

INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO E AQUECIMENTO NA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM LIGA DE NiTi*

Vinícius Cunha de Souza¹
Andersan dos Santos Paula²
Patrícia Freitas Rodrigues³
Shimeni Baptista Ribeiro⁴
Saulo Brinco Diniz⁵
Guilherme Nagatoshi Asakawa⁶
Francisco Manuel Braz Fernandes⁷

Resumo

Dispositivos atuadores com componentes de ligas de NiTi podem ter seu desempenho modificado quando submetidos a distintas taxas de aquecimento e/ou resfriamento resulte numa transformação de fase. Por outro lado, por norma, as temperaturas de transformação de fase (início, pico e fim) devem ser estabelecidas a partir de taxas fixas de 10°C/min (tanto no aquecimento como no resfriamento) através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), sem levar em conta a dinâmica do material durante a transformação em aplicações reais. O presente trabalho procura observar a transformação de fase do material avaliando a capacidade de resposta do mesmo, quando submetido a ciclos em um DSC sob diversas taxas de resfriamento e aquecimento, entre 1 e 10°C/min em uma liga de NiTi rica em Ti, com formação de fase R durante o resfriamento e/ou aquecimento. Os resultados de DSC foram submetidos a um tratamento de dados com o intuito de melhor determinar as temperaturas de transformação de fase associadas as frações transformadas. Pode-se verificar que valores de taxas de resfriamento e de aquecimento superiores a 7°C/min permitem que ocorra uma tendência para um incremento do intervalo entre as temperaturas de início e fim das transformações direta e reversa.

Palavras-chave: Liga de NiTi; Efeito de Memória de Forma; Transformação martensítica termoelástica; DSC.

INFLUENCE OF COOLING AND HEATING RATE ON THE MARTENSITIC TRANSFORMATION IN NiTi ALLOY

Abstract

Actuators devices with NiTi alloy components can have modified their performance in function of heating or cooling rates when subjected to distinct heating and/or cooling rates that results in a phase transformation. Moreover, has standardized that the phase transformation temperatures (start, peak and finish) should be established from fixed rate of 10°C / min (in both on heating and cooling) that through of Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique, without taking into account the material dynamic during the transformations in real applications that involve actuators devices. The present work seeks to observe the material phase transformation evaluating its response capacity, when submitted to thermal cycles in a Differential Scanning Calorimeter (DSC) under several rates of cooling and heating, among 1 and 10°C/min, in Ti-rich Ni-Ti alloy with R-phase transformation on cooling and/or heating. The DSC results were submitted to data processing in order to determine the phase transformation temperatures associated to transformed fractions. It was observed that with cooling and heating higher than 7°C/min there is a tendency to an increasing on interval between start, finish transformation temperatures of the direct, and reverse transformations

Keywords: NiTi alloys; Shape Memory Effect; Thermoelastic martensitic transformation; DSC.

¹ Eng. Metalurgista da UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

² Eng. Metalurgista, D.Sc. em Ciência dos Materiais, Professora Adjunta, SE-4/IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; e orientadora credenciada do PPGEM/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Química Industrial, M.Sc. em Eng. Metalúrgica, Doutoranda em Ciência dos Materiais no CENIMAT/i3N, FCT/UNL, Caparica, Portugal.

⁴ Eng. Metalurgista, D.Sc. em Eng. Metalúrgica, Professora, UniFOA, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁵ Eng. Metalurgista, M.Sc. em Eng. Metalúrgica, Doutorando em Ciência dos Materiais, SE-4/IME; e Técnico de Educação - Soldagem, CTS-Solda, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁶ Graduando em Engenharia de Materiais na SE-4/IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁷ Eng. Mecânico, D.Sc., Professor Associado no CENIMAT/i3N, FCT/UNL, Caparica, Portugal.

1 INTRODUÇÃO

As ligas a base do intermetálico NiTi apresentam para a faixa de composição próxima a equiatômica uma transformação martensítica que pode ser descrita como uma transformação do tipo militar. Nestes materiais, ao se atingir uma dada temperatura de início de transformação ocorre um movimento coordenado de um grande número de átomos de maneira simultânea causando uma mudança da estrutura cristalina existente a qual gera uma nova fase no material sem alteração da composição, fase conhecida como martensita. Por se tratar de um movimento ordenado e cooperativo de átomos é uma transformação que ocorre sem difusão atômica o que gera a necessidade de um sobre resfriamento mínimo ao material para que a transformação ocorra. Além disso, é possível observar um forte paralelo entre as posições atômicas da fase transformada (produto) com a fase mãe. No caso específico das ligas de NiTi esta transformação se dá de maneira a causar pouca distorção ao redor da fase transformada, o que leva a um incremento muito pequeno na densidade de defeitos no material transformado. Permitindo assim que ocorra uma transformação reversa, ou seja, a fase martensítica reverte-se a fase mãe. Assim, de maneira análoga a transformação direta faz com que os átomos retornem a suas posições anteriores a transformação mantendo-se os vizinhos, na prática o material retorna a sua forma original do ponto de vista atômico ao macroscópico. A transformação que ocorre com a possibilidade de transformação reversa é denominada transformação martensítica termoelástica [1].

As principais aplicações encontradas para esta liga advêm justamente desta recuperação da forma original do material após as transformações, este efeito recebe o nome de Efeito de Memória de Forma, quando associada a uma ciclagem térmica precedida de uma deformação. Dentre as aplicações pode-se citar os atuadores mecânicos. Estes atuadores trabalham em função da recuperação da sua forma original em resposta a um dado sinal e sua eficácia pode ser avaliada em função da capacidade de mudança de forma ou alteração de propriedades. Mudança esta que está diretamente relacionada com a fração transformada do material e é resultado da taxa de resfriamento e/ou aquecimento a qual foi imposta.

A técnica de calorimetria diferencial por varredura (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas para medidas de calorimetria devido ao seu custo, rapidez e capacidade de se ensaiar pequenas amostras, em diversos formatos, como filmes, sólidos, líquidos, etc. Com um ensaio de DSC é possível se obter de maneira direta as temperaturas de transformação de fase de materiais [2,3].

A técnica consiste em dois fornos com aquecimento independentes onde suas temperaturas são mantidas iguais e se mede o fluxo de calor necessário para se mantê-los a mesma temperatura. Durante a preparação para um ensaio, em um forno é colocada a amostra e no outro se coloca um material de referência. Mede-se então o fluxo de calor nos fornos mantendo suas temperaturas iguais, caso a amostra sofra algum tipo de transformação de fase ocorrerá uma variação na temperatura do forno que será revertida por uma variação no fluxo de calor no forno podendo-se assim se determinar a temperatura onde ocorre a transformação de fase. Podendo ser esta variação de natureza endotérmica (absorção de calor) ou exotérmica (liberação de calor), a partir deste ensaio é possível se obter as temperaturas de transformação, da temperatura inicial até a final, assim como se avaliar a energia absorvida ou liberada durante as transformações. A temperaturas são encontradas pela escala das abscissas da curva obtida no momento em que se inicia a mudança de inclinação da curva, já as energias são definidas como a área do gráfico delimitada pelas curvas.

Tendo em vista que as transformações de fases podem ser modificadas em função das taxas de aquecimento e resfriamento a que são submetidas, existe uma normatização internacional ASTM F2004 [4], regida pela *American Society for Testing and Materials*, a qual estabelece que as temperaturas de transformação de fase (início, fim e de pico) nas ligas de NiTi sejam determinadas a partir de ciclos térmicos com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Por outro lado, faz necessário explicar junto aos ensaios de DSC a taxa adotada, pelo fato de ter-se limitações na capacidade de manutenção desta taxa de resfriamento normatizada em faixas de temperaturas (principalmente criogênicas), em grande partes dos equipamentos mais antigos de DSC. Com isto alguns pesquisadores adotam taxas de valores inferiores [5] aos 10°C/min [4,6], a fim de atender tanto as ligas que apresentam transformações em temperaturas muito negativas como aquelas em faixas superiores à da temperatura ambiente.

A Figura 1 representa a curva obtida por um ensaio de DSC, para uma liga de NiTi rica em Ti provenientes dos estudos de Paula [2], com as transformações definidas de acordo com ensaios paralelos de Resistividade Elétrica (RE) e dilatometria.

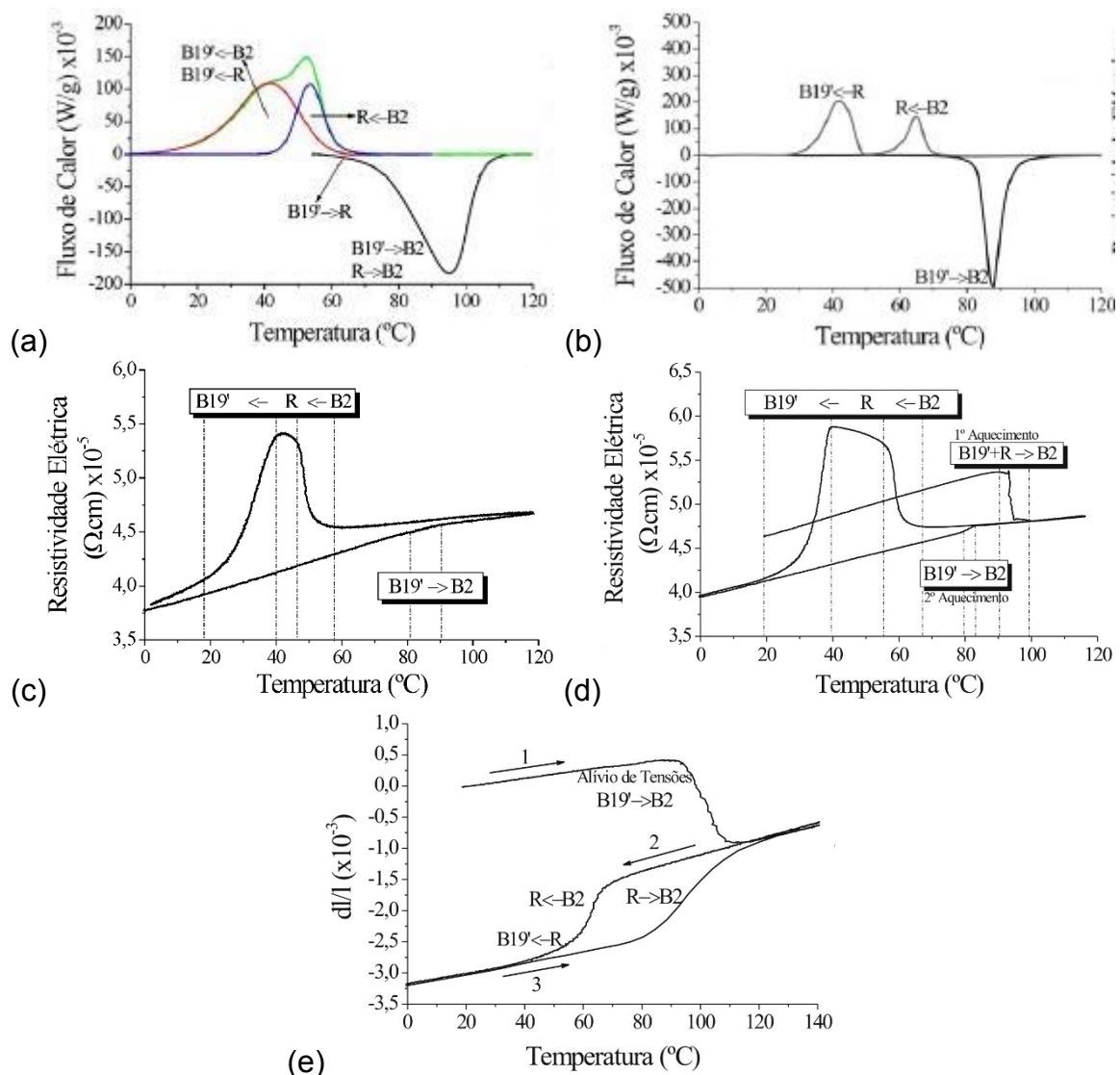


Figura 1. Ensaios de (a,c) DSC, com taxa de aquecimento e resfriamento de 7,5°C/min, (c,d) Resistividade Elétrica, e (e) Dilatometria, em (a,c,e) chapa e (b,d) arame da liga H em estudo [2].

Todas as análises (DSC, RE e dilatométrica – Figura 1) foram conduzidas com taxas de aquecimento de 7,5°C/min a fim de garantir que em todas as técnicas amostras estariam sendo submetida a mesmo ciclo térmico, em função das limitações de cada equipamento. Pois as variações no fluxo de calor (exotérmicas ou endotérmicas) presentes nas análises de DSC não podem ser vinculadas estrutura cristalina do material da liga sem o conhecimento prévio de suas transformações, enquanto as mudanças de comportamento como o transporte carga e variações lineares e volumétrica das unitárias, em função das transformações de fases, podem ser mensuradas através da resistividade elétrica e dilatométrica, respectivamente, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Tendências dos ensaios de RE e Dilatometria (DT) [2]

Transformação	B2 → R	B2 → B19'	R → B19'	B19' → R	B19' → B2	R → B2
(RE) Variação da Resistividade Elétrica	↑↑	↓	↓↓	↓↓	↑	↓↓
(DT) Variação Volumétrica-Linear	↓	↑	↑	↓	↓	↑

Outra questão que se faz presente está associada ao método clássico de determinação das temperaturas de transformação de fase por DSC, onde em função da forma do pico os valores atribuídos as temperaturas de início e fim de transformação podem diferir muito dos pontos de início e fim da detecção nas variações do fluxo de calor endotérmico ou exotérmico vinculados ao progresso da transformação de fases. Braz Fernandes e colaboradores [7] propuseram que o estabelecimento das temperaturas de transformação de fases estivesse associado a fração transformada em função das parciais da integração da área do pico de DSC referente a transformação.

O presente trabalho (desenvolvido no âmbito do Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação de Souza [8]) busca avaliar a transformação martensítica termoelástica, em uma liga de NiTi rica em Ti objeto de pesquisa no doutoramento da Paula [2], em função da taxa de resfriamento e aquecimento ao que o material é submetido, para assim inferir na capacidade e velocidade de resposta do material, por exemplo numa aplicação futura como um atuador. Para se avaliar as frações transformadas foi utilizado o método de ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) que se mostrou capaz de avaliar as transformações presentes no material e fornecer os dados que após um tratamento computacional puderam fornecer as indicações das características da transformação direta e reversa encontradas no material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados, na forma de chapa (2,00 de espessura) e arame (0,80 mm de diâmetro), no presente trabalho são oriundos de uma liga Ni-Ti, com transformação martensítica acima da temperatura ambiente, rica em titânio (49,0%Ni e 51,0%Ti) de acordo com análise de espectroscopia de energia dispersiva de Raio-x (EDS) acoplado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) [2], denominada de Liga H. As amostras da liga H em estudo, designação comercial, foram fornecidas pela empresa Memory-Metalle GmbH, e segundo o fornecedor foram produzidas em um

forno de indução sob vácuo e com atmosfera de argônio em cadinhos de grafite compactada. Na Tabela 2 são apresentadas as informações da Liga H segundo o fabricante, onde o recozimento sob tensão citado trata-se de um recozimento a aproximadamente 500°C onde uma carga definida é aplicada ao material para que este mantenha sua forma retilínea.

Tabela 2. Características da liga em estudo segundo o fornecedor [2]

Geometria	Composição	Características Gerais
Chapa (2,00 mm)	49,4 a 49,6%at.Ni	Chapa e arame recozido sob tensão, sendo a superfície do arame oxidada. Liga utilizada principalmente em atuadores, onde uma corrente elétrica ou água fervente é aplicada como energia de atuação.
Arame (0,80 mm)		

2.2 Métodos

De modo a se ter uma mesma condição estrutural no início das análises de DSC, com taxas distintas, para as amostras de chapa e de arame, foram separadas 10 amostras virgens (conforme fornecidas) com massa próxima a 20 mg. Onde o seccionamento das amostras de arames foi feito com auxílio de alicate de corte, enquanto das amostras de chapa com um disco de corte abrasivo diamantado numa máquina de corte de precisão. Posteriormente ao corte as amostras foram decapadas em uma solução ácida (45% HNO₃, 45% H₂O e 10% HF) por 20 minutos de imersão de modo a remover a camada deformada pelo corte.

O equipamento utilizado no presente trabalho foi um DSC da Setaram, modelo DSC92, localizado no laboratório no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT) na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), o equipamento utilizado possui um erro entre 1% e uma capacidade real de trabalho entre -100°C e 500°C. O ciclo térmico utilizado no projeto adotou taxas de resfriamento e aquecimento de 1°C/min até 10°C/min, percorrendo esse intervalo com uma variação de 1°C/min em cada ensaio. Em cada ensaio, realizados com amostras virgens, foram conduzidos 2 ciclos de aquecimento/resfriamento com uma mesma taxa a fim de garantir não haveriam modificações estruturais nas amostras oriundas da etapa de corte.

Semelhante ao procedimento ao adotado por Paula [2] e Rodrigues [9,10], as curvas de DSC foram primeiramente tratadas no software Origin Pro 8.0 para ajuste da linha base referente aos picos de transformação exotérmicos e endotérmicos. Para as amostras de chapa da liga em estudo, ainda se fez necessário o uso do Origin Pro 8.0 para a deconvolução dos picos exotérmicos sobrepostos nas transformações que se fizeram presentes no resfriamento, como mostrado na Figura 1 referente as transformações B2→R, B2→B19', R→B19'. O método utilizado para a deconvolução com base na função CGAS disponível no software Origin Pro 8.0, e utilizado por Paula no seu trabalho de doutorado [2] e proposto por Braz Fernandes e colaboradores [7]. A determinação da quantidade de fração transformada realizada no presente trabalho se deu pelo método de integração por partes com auxílio de uma planilha no Excel, a partir do tratamento no software Origin Pro 8,0 da linha base e/ou separação dos picos sobrepostos referentes as curvas de DSC.

A seguir foi realizada a determinação das frações transformadas por uma relação da energia, considerada como a variação de temperatura em um determinado ponto pelo somatório do fluxo de calor até este dado ponto dividido por dois. Dessa maneira é possível determinar a fração transformada absoluta pelo somatório da energia até um dado ponto, e a fração relativa pelo somatório da energia até o dado ponto dividido

pela energia do pico em questão. Na Figura 2 é apresentada uma planilha do Excel como exemplo assim como as equações utilizadas e em destaque as frações transformadas de 1% (cor verde), 50% (cor vermelha) e 99% (cor azul), destacadas em amarelo na planilha.

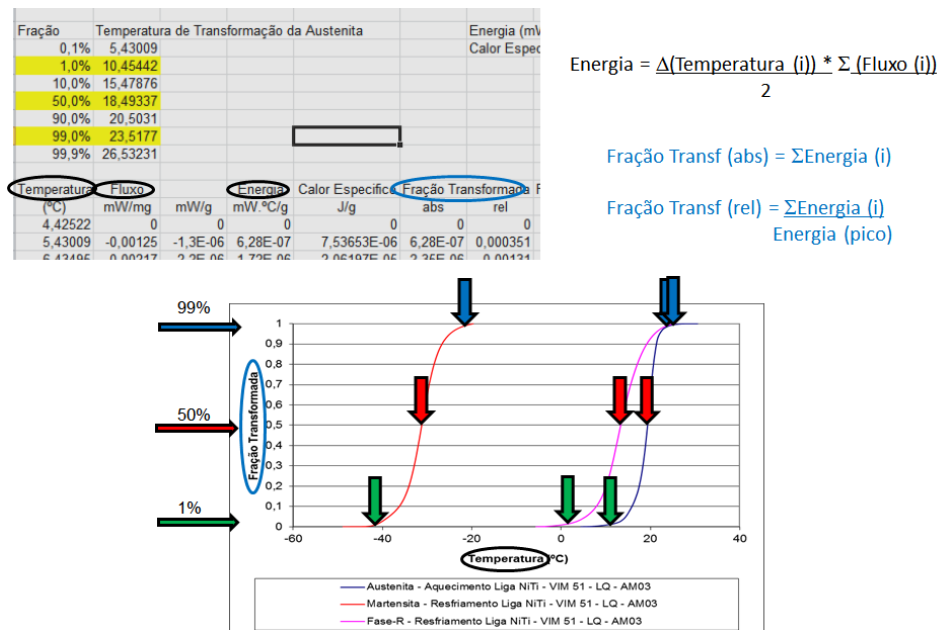


Figura 2. Planilha demonstrativa dos cálculos de fração transformada [9,10].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 é apresentada a comparação entre as curvas de DSC para as diferentes taxas em estudo agrupadas pelas amostras de chapa (Figura 3a) e de arame (Figura 3b), onde pode-se melhor perceber graficamente o alargamento dos picos e bem como um aumento da área dos mesmos, o que influencia diretamente no incremento da energia associada as transformações exotérmicas e endotérmicas presentes nas transformações da liga em estudo.

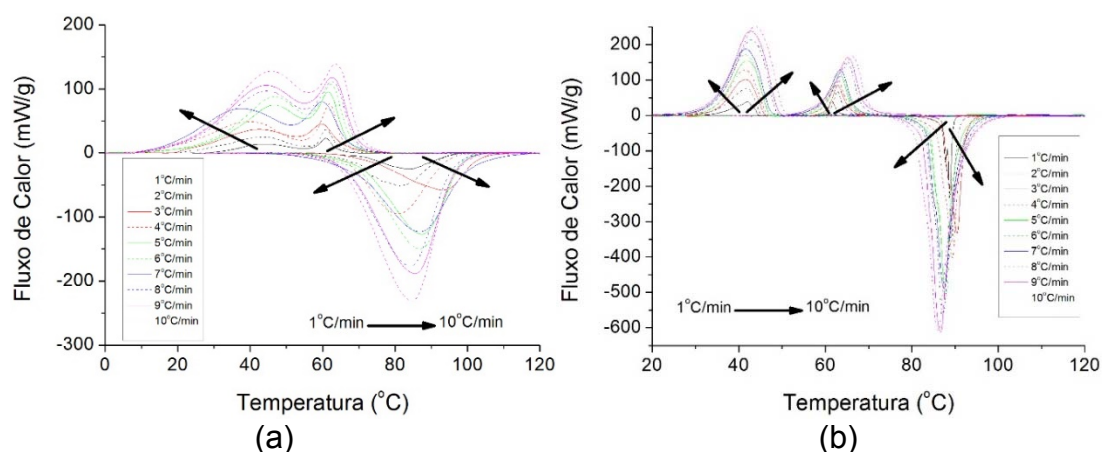


Figura 3. Curvas de DSC da (a) Chapa e o (b) Arame da Liga de NiTi em estudo submetida a análise DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 a 10°C/min, com um 1°C/min de variação.

Nas Figuras 4 e 5 são sumarizados os resultados pertinentes as temperaturas de transformação de fase verificadas para a chapa e arame em estudo, nas distintas taxas de resfriamento e aquecimento aplicadas durante a análise de DSC, para uma

melhor facilidade de observação das variações. Bem como a constatação da estabilização da tendência ao incremento do intervalo entre as temperaturas de início e fim de transformação. Além da proximidade entre as temperaturas de início da transformação em B19' (M_i) e de fim da transformação em fase R (R_f) no resfriamento das amostras de arame.

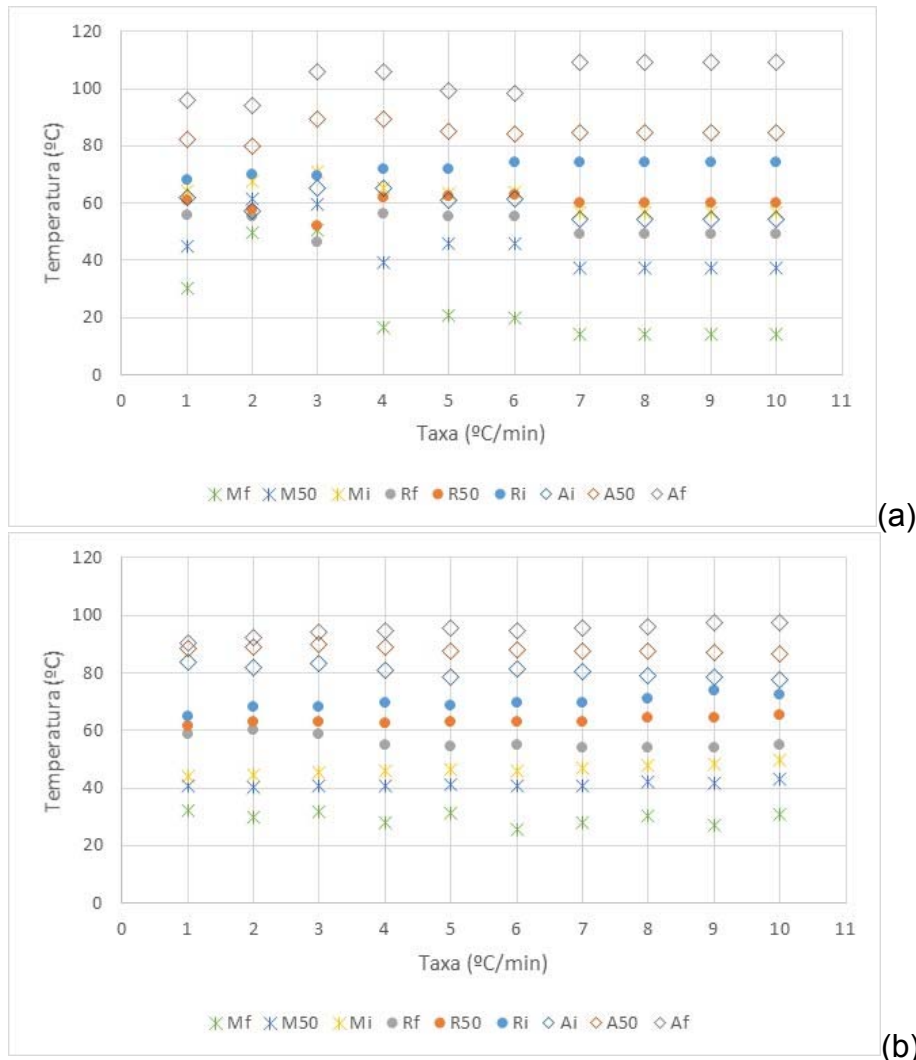


Figura 4. Temperaturas de Transformação de Fase extraídas após tratamento das curvas de DSC (a) da Chapa e (b) do Arame da Liga de NiTi em estudo submetida a análise DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 a 10°C/min, com um 1°C/min de variação. Ai, Ri, Mi = Temperaturas de início de transformação em B2, R e B19'. A50, R50, M50 = Temperaturas associadas a estimativa de 50% de transformação em B2, R e B19'. Af, Rf, Mf = Temperaturas de fim de transformação em B2, R e B19'.

Na Figura 5 são apresentados os dados associados as energias necessárias para formar as fases B2, R e B19' com base nos dados extraídos das curvas de DSC em estudo da respectiva chapa e arame da liga de NiTi. De maneira geral observa-se que com o aumento da taxa de aquecimento ou resfriamento ocorre um incremento na energia para se dar a transformação de fase das fases envolvidas no estudo, sendo necessários valores inferiores de energia para transformar B2 em fase R, valores intermediários para transformar R em B19' (no caso do arame – Figura 5b) e as duas etapas (B2 em B19', e R em B19') para formar B19' (no caso da chapa – Figura 5a). No entanto os valores mais elevados de energia estão associados a transformação de B19' para B2 (no caso do arame – Figura 5b), e em múltiplas etapas (B19' em B2,

B19' em B2, e R em B2) para formar B2 (no caso da chapa – Figura 5a). No entanto os valores tende a ser um pouco superiores para as transformações na chapa, principalmente para a formação de B2 – onde neste caso a transformação no aquecimento dá em múltiplas etapas, conforme estudo prévio de Paula nestes materiais [2]. Também se verifica que em ambos os casos as energias das transformações exotérmicas (transformação direta – resfriamento: R+B19') e endotérmica (transformação reversa – aquecimento: B2) tende a se igualarem, principalmente para o arame em todas as taxas em estudo.

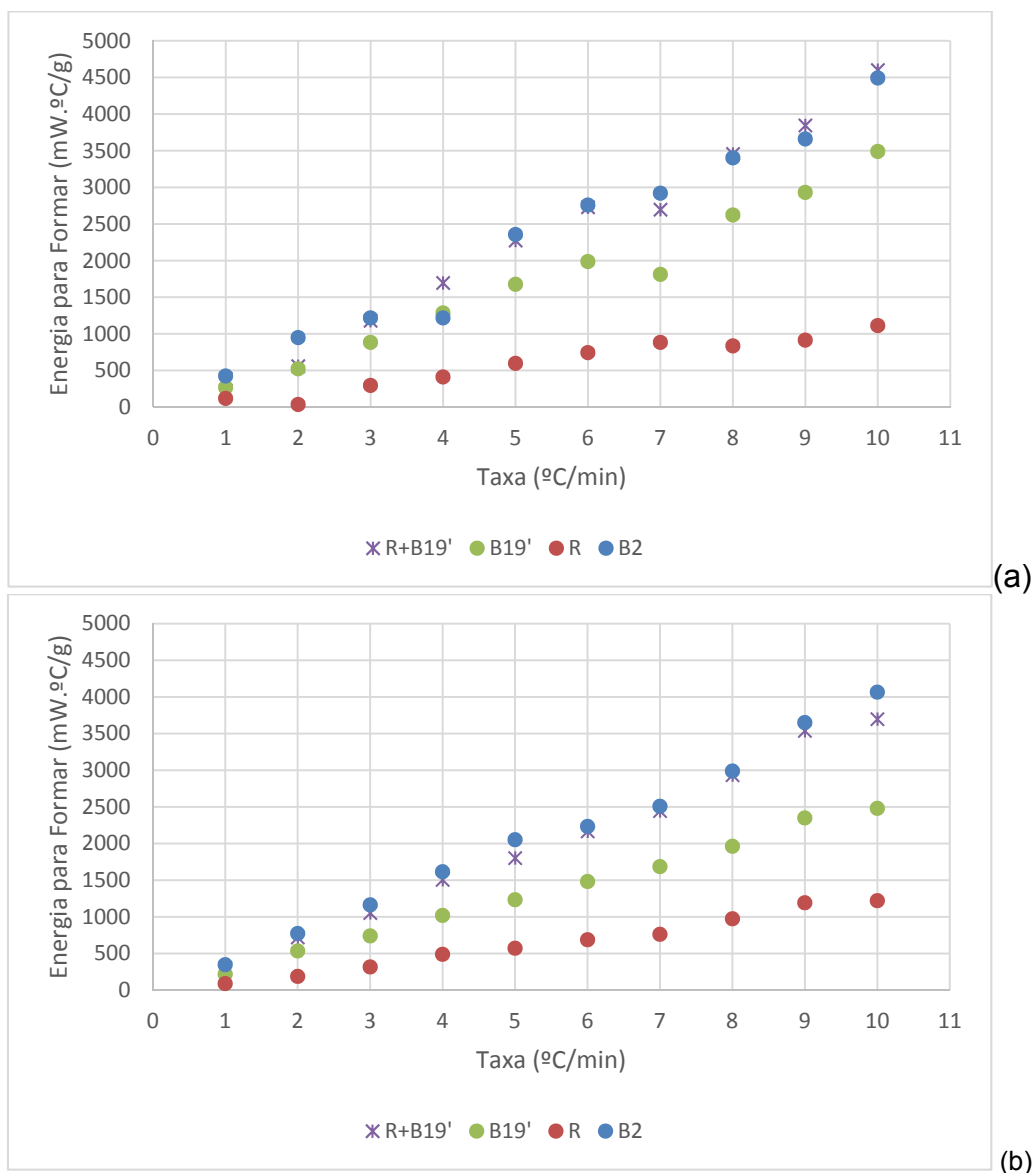


Figura 5. Energias envolvidas para formar as fases B2, R e B19' com base nos dados extraídas após tratamento das curvas de DSC da (a) Chapa e o (b) Arame da Liga de NiTi em estudo submetida a análise DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 a 10°C/min, com um 1°C/min de variação.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados e discussão realizada, conclui que a partir de 7°C/min as curvas de DSC possuem uma tendência clara na sua evolução, os picos assimétricos e mais abruptos nos inícios da transformação. As temperaturas de início das transformações martensíticas apresentam tendência a se tornarem maiores, as

temperaturas de final de transformação com tendência a ser cada vez menor. Enquanto que para a transformação austenítica o caráter assimétrico com um início mais suave e um fim mais abrupto também se evidencia, indicando uma temperatura cada vez menor para o início da transformação e cada vez maior para o final. Bem como verifica-se um incremento contínuo da energia associada as transformações e uma tendência de aproximação dos valores vinculados a energia das transformações exotérmicas (transformação direta) e endotérmica (transformação reversa). Este comportamento indica que a partir desta taxa de resfriamento ou aquecimento a transformação se dá maneira estável nas transformações tanto no resfriamento como no aquecimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CENIMAT/i3N pelas análises de DSC. S.B.R. e A.S.P agradecem à Faperj e a CAPES pelo suporte financeiro (APQ-1 2009/02 E-26/110.414/2010, APQ-1 2011-2 E-26/110.269.2012, E-26/111.435/2012) e bolsa de doutorado (S.B.R. e S.B.D. no Brasil, e P.R.F pelo CsF em Portugal).

REFERÊNCIAS

- 1 Otsuka K, Wayman CM. Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1998.
- 2 Paula, A.S., Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema NiTi: Caracterização Estrutural e Optimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma, Tese de Doutorado, FCT/UNL – Caparica - Portugal, 2006.
- 3 Paula AS, Mahesh KK, Braz Fernandes FM. Textural Evolution by Multiple Steps of Marforming in Ti-Rich Ni Ti Shape Memory Alloy, Proceedings do ESOMAT, 2009.
- 4 ASTM F2004, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloy by Thermal Analysis.
- 5 Wang ZG, Zu XT, Feng XD, Mo HQ, Zhou JM, Calorimetric Study of Multiple-step Transformation in TiNi Shape Memory Alloy with Partial Transformation Cycle, Materials Letters. 2004; 58: 3141-3144.
- 6 Uchil J, Mahesh KK, Ganesh Kumara K, Calorimetric Study of the Effect of Linear Strain on the Shape Memory Properties of Nitinol, Physica B. 2001; 305: 1-9.
- 7 Braz Fernandes FM, Paula AS, Canejo J, Mahesh KK, Silva RJC, Kinetics Characterization of Martensitic Transformation on Ti-Rich Ni-Ti SMA, Proceedings do SMST, 2004.#
- 8 Souza, V C. Influência da Taxa de Resfriamento e Aquecimento na Transformação Martensítica em Liga de NiTi, Trabalho de Conclusão de Curso, EEIMVR/UFF, Volta Redonda/RJ - Brasil, 2012.
- 9 Rodrigues PF. Evolução Estrutural e das Transformações de Fase em uma liga de NiTi Equiatômica Laminada a Quente Submetida a Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento em Tempos Curtos, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFF, Volta Redonda/RJ – Brasil, 2012.
- 10 Rodrigues PF, Ribeiro SB, Teixeira EN, Fontanezzi CM, Paula AS. Métodos de Definição das Temperaturas de Fases em Ligas NiTi Equiatômica a partir de Resultados de DSC, 69º Congresso da ABM – Internacional, São Paulo/SP – Brasil, 2014.