

INFLUÊNCIA DO TEOR DE NÍQUEL NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DA LIGA NiTi COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA¹

Odair Dona Rigo²
Jorge Otubo³
Paulo Roberto Mei⁴

Resumo

As temperaturas de transformação martensítica direta e reversa da liga NiTi com efeito de memória de forma são muito dependentes da composição química, principalmente do teor de níquel e secundariamente das impurezas carbono e oxigênio. Foi observado que a curva das temperaturas de transformação martensítica em função do teor de níquel é praticamente constante para teores de níquel abaixo da composição equiatômica e valores decrescentes acima desta mesma composição. Isolando-se o efeito das impurezas, no caso, oxigênio, a curva da temperatura de transformação martensítica se desloca para teores de níquel mais elevado. Portanto, o comportamento é de uma liga mais rica em níquel. Foi também observado que a variação na entalpia de transformação martensítica apresenta um máximo em torno da composição equiatômica e então decrescendo para ambos, valores crescentes ou decrescentes do teor de níquel. O controle preciso das temperaturas de transformação martensítica é importante principalmente em termos de aplicações como elementos atuadores e sensores.

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

¹ Contribuição técnica a ser apresentada no 60^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, 25 a 28 de Julho de 2005.

² Engenheiro de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Depto. de Engenharia de Materiais, Unicamp, Campinas, S.P.

³ Membro da ABM, Professor Adjunto da Divisão de Engenharia Mecânica-Aeronáutica, ITA, S. J. dos Campos, SP.

⁴ Membro da ABM, Professor Titular da Faculdade de Engenharia Mecânica, Depto. de Engenharia de Materiais, Unicamp, Campinas, S.P.

INTRODUÇÃO

O termo Efeito de Memória de Forma – EMF é usado para descrever a capacidade de certos materiais, após serem deformados pseudoplasticamente, voltarem ao estado ou à forma original com o aquecimento. Ligas ou metais convencionais quando deformadas além do seu limite elástico apresentam deformação plástica permanente. Fisicamente, o EMF está relacionado à transformação martensítica cristalograficamente reversível. No caso da liga NiTi, a transformação martensítica é do tipo termoelástica com recuperação de forma de até 8%. Abaixo da temperatura M_D , a martensita pode também ser induzida mecanicamente gerando deformação pseudoelástica [1-3]. Apresentam aplicações em várias áreas tais como: aeroespacial, naval, automobilística, robótica, biomédica etc.[3-5]. No entanto, cada tipo de aplicação requer que o material apresente temperatura de transformação martensítica específica, isto é, “tailor made”. Por exemplo, o uso da liga NiTi como fio ortodôntico para a correção da arcada dentária necessita que o material seja pseudoelástico à temperatura do corpo humano. Assim sendo, ter o domínio do processo de fabricação e conseqüentemente, sobre as temperaturas de transformação martensítica é fundamental quando se visa aplicações.

Este grupo vem desenvolvendo a liga NiTi desde 1997 por dois processos de elaboração: fusão em forno de indução a vácuo (VIM) e fusão em forno de feixe de elétrons. Se pelo primeiro processo conseguiu-se obter lingotes de pureza encontrados em produtos comerciais, pelo segundo obteve-se produtos com pureza de quatro a dez vezes superiores, ambos em escalas que podem ser considerados industriais [6-11].

Neste trabalho produziram-se pequenas amostras do composto intermetálico NiTi, com composições químicas variando entre 53,5 e 56,0% em peso de níquel. Teve como objetivo o estabelecimento de curvas das temperaturas de transformação martensítica e também das energias envolvidas nesta transformação em função do teor de níquel.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras em forma de pequenos lingotes (daqui para frente, denominados simplesmente de lingotes) foram produzidas segundo o processo de fusão a arco sob atmosfera de argônio a partir de matérias-primas de alto grau de pureza (>99,9%). Cada lingote sofreu uma fusão e cinco refusões e posteriormente homogeneizado sob atmosfera de argônio. Os lingotes com teores de níquel inferiores a 55% (em peso) foram tratados a 950°C e aqueles com teores de níquel iguais ou superiores a 55% (em peso) a 1050°C por um período de 72 horas, sendo então resfriados em água.

As temperaturas de transformação martensítica direta e reversa, assim como as energias envolvidas nestes processos de transição, foram determinadas via calorimetria diferencial de varredura - DSC. Amostras de dimensões aproximadas 3,0x3,0x1,0mm³ e 50mg de massa foram removidas a partir dos pequenos lingotes, sendo então tratadas termicamente a 820°C por 30 minutos sob atmosfera inerte. A seguir foram resfriadas bruscamente em água para evitar a precipitação de fases secundárias. Finalmente, as amostras foram decaídas quimicamente em uma

solução ácida de $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, estando prontas para a realização do ensaio. O equipamento utilizado para estas análises foi um DSC da NETZSCH modelo STA 409C, operado mediante taxa de aquecimento e resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em faixa de temperaturas de -140°C a $+150^\circ\text{C}$, em atmosfera protetora de gás hélio. A metodologia empregada na determinação das temperaturas de início e término das transformações foi aquela da intersecção de retas tangentes à linha base e aos flancos dos picos característicos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme mostrada na Tabela 1, todos os lingotes, num total de seis composições, apresentaram teores de carbono inferiores ao seu limite de solubilidade de 0,025% em peso (0,110%at) e teores de oxigênio entre 0,060 e 0,080% em peso, portanto superiores ao valor de 0,015% em peso (0,045%at) estabelecido como limite de solubilidade para o mesmo. O teor de nitrogênio foi residual e variou de 29 a 64ppm [12, 13].

Tabela 1. Composição química dos lingotes.

Lingote	Ni GLOBAL		Ti (% at.)	C (ppm)	O (ppm)	N (ppm)
	(% peso)	(% at.)				
1	53,50	48,33	Resto	110	700	33
2	54,00	48,84	Resto	130	637	29
3	54,50	49,33	Resto	220	604	34
4	55,00	49,81	Resto	250	734	51
5	55,50	50,34	Resto	150	700	25
6	56,00	50,83	Resto	150	819	64

A Figura 1 mostra curvas de DSC a partir das quais são geradas as temperaturas e as respectivas entalpias de transformação martensítica direta (as curvas da transformação martensítica reversa são análogas àquelas apresentadas na Figura 1 e não estão apresentadas).

A Figura 2 apresenta as curvas das temperaturas de transformação martensítica em função do teor de níquel, geradas a partir das temperaturas obtidas das curvas de DSC apresentadas na Figura 1. As curvas identificadas como M_i , M_p e M_f referem-se, respectivamente, às temperaturas de início, pico e final da transformação martensítica, enquanto aquelas identificadas como A_i , A_p e A_f referem-se às temperaturas de início, pico e final da reversão para a fase de alta temperatura (veja também a Tabela 2). Ligas contendo teores de níquel inferiores à composição equiatômica (50,0%at) mostram influência decrescente sobre as temperaturas de transformação, na medida em que se afastam deste valor com a curva terminando em um patamar. Já para teores de níquel superiores à composição equiatômica, estas mesmas temperaturas de transformação sofrem um contínuo decréscimo com o aumento do teor de níquel, inibindo completamente a transformação quando a composição se aproxima de 52%at deste elemento. Aqui se comprova a estabilização da fase de alta temperatura com o aumento do teor de níquel.

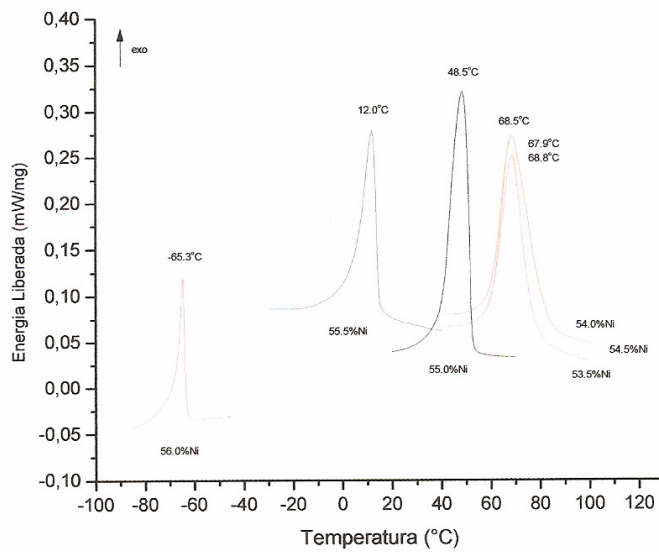


Figura 1. Curvas de DSC das ligas de referência durante o resfriamento.

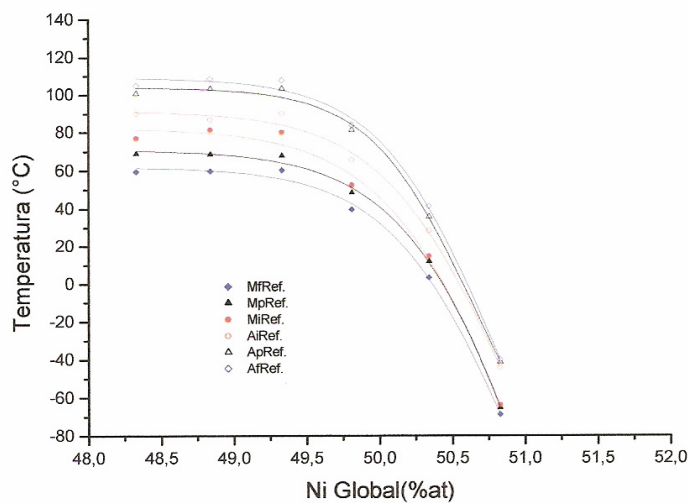


Figura 2. Variação das temperaturas de transformação martensítica direta e reversa em função do teor de níquel global.

A Tabela 2 mostra as correções nos teores de níquel considerando-se que todo o oxigênio excedente ao seu limite de solubilidade na liga (0,015% em peso ou 150ppm) encontra-se combinado com o níquel e o titânio segundo a estequiometria Ti_4Ni_2O [12] e que todo o carbono disponível encontra-se em solução sólida na matriz, uma vez que o teor deste elemento

nas amostras é menor que o seu limite de solubilidade (0,025% em peso) [13] conforme mostrado na Tabela 1. Assim sendo, cada unidade de oxigênio excedente presente na liga encontra-se combinado com duas unidades de níquel e quatro outras unidades de titânio, produzindo-se, portanto, uma saída preferencial de titânio da sua matriz, na relação direta de duas unidades deste elemento para cada unidade de níquel removida. Este fato leva a um conseqüente enriquecimento em níquel desta mesma matriz, fazendo com que a sua composição real, excluídas as fases secundárias presentes, seja diferente daquela composição global (matriz + fases secundárias). Portanto, na Tabela 2, **Ni Global** é o níquel total e o **Ni Matriz** é o teor de níquel na matriz após a correção considerando que houve a formação do precipitado Ti_4Ni_2O . A presença de oxigênio em excesso àquela do limite de solubilidade faz com que o teor de níquel aumente em torno de 0,4%at em média. As temperaturas de pico da transformação direta M_P , e reversa A_P , e também as respectivas variações nas entalpias ΔH_M e ΔH_A são também apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Teor de níquel antes e após a correção e as respectivas temperaturas e entalpias de transformação.

Lingote	Ni Global		Ni Matriz (% at.)	M_P (°C)	ΔH_M (J/g)	A_P (°C)	ΔH_A (J/g)
	(% peso)	(% at.)					
1	53,50	48,33	48,75	68,8	28,60	100,7	28,06
2	54,00	48,84	49,23	68,5	34,15	103,3	35,93
3	54,50	49,33	49,74	67,9	35,67	103,3	35,10
4	55,00	49,81	50,21	48,5	32,73	81,4	32,86
5	55,50	50,34	50,78	12,0	23,19	35,9	23,27
6	56,00	50,83	51,35	-65,3	9,18	-41,3	12,31

A partir dos dados corrigidos, curvas de temperaturas de transformação martensítica em função do teor de níquel podem ser geradas. No caso, como mostrado na Figura 3, para facilitar a visualização, somente a temperatura de pico da transformação martensítica M_P foi considerada uma vez que a temperatura A_P apresenta o mesmo comportamento. Como conseqüência da correção, a curva da temperatura de transformação martensítica se desloca para a direita. Esta seria a posição correta no caso de se ter todas as amostras com teores de impurezas carbono e oxigênio abaixo dos seus limites de solubilidade. Trabalhos para comprovar esta hipótese estão em andamento preparando se amostras com maior pureza. Shugo [13] encontrou uma relação linear entre o aumento no teor de oxigênio e decréscimo no início da temperatura de transformação martensítica M_i . O efeito é análogo ao deslocamento da curva de temperatura M_P para a direita que se observou neste trabalho.

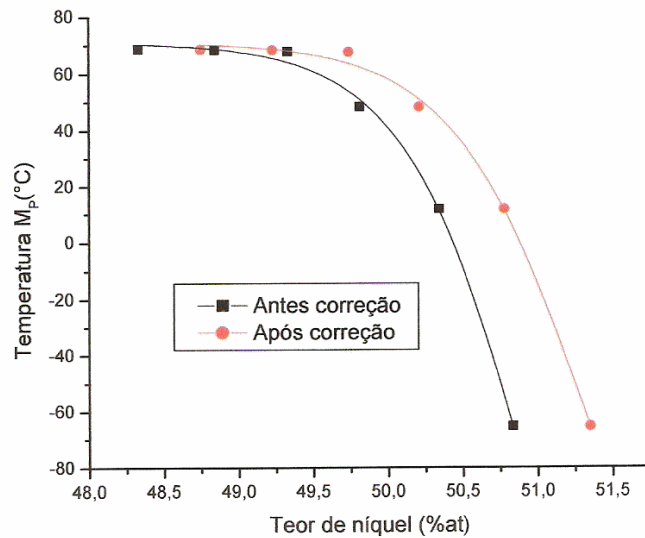


Figura 3. Curvas de transformação martensítica direta em função do teor de níquel antes e após a correção.

Um outro resultado interessante está relacionado à variação da entalpia, ΔH_M (ΔH_A). A Figura 4 mostra o gráfico dos valores deste parâmetro em função do teor de níquel. A curva apresenta um máximo da ordem de 35J/g em torno da composição equiatômica e decresce à medida que se afasta desse máximo tanto para valores crescentes como para valores decrescentes de teor de níquel. Isto significa que a transformação martensítica é dificultada para composições cujo teor de níquel se afasta do equiatômico.

Neste trabalho verificou-se o efeito da composição química nas temperaturas e entalpias de transformação martensítica da liga NiTi com efeito de memória de forma, fundamentais quando se pensa em aplicações práticas. Trabalhos estão em andamento fazendo-se uma análise conjunta das impurezas carbono e oxigênio com amostras especialmente preparadas para este fim, pois a presença destas mesmas impurezas são inerentes aos processos de fabricação, principalmente a fusão em forno de indução a vácuo que usa cadinho de grafite.

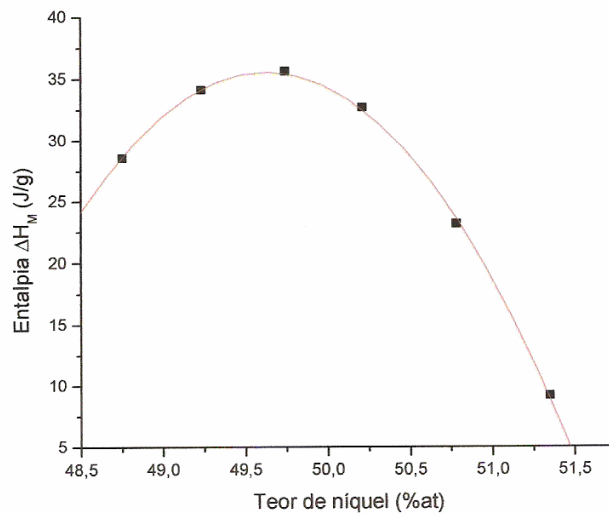


Figura 4. Variação da entalpia ΔH_M em função do teor de níquel.

CONCLUSÕES

Estabeleceu-se neste trabalho, de maneira sistemática, a variação das temperaturas de transformação martensítica em função do teor de níquel para a liga NiTi com Efeito de Memória de Forma.

As temperaturas de transformação martensítica em função do teor de níquel são praticamente independentes da composição abaixo da equiatômica e decresce continuamente para teores crescentes acima dessa mesma composição.

Obteve-se também uma curva teórica para essas mesmas temperaturas descontando-se o efeito do teor de oxigênio devido à formação do composto Ti_4Ni_2O . O deslocamento em relação à curva experimental é de aproximadamente 0,4%at de níquel acima da composição equiatômica. O comportamento é de uma liga rica em níquel.

A curva da variação na entalpia de transformação martensítica em função do teor de níquel apresenta um máximo (~ 35 J/g) em torno da composição equiatômica e decresce à medida que se afasta desse máximo tanto para valores crescentes como para valores decrescentes de teor de níquel.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, processo 00/09730-1.
 Ao Dr. Adelino Coelho, IFGW da Unicamp, pela preparação das amostras.
 À Claudinete Vieira Leal, FEM-Unicamp, pelos ensaios de Análise Térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Wayman, C. M.; Phase transformations, nondiffusive, Physical Metallurgy, editors: R. W. Cahn e P. Haasen, North-Holland Physics Publishing, Part II, ch. 15, 1983.
- 2 Rigo, O. D., Otubo, J., Moura Neto, C., Mei, P. R.; Determinação de temperaturas de transformação martensítica em ligas de NiTi com EMF por captura de imagens, II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação, 8 e 9 de Dezembro de 2003, S. Paulo, SP.
- 3 Otubo, J., Koshimizu, S. e Mei, P. R.; Materiais com efeito de memória de forma, características principais e possíveis aplicações, XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 8 a 12 de Dezembro de 1997, Bauru, SP, (em CDROM);
- 4 Otsuka, K and Kakeshita, T.; Science and technology of Shape-Memory Alloys: New developments, MRS Bulletin, vol. 27, 2, 2002, p.91-98
- 5 Duerig, T. W.; The use of superelasticity in modern medicine, MRS Bulletin, vol. 27, nº 2, 2002, p. 101-104.
- 6 Otubo, J., Mei, P. R., Koshimizu, S. and Martinez, L. G.; NiTi shape memory alloys produced by electron beam melting: preliminary results, The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing - PRICM-3, July 12-16, 1998, Honolulu, Hawaii, USA
- 7 Otubo, J., Rigo, O. D., Moura Neto, C., Mei, P. R.; Produção de lingotes da liga NiTi com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico, 55º Congresso da ABM, 24 a 28 de Julho de 2000, Rio de Janeiro, RJ.
- 8 Rigo, O. D., Otubo, J., Moura Neto, C., Kaufman, M. J., and Mei, P.R.; The use of ceramic filter for TiC removal from NiTi shape memory alloy during pouring, 15º CBECIMAT, 09 a 13 de Novembro de 2002, Natal, RN.
- 9 Rigo, O. D., Otubo, J., Moura Neto, C. e Mei, P. R.; O efeito da qualidade do cadinho de grafite e suas dimensões no grau de contaminação por carbono em ligas de NiTi com efeito de memória de forma processado no VIM, 15º CBECIMAT, 09 A 13 de Novembro de 2002, Natal, RN.
- 10 Otubo, J., Rigo, O. D., Moura Neto, C., Kaufman, M. J. and Mei, P. R.; Low carbon content shape memory alloy produced by electron beam melting, Materials Research, vol. 7, No. 2, 263-267, 2004.
- 11 Otubo, J., Rigo, O. D., Moura Neto, C., Kaufman, M. J. and Mei, P. R.; Scale up of NiTi shape memory alloy production by EBM, J. Physique, IV France, 112, 2003, pp. 873-876.
- 12 Olier, P., Barcelo, F., Bechade, J.L., Brachet, J.C., Lefevre, E. e Guenin, G.; 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, 1997, p. 143-148.
- 13 Shugo, Y., Hanada, S. e Honma, T.; Effect of oxygen content on the martensite transformation and determination of defect structure in TiNi alloys, Bulletin of Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (Tohoku Univ.), 41, 1985, p. 23-34.

INFLUENCE OF THE NICKEL CONTENT ON THE MARTENSITIC TRANSFORMATION TEMPERATURE OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

*Odair Dona Rigo
Jorge Otubo
Paulo Roberto Mei*

Abstract

The direct and reverse martensitic transformation temperatures of NiTi shape memory alloy are dependents on the chemical composition mainly nickel content and secondarily on the impurities carbon and oxygen. It was observed that the curve of martensitic transformation temperature as a function of nickel content is practically constant for nickel content below equiatomic composition and above that same composition it decreases continuously. Isolating the effect of impurities, in the case oxygen, the martensitic transformation temperature curve shifts to higher nickel content. Therefore its behavior is like an alloy with higher nickel content. It was also observed that the variation of martensitic transformation enthalpy presents a maximum around the equiatomic composition and than decreasing for either increasing or decreasing values of nickel content. The precise control of martensitic transformation temperature is very important mainly in terms of applications as actuators and sensors elements.

Key-words: Shape memory effect; NiTi; Martensitic transformation.