB que apóiam este projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, O. S., KABAYAMA, L. K., RIGO, O. D., OTUBO, J. Influência da Trefilação e do Recozimento no Efeito de Memória de Forma das Ligas de NiTi. Anais do 64° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.- [CDROM]. /Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração --São Paulo, 2009.
- 2 WU, S. K., LIN, Y. C., YEN, Y. C. A Study on the Wire Drawing of NiTi Shape Memory Alloys. *Material Science and Engineering A*, v.215, 1996, 113-119.



- 3 RIGO, O; OTUBO, J. ; MOURA NETO, C; MEI, P. R. Low Carbon Content NiTi Shape Memory Alloy Produced by Electron Beam Melting. *Materials Research*, V. 7, No. 2, p. 263 – 267, 2004.
- 4 OTUBO, J., RIGO, O. D., COELHO, C. C., 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.
- 5 OTUBO, J., RIGO, O. D., MOURA NETO, C. and MEI, P. R., 2006. The effects of VIM and EBM processing techniques on the purity of NiTi SMA, *Materials Science and Engineering A*, 430-440, 2006, 679-672.