

“PRODUÇÃO DE LIGAS DE NiTi COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA POR FUSÃO EM FEIXE DE ELÉTRONS: RESULTADOS PRELIMINARES” ⁽¹⁾

Jorge Otubo ⁽²⁾
Paulo Roberto Mei ⁽³⁾
Sadamu Koshimizu ⁽⁴⁾
Luis Gallego Martinez ⁽⁵⁾

RESUMO

As ligas de NiTi, conhecidas desde a década de 70, desenvolvidas inicialmente pela NASA para acoplamento hidráulico em aviões militares, apresentam um dos melhores desempenhos em termos de efeito de memória de forma (EMF) com recuperação de forma de até 7%. A temperatura de transformação pode ser variada de -50°C a +110°C, dependendo da composição química da liga. No entanto, a produção dessas ligas não é uma tarefa fácil devido a contaminação por oxigênio e carbono nos processos usuais via fusão por forno de indução a vácuo (VIM). Este trabalho apresentará os resultados preliminares de obtenção dessa liga via fusão por feixe de elétrons (EBM). Se por um lado este processo tem a vantagem de evitar a contaminação por oxigênio e carbono, por outro lado apresenta dificuldade no controle da composição química devido a operação em alto vácuo. O trabalho apresentará três composições nominais: Ni44Ti, Ni45Ti e Ni46Ti. Um dos objetivos é também a produção de um sistema para liberação de painel solar de satélite usando como atuador a liga de NiTi.

Palavras Chaves: Efeito de Memória de Forma, Ligas de NiTi, Fusão por Feixe de Elétrons.

(1) - Contribuição técnica a ser apresentada no 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 12 a 17 de outubro de 1997, São Paulo, SP, Brasil.

(2) - Membro da ABM, Dr., Pesquisador, Depto. de Engenharia e Ciência dos Materiais, IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

(3) - Membro da ABM, Dr., Professor Adjunto da Faculdade de Engenharia Mecânica, Depto. de Engenharia de Materiais, Unicamp, Campinas, SP.

(4) - Pesquisador, Dr., Depto. de Engenharia e Ciência dos Materiais, IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

(5) - Pesquisador, M. Sc., Pesquisador, Depto. de Engenharia e Ciência dos Materiais, IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

1. INTRODUÇÃO

O termo EMF é usado para descrever a capacidade de certos materiais, após serem deformados plasticamente, voltarem à forma original com o aquecimento. Ligas normais quando deformadas além do seu limite elástico apresentam deformação plástica permanente. Fisicamente, o EMF está associado à transformação martensítica cristalográficamente reversível.

Conforme Miyazaki e Otsuka [1] e nas referências ali citadas, as primeiras ligas com EMF foram desenvolvidas na década de 50 em Au-Cd (1951) e In-Tl (1953). Posteriormente foram desenvolvidas as ligas de NiTi [2] e ligas a base de cobre. Mais recentemente, foi verificado também que ligas a base de ferro como Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Mn-Si [1,3] e ligas inoxidáveis como as desenvolvidas por este grupo a partir de 94 [4-9] apresentavam o fenômeno do EMF. Na maioria das ligas não ferrosas, o EMF está associado à transformação martensítica termoelástica, cuja característica principal é apresentar pequena histerese de transformação, $A_1 - M_p$, onde M_p é a temperatura de início da transformação martensítica no resfriamento e A_1 é a temperatura de início da reversão da martensita em austenita no aquecimento. Essa martensita pode também ser induzida por força externa (tração, compressão, dobramento, etc.) dando como consequência a deformação da forma. A recuperação dessa deformação com o aquecimento é o que se denomina EMF.

As ligas de NiTi, conhecidas desde a década de 70, desenvolvidas inicialmente pela NASA [2] para acoplamentos de tubos hidráulicos dos aviões F-14, possuem um dos melhores desempenhos entre as ligas com EMF apresentando recuperação de forma da ordem de 7% (as ligas inoxidáveis desenvolvidas por este grupo apresentam recuperação de forma de até 4%). Têm aplicações nas áreas: naval, aeronáutica, nuclear, automobilística, de utilidades domésticas, de robótica e também na médica (ortopedia, ortodontia, etc.). São ligas com ótima resistência à fadiga e à corrosão e altamente biocompatíveis. Daí seu uso em aplicações médicas. A temperatura na qual ocorre a recuperação de forma pode variar desde -50°C até $+110^\circ\text{C}$, dependendo da composição química da liga. No entanto é uma liga bastante difícil de ser elaborada devido a facilidade de contaminação por carbono e oxigênio. Apresenta também dificuldades na conformação mecânica necessitando de procedimentos especiais.

O método mais usual de obtenção da liga é via fusão em forno de indução a vácuo, usando cadinho e lingoteira de grafita especial. A contaminação por carbono vem da grafita que reage tanto com o níquel como com o titânio. O carbono é altamente solúvel no níquel líquido e possui uma afinidade muito grande por titânio. Para minimizar a contaminação, emprega-se a grafita especial de alta densidade e baixa porosidade. O uso de outros tipos de cadinho como o MgO e a alumina pode provocar a contaminação por oxigênio [2]. A contaminação por oxigênio pode advir também devido ao oxigênio residual no interior do forno, cuja pressão interna da câmara de fusão é da ordem de 10 Pa.

Um processo alternativo para a obtenção de ligas de NiTi seria a fusão em um forno de feixe eletrônico. Neste processo, a contaminação por carbono seria completamente eliminada pois se funde em cadinho ou cristalizador de cobre refrigerado a água e a contaminação por oxigênio seria mínima pois se opera com

vácuo melhor que 10^{-2} Pa. Deve-se observar que na fusão e refusão por feixe eletrônico um dos parâmetros mais difíceis de se controlar é a composição química pelo fato de se trabalhar em alto vácuo com concomitante evaporação das matérias primas. A uniformidade da composição química é fundamental para esta liga pois pequenas variações podem resultar em grandes diferenças nas temperaturas de transição de fase. Neste trabalho será apresentado os primeiros resultados de obtenção da liga NiTi via fusão por feixe de elétrons em escala de laboratório onde se produziu pequenas amostras em forma de botão variando se a composição química da carga inicial. Posteriormente pretende-se obter pequenos lingotes visando estudar parâmetros de processo como: taxa de fusão, controle da qualidade superficial do lingote e, principalmente, controle da composição química ao longo do lingote. Uma vez viabilizada a obtenção da liga, a segunda etapa será desenvolver o processo de conformação mecânica e tratamento termomecânico obtendo-se produtos de acordo com sua aplicação: barras, arames, fitas, chapas, etc. A este respeito, um dos objetivos é a produção da liga para posterior utilização da confecção de um dispositivo para liberação de painel solar de satélite [10] em um trabalho conjunto com o INPE, ITA, UNICAMP e IPEN.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Elaboração das ligas

Para início das experiências, foram elaboradas três amostras em forma de botão: a primeira com excesso de níquel (Ni44%Ti), a segunda estequiométrica (Ni45%Ti) e a última com excesso de titânio (Ni46%Ti). As porcentagens são em peso. Foram utilizados como material de partida o níquel eletrolítico com 99,84% de pureza em forma de pequenas barras quadradas de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ e o titânio 99,56% de pureza em forma de vareta com 8 mm de diâmetro. Os dois materiais foram laminados a frio para espessura de aproximadamente 1 mm e cortados em pequenos pedaços, decapados em uma solução de $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, lavados e secados para então fazer a composição da carga inicial. A carga inicial das amostras variou entre 20 e 30 g. As amostras foram fundidas num forno de feixe eletrônico de 80 kW de potência (LEW, modelo EMO80) com o uso de um cadinho de cobre refrigerado a água. A potência utilizada variou de 2 a 4 kW e a pressão interna da câmara de 4 a 7×10^{-2} Pa. No sentido de permitir a homogeneização, todas as amostras sofreram uma segunda fusão. Em cada etapa, as amostras foram pesadas para verificação das perdas. A quebra do vácuo foi feita após dez minutos de resfriamento.

2.2 Caracterização das ligas

Para a caracterização preliminar das amostras foram feitas: análise química semiquantitativa via EDS (microscópio Jeol, modelo JKA-840A); análise química por via úmida para o níquel (gravimétrica) e o titânio (volumétrica); análise por combustão para o carbono; análise por fusão para o nitrogênio e análise por espectrometria de emissão por plasma (EPS) para o ferro. A determinação das fases presentes foi feita por difração de raios X (Rigaku D-Max 2000 com porta amostra giratório) e a

determinação das temperaturas de transição por análise térmica (DSC com o analisador térmico STA409C da Netzch) variando-se a temperatura entre -70°C e $+270^{\circ}\text{C}$ e com taxa de aquecimento (resfriamento) de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Elaboração

A figura 1 apresenta as amostras obtidas em forma de botão após a segunda fusão com aspecto brilhante e sem oxidação. A tabela 1 apresenta as perdas de massa em termos percentuais das amostras após a primeira e a segunda fusão em relação a massa inicial. Verifica-se que as perdas totais (níquel + titânio) foram pequenas sendo a máxima de 0,45% para a liga Ni45Ti. A tabela 2 apresenta a composição química absoluta dos elementos após a segunda fusão. Observe que o teor de carbono obtido foi relativamente baixo (0,012, 0,015 e 0,016% respectivamente para as ligas Ni44Ti, Ni45Ti e Ni46Ti) comparado às ligas fundidas com cadinho de grafite em forno de indução a vácuo que apresentam teor de carbono na faixa de 0,03 a 0,08% [2]. O teor de ferro residual foi praticamente constante quando se compara as três amostras. O teor de nitrogênio variou de 40 a 95 ppm em peso o que pode ser considerado baixo. Da tabela 2 pode-se observar também que houve uma queda no teor de níquel enquanto o de titânio apresentou um pequeno aumento para as ligas Ni44Ti e Ni46Ti enquanto a liga Ni45Ti praticamente não teve a sua composição alterada. Isto pode ser melhor visualizado na tabela 3 onde se considera somente os teores relativos do níquel e do titânio como havia sido feito quando da composição da carga inicial. Nesta tabela é visível a perda relativa do níquel que é mínima na liga Ni45Ti. Isto é, esta amostra ficou muito próxima da composição estequiométrica com teor de titânio de 45,2%.



Figura 1. Amostras da liga NiTi em forma de botões

Considerando as composições após a segunda fusão, as amostras Ni44Ti, Ni45Ti e Ni46Ti passaram a ser respectivamente Ni44,4%Ti, Ni45,2%Ti e Ni46,8%Ti. Termodinamicamente a perda maior do níquel é esperado pois a pressão de vapor de equilíbrio deste elemento é maior que a do titânio.

Tabela 1. Variação percentual de massa após a 1ª e 2ª fusão

AMOSTRA	perda após 1ª fusão (% em peso)	perda relativa após 2ª fusão (% em peso)	perda total (% em peso)
Ni44Ti	0,09	0,28	0,37
Ni45Ti	0,22	0,23	0,45
Ni46Ti	0,05	0,21	0,26

Tabela 2. Composição química final das amostras após a segunda fusão

Elementos	Ni44Ti (% em peso)	Ni45Ti (% em peso)	Ni46Ti (% em peso)
C	0,012	0,015	0,016
N	0,0040	0,0045	0,0095
Fe	0,20	0,19	0,21
Ni	55,3	54,5	52,8
Ti	44,1	45,0	46,5

Tabela 3. Comparação entre composição inicial e após a segunda fusão

AMOSTRA	composição inicial (% em peso)		composição após a 2ª fusão (% em peso)		variação da composição (% em peso)
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
Ni44Ti	56,1	43,9	55,6	44,4	-0,5
Ni45Ti	54,9	45,1	54,8	45,2	-0,1
Ni46Ti	54,0	46,0	53,2	46,8	-0,8

3.2 Fases presentes

Por microscopia ótica pôde-se observar a presença de precipitados em forma de rede em todas as amostras sendo mais grosseiras naquela com maior teor de titânio. Análise por difração de raios X revelou presença das seguintes fases em todas as amostras: NiTi, fase estequiométrica, Ti₂Ni, fase rica em titânio e Ni₃Ti, fase rica em níquel. Apesar de não ter sido feito uma análise quantitativa das fases presentes, pôde se observar os seguintes fatos em termos de intensidade relativa I/I_0 : a liga Ni44Ti (Ni44,4Ti) apresentou picos relativamente altos da fase Ni₃Ti, precipitado que ocorre quando o teor de Ni está acima do estequiométrico e, na amostra Ni46Ti (Ni46,8Ti) que apresenta titânio em excesso, como era de se esperar, a intensidade relativa dos picos relacionados à fase Ti₂Ni foram bastante pronunciados. Na amostra quase estequiométrica, Ni45Ti (Ni45,2Ti), as duas fase apareceram praticamente nas mesmas proporções. Teoricamente, a liga rica em níquel não deveria apresentar a precipitação da fase Ti₂Ni e a liga rica em titânio, não deveria apresentar a fase Ni₃Ti e a liga quase estequiométrica deveria apresentar somente a fase NiTi [11]. O aparecimento dessas fases pode ser atribuída à flutuações na composição das amostras analisadas pois as mesmas se encontram no estado bruto de fusão. Novas análises por difração de raios X deverão ser realizadas após um tratamento de homogeneização das amostras. Análise por EDS em cima dos precipitados da amostra Ni46Ti, após um leve ataque químico, mostrou que os teores de níquel e de titânio eram respectivamente de ~35% e ~65% revelando tratar-se realmente de Ti₂Ni cujos valores teóricos são 39% de níquel e 61% de titânio.

3.3 Temperaturas de transformação

Como foi mencionado na fase introdutória, a variação na composição química reflete de maneira bastante drástica nas temperaturas de transformação das fases como pode ser visto na tabela 4. As temperaturas de transformação foram obtidas a partir das curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As temperaturas M_i e A_i são como definidas anteriormente e M_F é a temperatura de fim da transformação martensítica e A_F a temperatura de fim da reversão da martensita em austenita. Para facilitar a interpretação são definidos mais dois parâmetros: M_P que é a temperatura na qual a taxa de transformação da austenita em martensita é máxima e A_P que é a temperatura na qual a taxa de reversão da martensita em austenita é máxima. No caso da liga Ni44Ti não foi possível medir as temperaturas M_i e M_F pois houve perturbação na curva de DSC durante o resfriamento com nitrogênio líquido mas certamente estão abaixo de 0°C pois a temperatura A_i foi de apenas 1,6°C. A liga Ni45Ti tem a transformação martensítica completa em torno de 15°C (M_F) e a liga Ni46Ti em torno de 40°C. O aumento de aproximadamente 0,8% no teor de titânio quando se passa da amostra Ni44Ti para a amostra Ni45Ti e de 1,6% quando se passa desta para a amostra Ni46Ti provocaram respectivamente um aumento na temperatura A_P de 35 e 48°C. Ainda na mesma seqüência, as temperaturas de início da reversão da martensita em austenita A_i foram respectivamente 1,6, 44,0 e 78,1°C mostrando a influência da composição química nas temperaturas de transformação. Um outro fato que deve ser observado são as pequenas histereses de transformação $A_i - M_i$, que foi da ordem de

10°C nas duas ligas com teor de titânio mais elevado. Valores baixos de histerese de transformação são características de ligas que apresentam transformação martensítica termoclástica. Para referência, foram colocados também na tabela 4, dados de temperaturas de transformação de uma liga de Ni44,9%Ti [12] cujos valores se situam entre aqueles apresentados pela liga Ni45Ti e Ni46Ti. Teoricamente, estes valores deveriam se situar entre aqueles apresentados pela liga Ni44Ti e Ni45Ti. No entanto deve-se observar que as temperaturas de transformação além de variarem com a composição, variam também de acordo com a história termomecânica da amostra, o que justificaria essas discrepâncias [13].

Estes resultados preliminares mostraram a importância do controle da composição química que por sua vez controlam as temperaturas de transformação das fases. Domínio de outros fatores como tratamento termomecânico também devem ser levados em conta pois podem alterar essas temperaturas e também as propriedades de efeito de memória de forma e pseudo-elasticidade.

São metas para o futuro a continuidade das experiências de fusão no sentido de se ter o domínio do controle da composição química final variando-se parâmetros como carga inicial, potência do feixe, pressão na câmara, etc. Pretende-se também aumentar a escala de produção obtendo-se material em forma de lingotes visando principalmente aplicações práticas. Uma dessas aplicações é o desenvolvimento de um dispositivo para liberação de painel solar de satélite baseado em um atuador com efeito de memória de forma que é do interesse do INPE e é um projeto conjunto entre INPE, ITA, UNICAMP e IPEN.

Tabela 3. Temperaturas de transformação de fase medidas através de DSC

AMOSTRA	M _I (°C)	M _F (°C)	A _I (°C)	A _F (°C)	M _P (°C)	A _P (°)
Ni44Ti (Ni44,4Ti)	-	-	1,6	39,5	-	15,2
Ni45Ti (Ni45,2Ti)	34,0	15,1	44,0	66,5	22,8	50,7
Ni46Ti (Ni46,8Ti)	69,7	40,6	78,1	116,0	54,1	98,4
Ni44,9Ti [12]	58,5	30,1	66,9	97,2	44,3	86,8

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados preliminares deste trabalho, algumas conclusões podem ser tiradas:

- A perda total da matéria prima por dupla fusão foi relativamente pequena e os teores de carbono foram de dois a seis vezes abaixo daquilo que é normalmente obtido via fusão em forno de indução à vácuo;

- A dupla fusão provocou uma perda relativa de níquel principalmente na liga Ni44Ti e na liga Ni46Ti tornando-as mais ricas em titânio quando comparadas a composição inicial. A liga Ni45Ti ficou próximo do estequiométrico com pequena perda de níquel;

- Independente da composição, todas as amostras apresentaram precipitação das fases NiTi₂, Ni₃Ti e da fase estequiométrica NiTi com as seguintes ressalvas: a liga rica em níquel, Ni44Ti, apresentou picos mais pronunciados do precipitado Ni₃Ti e a liga rica em titânio, Ni46Ti, a do precipitado NiTi₂ como era de se esperar. Aparecimento de fases em regiões não previstas no diagrama de fase podem ser atribuídas a pequenas flutuações na composição química das amostras que se encontram no estado bruto de fusão;

- Os resultados de medidas de temperaturas de transformação mostraram a importância do controle da composição química pois pequenas variações destas podem provocar grandes diferenças nas primeiras;

- Finalizando, pode-se dizer que a obtenção de ligas de NiTi via fusão por feixe eletrônico é viável necessitando para tanto de um domínio maior sobre os parâmetros do processo como potência do feixe, pressão interna da câmara, carga dos materiais de partida, etc., para compensar eventuais perdas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio a um dos pesquisadores (J. Otubo);

Ao IPEN onde este projeto está sendo desenvolvido;

Ao INPE (M. Sc. Antonio Claret Palerosi) e ao ITA (Prof. Dr. Sérgio Frascino M. de Almeida) pelo apoio no projeto mecânico;

À FEM/DEMA/UNICAMP pelo apoio na infra-estrutura de fusão por feixe eletrônico, À Villares Metals S.A. (Eng. Celso Barbosa e Dra. Elisa Akemi Okasaki) pelo apoio a este projeto;

Ao Sr. Odair Rigo da COPESP pelas valiosas discussões e aos senhores Emílio Cardoso, Rita Jacon, Jose Luis e Cláudia Aoki pelo apoio nos ensaios de laboratório.

BIBLIOGRAFIA

1-MIYAZAKI, S. e Otsuka, K.; 1989, "Development of shape memory alloys", ISIJ International, 29, 353-377.

2- JACKSON, C. M.; Wagner, H. J. e Waslewski, R. J.; 1972, NASA Report - SP 5110.

3- MAKI, T.; 1989, "Recent development in Fe-based shape memory alloys", Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, Nov. 28 - Dec. 1, 225-230.

4- OTUBO, J.; Mei, P. R. e Koshimizu S.; 1994, "Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94, 23 a 25 de nov. de 1994, S. Paulo, SP, 131-136.

5- OTUBO, J.; Mei, P. R. e Koshimizu, S.; 1994, "Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia

e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, 11 a 14 de dez. de 1994, Águas de S. Pedro, S.P., 219-222.

6- OTUBO, J.; Mei, P.R. e Koshimizu, S.; 1995, "Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", 50^o Congresso Anual da ABM, 01 a 04 de agosto de 1995, S. Pedro, SP.

7- OTUBO, J.; Mei, P. R. e Koshimizu, S.; 1995, "Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys", International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT'95, Aug. 20 - Aug. 25, 1995, Lausanne, Switzerland e publicado no Journal de Physique IV, Colloque C8, 5, 427-432, 1995.

8- OTUBO, J., Mei, P. R., Koshimizu, S. e Martinez, L. G.; 1996, "Ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: relação entre tratamento termomecânico, teor de martensita ϵ e dureza", V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - INOX'96, 20 a 22 de Novembro de 1996, S. Paulo, SP.

9- OTUBO, J., Mei, P. R., Koshimizu, S. e Martinez, L. G.; 1996, "Influência da temperatura de treinamento no efeito de memória de forma e na resistência mecânica da liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co", 12^o CBECIMAT, Águas de Lindóia, SP de 8 a 12 de Dez. de 1996.

10- BUSCH, J. D.; Purdy, W. E. e Johnson, A. D.; 1992, "Development of a non-explosive release device for aerospace applications", 26th Aerospace Mechanisms Symposium, 1-16.

11- BELLEN, P., Hari Kumar, K. C. e Wollants, P.; 1996, "Thermodynamic assesment of the NiTi phase diagram", Z. Metallkd., 87, 972-978.

12- HORNBOGEN, E. e Kobus, E.; 1996, "A metallographic study of plastic deformation of martensitic NiTi", Z. Metallkd., 87, 442-447.

13- KOSHIMIZU, S. e Yamamoto, C. S.; 1992, "Transformação martensítica da liga com efeito de memória de forma NiTi", Anais do 10^o CBECIMAT, ÁGUAS DE LINDÓIA, SP, DEZ, 1992, 449-451.

“PRODUCTION OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS BY ELECTRON BEAM MELTING: PRELIMINARY RESULTS”

ABSTRACT

NiTi alloys known since the early 70's initially developed by NASA for hydraulic coupling in military aircraft present one of the best performance in terms of shape memory effect with shape recovery up to 7%. The transformation temperature of these alloys could be varied from -50°C to $+110^{\circ}\text{C}$ depending upon the chemical composition. Now, the fabrication process for these alloys is not a easy task due to the contamination by carbon and oxygen in a usual vacuum induction melting (VIM). This work will present the preliminary results of the production of these alloys by electron beam melting (EBM). If by one hand, this process has the advantage to avoid the contamination by oxygen and carbon, by other hand it presents difficulty to control the chemical composition due to operation in high vacuum. The work will presents three nominal composition: Ni₄₄Ti, Ni₄₅Ti e Ni₄₆Ti. One of the objectives is also to produce satellite solar panel deployment system using NiTi alloy as a actuator.

Key words: Shape Memory Effect, NiTi alloys, Electron Beam Melting.