

IPEN-DOC-4514

FABRICAÇÃO DE FIO DA LIGA TiNi EQUIATÔMICA COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Sadamu Koshimizu*

Cláudio Shiguero Yamamoto*

Résumé

L'effet de mémoire de forme est un phénomène dans lequel un solide déformé recouvre sa forme originale lorsque il est chauffé. Ce phénomène est strictement lié à la transformation martensitique. Parmi les alliages à l'effet de mémoire de forme, l'alliage TiNi equiatomique se distingue à cause des excellentes conditions d'applicabilité en mécanique, médecine, odontologie et même au domaine des arts.

Dans cette présentation nous décrivons la méthode utilisée pour la obtention de l'alliage et la méthode du procès mécanique (corroyage) pour obtenir du fil de l'alliage TiNi. Nous allons mentionner aussi les traitements thermiques effectués pour obtenir des meilleures conditions pour la observation de l'effet de mémoire de forme et l'évolution microstructural pendant la séquence de corroyage (laminage). Les mesures de frottement intérieur et la diffractometrie de R-X sont utilisées pou caractériser la transformation martensitique.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Metalurgia Nuclear - IPEN-CNEN/SP
C.P. 11049 - Fax: 2123546
São Paulo - Brasil

Resumo

O efeito de memória de forma é um fenômeno no qual um material deformado recupera a sua forma original quando é aquecido. Este fenômeno está intimamente relacionado com a transformação martensítica termoelástica. Na classe das ligas com efeito de memória de forma destaca-se a liga TiNi equiatômica por causa das excelentes condições de aplicabilidade em engenharia, medicina, odontologia e até no campo das artes.

Neste trabalho descrevemos o método utilizado para obtenção da liga e o método de processamento mecânico utilizado para obtenção de fios de TiNi. Mencionaremos também os tratamentos térmicos efetuados para obter melhores condições para observação do efeito de memória, bem como a evolução microestrutural nas várias etapas de conformação. Medidas de atrito interno e difração de raio X são utilizadas para caracterizar a transformação martensítica.

1. Introdução

O efeito de memória de forma e o comportamento pseudoelástico, observados em muitas ligas, são fenômenos estritamente ligados à transformação martensítica termoelástica. O efeito de memória é observado quando uma tensão é aplicada no estado martensítico; a deformação ocorre essencialmente pelo movimento de interfaces intervariantes ou por maclação. Quando se efetua um aquecimento acima da temperatura A_f , cada variante volta ao estado austenítico com orientação original por causa da reversibilidade cristalográfica. Portanto, a forma que está sendo "memorizada" é a forma da fase de alta temperatura, ou seja, a forma da fase austenítica. esse tipo de efeito de memória de forma é conhecido como "memória de ida". Por outro lado pode-se induzir numa amostra uma "memória de ida e volta". Neste caso, ambas as formas - da fase martensítica e da austenítica - são memorizadas. Isto é conseguido através de aplicação de tensões adequadas simultaneamente com ciclagens térmicas.

A pseudoelasticidade é um comportamento "elástico" anômalo que tem por origem a transformação martensítica induzida por uma tensão aplicada. O fenômeno pode ocorrer também pela reorientação das plaquetas de martensita, isto é, certas variantes são favorecidas em detrimento de outras conforme a tensão aplicada.

Várias ligas exibem, em maior ou menor grau, os fenômenos de efeito de memória de forma e de pseudoelasticidade. Entre elas, a liga TiNi equiatômica, ou próxima desta composição, é a mais conhecida pelo seu extraordinário desempenho, isto é, ela apresenta o efeito de memória de forma bem superior em relação a outras ligas. Não é intuito deste trabalho discutir os detalhes dos fenômenos descritos acima e tampouco discutir os detalhes da transformação

martensítica na liga TiNi. A descrição mais detalhada sobre o efeito de memória de forma, bem como a pseudoelasticidade, pode ser encontrada por exemplo, na referência(1). Quanto à transformação martensítica, existem inúmeras descrições com diferentes enfoques, em livros e em trabalhos publicados, como por exemplo, as referências de (2) a (7). Neste trabalho apresentaremos aspectos relacionados com a fabricação da liga e do fio de TiNi equiatômica, com efeito de memória de forma. A temperatura de fusão congruente desta liga é de 1310°C, e sua densidade, 6,45 g/cm³ (8).

2. Fabricação da Liga

A obtenção da liga TiNi equiatômica (55 wt%Ni) no estado perfeito e homogêneo não é uma tarefa simples, por causa da alta reatividade dos componentes. O cadinho de grafita reage tanto com níquel líquido como também com o titânio líquido; o carbono é altamente solúvel em níquel líquido e tem uma grande afinidade pelo titânio. As experiências de fusão com utilização de cadinhos de outros materiais, tais como alumina, zircônia e magnésia, não tem dado resultados satisfatórios. O nível de contaminação com oxigênio tem se revelado grande (8).

Apesar da alta solubilidade do carbono tanto em níquel como em titânio, a solubilidade do carbono não é apreciável na liga TiNi. Assim, para minimizar a contaminação com carbono é importante, durante o procedimento, evitar ao máximo o contato dos ingredientes com o cadinho de grafita, assim como é importante a utilização de grafita de alta pureza e de alta densidade.

2.1. PREPARAÇÃO DE ESPONJA DE TI

As matérias primas utilizadas para a obtenção da liga são: titânio em forma de esponja obtida no CTA e o níquel eletrolítico nacional. As esponjas de titânio foram consolidadas em forma de botões de 5 a 12 gramas num forno à arco de eletrodo não consumível com pressão de 38 a 50 cmHg de argônio ultra puro. A análise espectrográfica semi-quantitativa típica destes botões é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Análise espectrográfica semi-quantitativa de um botão de titânio.

Impurezas	Fe	Cr	Ni	Si	Al	Mn	Sn	Cu	Ca	W
Teor em ppm	120	< 90	< 90	< 12	80	< 60	120	300	275	900

A tabela 2 mostra a análise residual de gases realizada com técnica Evlograph.

Tabela 2 - Gases residuais do botão de titânio.

Gases	H	N	O
Teor (ppm)	58	801	702

Além do alto teor de gases, a análise constatou presença de 900 ppm de tungstênio. Esta presença de tungstênio é provocada pela contaminação através do eletrodo, cujo material é tungstênio toriado.

2.2. FUSÃO E LINGOTAGEM DA LIGA

Para evitar, ou melhor, para minimizar os efeitos de contaminação, a fabricação da liga foi realizada em duas etapas. Inicialmente, foi feita a fabricação da pré-liga no forno à arco, e posteriormente foram realizadas refusão e lingotagem num forno de indução à vácuo.

O procedimento seguido para obtenção da liga TiNi é o seguinte:

- Fusão de Ti e Ni, no forno à arco de eletrodo não consumível, em forma de lingote de seção aproximada de 1 cm² e 22 cm de comprimento. Este lingote é refundido 3 vezes nas mesmas condições. A câmara é inicialmente evacuada e preenchida com argônio ultra puro à pressão de 38 a 50 cmHg.
- Os lingotes obtidos são seccionados em pedaços de aproximadamente 2 cm e decapados em solução de 1HNO₃ : 2H₂O : 1/8 HF.
- Refusão das pré-ligas no forno de indução à vácuo. O cadinho utilizado é de grafita de alta densidade. A fusão foi realizada sob vácuo (10⁻³ à 10⁻² torr) e após completada a fusão a câmara foi preenchida com argônio.
- O vazamento foi realizado numa lingoteira de grafita de mesma origem do cadinho. A temperatura de vazamento foi estimada em 1400°C.

Os lingotes obtidos têm formato cilíndrico com 135 mm de comprimento e diâmetros de 12 mm e 15 mm (fig.1). A carga total fundida na etapa (c) foi de 594 g.

A pré-liga obtida na etapa (a), apesar de ter sido submetida a 3 refusões, não é uma liga homogênea. o fator heterogeneidade não é relevante ao passar para a etapa (c); o importante é que o titânio e o níquel estejam ligados, não importa em que proporção, para minimizar a reação com o cadinho. a homogeneidade de liga é assegurada na etapa (c) de refusão no forno de indução a vácuo.

3. Fabricação do Fio

A liga TiNi equiatômica pode ser trabalhada a

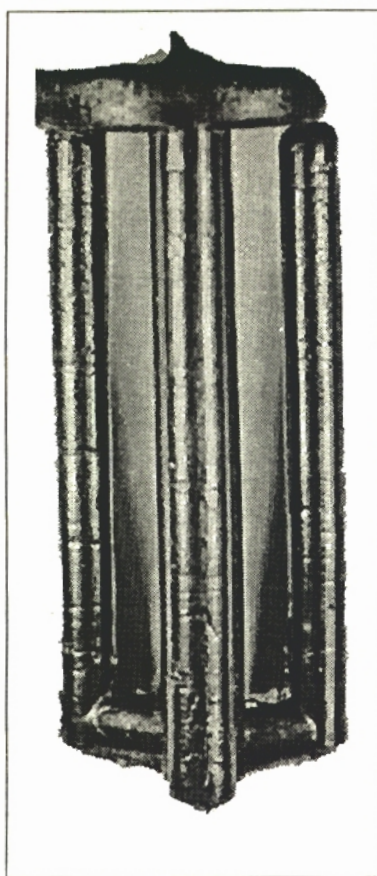


Figura 1 - Lingotes da liga TiNi, obtidos no forno de indução a vácuo.

quente por diversos métodos (laminação, forjamento, extrusão e forjamento rotativo). Um bom intervalo de temperatura para trabalho a quente é entre 700°C e 900°C. Acima de 900°C não é recomendado porque o material pode se tornar frágil (8). Além disso, acima de 900°C ocorre contaminação grande de oxigênio.

O fio foi confeccionado através da laminação utilizando os canais de perfil quadrado dos cilindros de laminação. O laminador utilizado é do tipo ourives. O trabalho a quente foi realizado na temperatura estimada de 800°C a 850°C. Para assegurar este intervalo de tempera-

tura, o aquecimento foi realizado a 900°C num forno de mufla. Toda operação foi realizada ao ar.

Antes do início da laminação o lingote é tratado à temperatura de 600°C por alguns minutos para formar um óxido superficial aderente que atua inclusive como lubrificante (8). No entanto, durante a sequência de laminação é inevitável a formação de um óxido indesejado, não aderente, por causa da alta temperatura de aquecimento. Quando isto ocorre é recomendável remover esta camada de óxido não aderente e repetir o tratamento para formação do óxido aderente.

A laminação do lingote cilíndrico foi realizada no início, com redução de área pequena (2 a 5%) até o cilindro adquirir seção aproximadamente quadrada. A partir daí a redução por passe foi de 10 a 15% até chegar à seção final de 1 mm².

O comprimento do fio de seção final de 1 mm² é limitado; o comprimento máximo obtido foi de 600 mm. Esta limitação é causada por dois entraves:

- Necessidade de cortar o fio para colocá-lo inteiro dentro do forno, e
- À medida que a seção diminui o resfriamento do fio torna-se mais rápido; enquanto uma extremidade está passando entre os cilindros, a outra extremidade já está abaixo da temperatura boa para trabalho a quente, causando a ocorrência de trincas.

Na última etapa, o fio de seção quadrada é transformado em fio de seção circular, através de desbaste e da utilização de uma fieira manual. A figura 2 mostra os lingotes, os fios e uma mola feita a partir desses fios de TiNi.

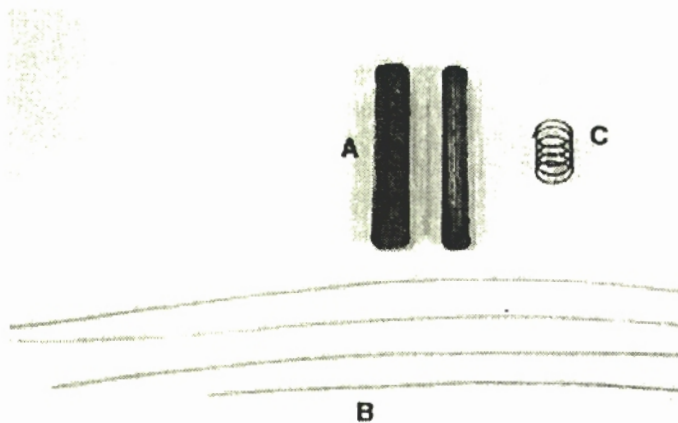


Figura 2 - (a) Lingotes da liga TiNi. (b) Fio de liga TiNi, obtidos por laminação a quente. (c) Mola com defeito de memória de forma, confeccionada com o fio de TiNi.

4. Observações Metalográficas

Durante a sequência de laminação à quente foram retiradas algumas amostras de diferentes graus de redução para poder acompanhar a evolução microestrutural. A preparação das amostras foi realizada por meio de técnicas convencionais para microscopia óptica. O ataque químico foi realizado com um reagente composto de 10%HF + 40%HNO₃ + 50%H₂O. As observações metalográficas foram realizadas nas superfícies transversal e longitudinal à direção de laminação, com o intuito de se ter uma idéia tridimensional dos eventuais defeitos ou da distribuição de fases secundárias.

Observa-se nas amostras não atacadas quimicamente, a presença de um grande número de bolhas juntamente com precipitados arredondados e brilhantes (figuras 3 e 4). As bolhas podem ter sido originadas em decorrência dos gases que saem de solução com a solidificação da liga; não se tratam de vazios de solidificação devido ao formato perfeitamente esférico e à superfície interna lisa. Os precipitados arredondados são provavelmente carbonetos formados a partir da contaminação com carbono dissolvido do cadinho. A grande concentração dos mesmos próximo às bolhas sugere que os precipitados formaram-se no metal líquido, sendo arrastados pelas bolhas em crescimento. As figuras 5 e 6 mostram a evolução desta estrutura durante a sequência de laminação a quente, isto é, para deformações crescentes.

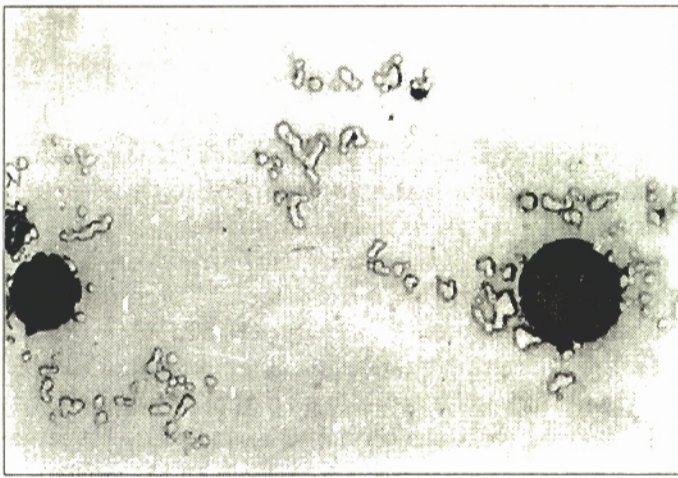


Figura 3 - Micrografia da liga TiNi - estado bruto de fusão, seção transversal, sem ataque. Aumento 400X.

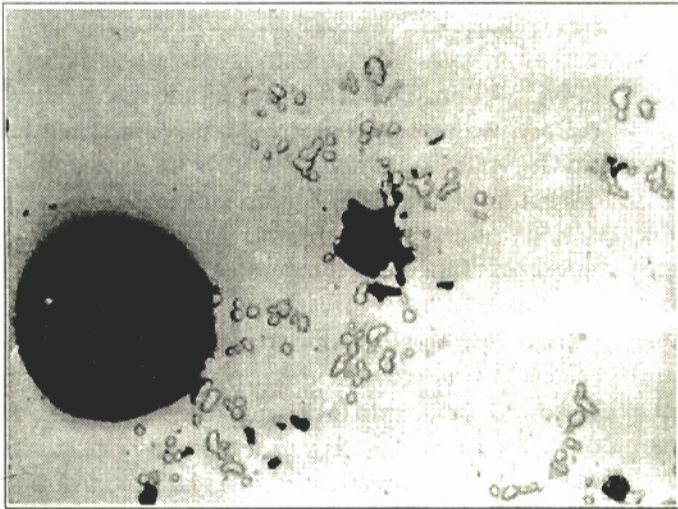


Figura 4 - Micrografia da liga TiNi - estado bruto de fusão, seção longitudinal, sem ataque. Aumento 400X.

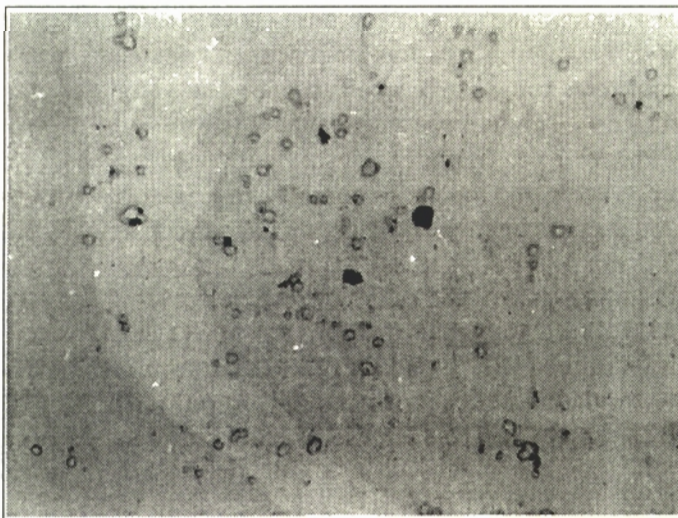


Figura 5 - Micrografia da liga TiNi - redução em área de 90% por laminação a quente, seção transversal, sem ataque. Aumento 400X.

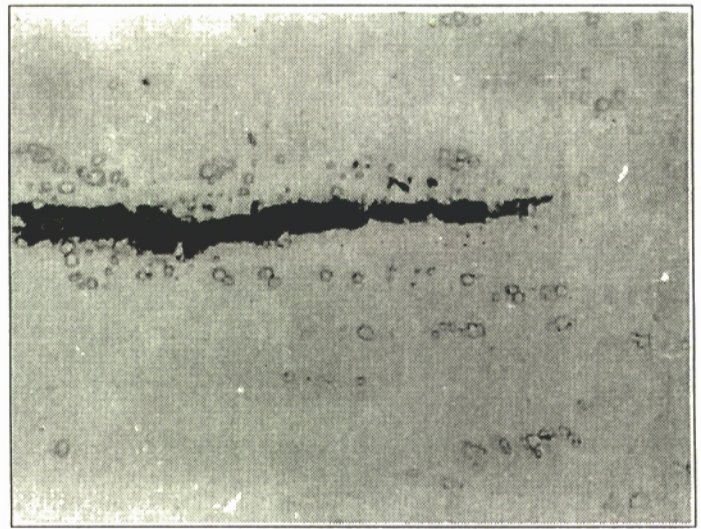


Figura 6 - Micrografia da liga TiNi - redução em área de 90% por laminação a quente, seção longitudinal, sem ataque. Aumento 400X.

Após o ataque químico ficam evidenciados uma microestrutura segregada e os contornos de grão, além de outros precipitados angulares em menores quantidades (figuras 7 e 8). É visível uma estrutura típica, similar à do eutético constituído pelo óxido Ti_4Ni_2O e pelo intermetálico TiNi (8). As figura 9 e 10 mostram a evolução microestrutural para deformações crescentes na sequência de laminação à quente.

As principais conclusões que podem ser tiradas das observações metalográficas na sequência de laminação à quente são: caldeamento das bolhas, redistribuição e diminuição dos precipitados, conversão dos óxidos lamelares em pequenas partículas uniformemente distribuídas e um sensível refino da estrutura granular, como já era esperado.

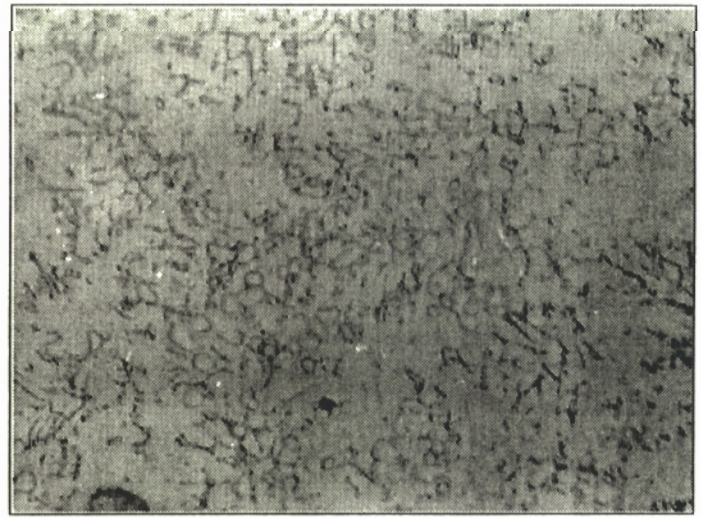


Figura 7 - Micrografia da liga TiNi - estado bruto de fusão, seção transversal, ataque 10 HF: 40 HNO_3 : 50 H_2O . Aumento 640X.

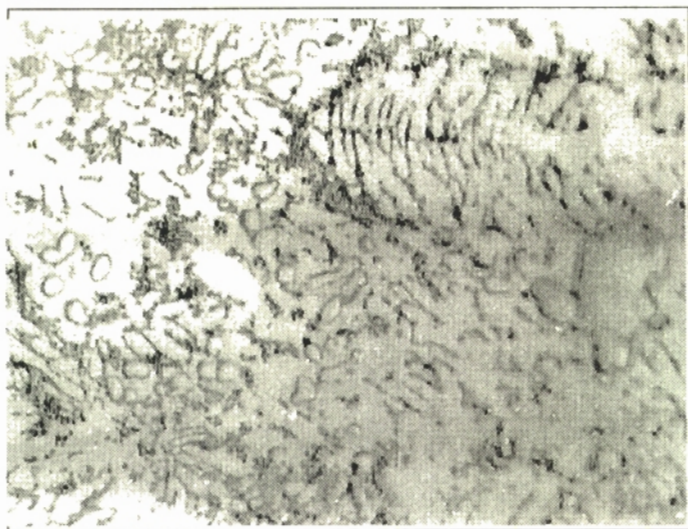


Figura 8 - Micrografia da liga TiNi - estado bruto de fusão, seção longitudinal, ataque 10 HF: 40 HNO₃: 50 H₂O. Aumento 640X.

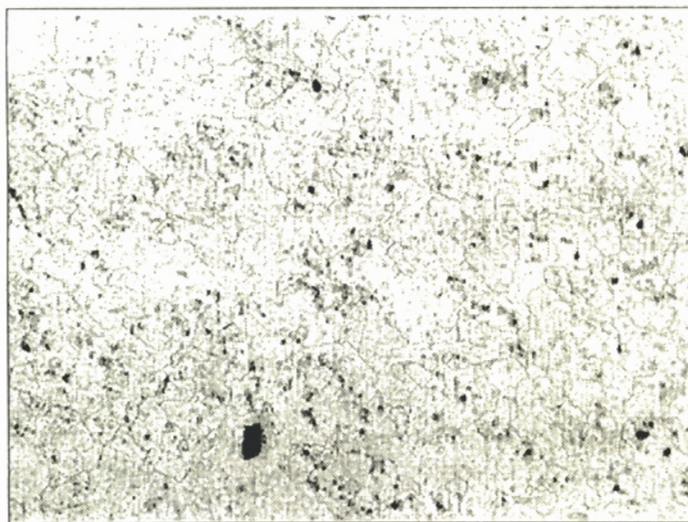


Figura 9 - Micrografia da liga TiNi - redução em área de 76% por laminação a quente, seção transversal, ataque 10 HF: 40 HNO₃: 50 H₂O. Aumento 64X.

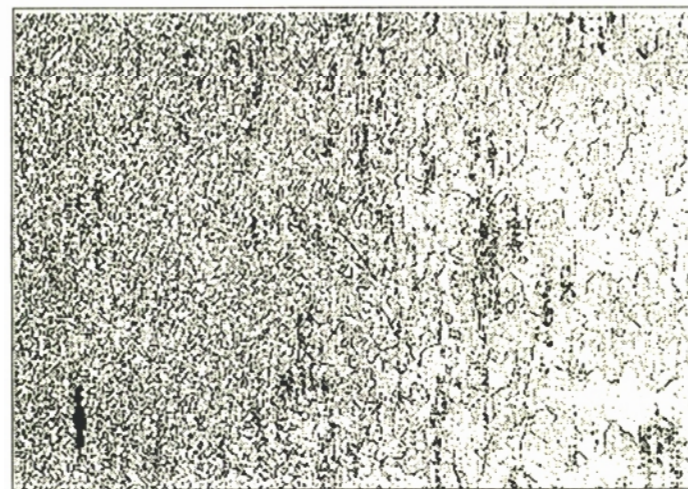


Figura 10 - Micrografia da liga TiNi - redução em área de 76% por laminação a quente, seção longitudinal, ataque 10 HF: 40 HNO₃: 50 H₂O. Aumento 64X.

5. Caracterização (da Transformação Martensítica)

A caracterização da transformação martensítica no produto final, fio de 1 mm de diâmetro, foi realizada através do método de medida do atrito interno. Este método tem sido amplamente utilizado e tem fornecido importantes subsídios nos estudos de transformação martensítica (9). A transformação martensítica é caracterizada pela existência de um pico de atrito interno entre as temperaturas M_s e M_f ; na transformação reversa este pico é observado entre A_s e A_f . Os valores de atrito interno na fase austenítica são pequenos, e na fase martensítica são em geral maiores do que na austenítica.

As medidas de atrito interno foram efetuadas em fios submetidos a diferentes tratamentos térmicos:

- (a) 650°C , 1 hora, seguido de resfriamento lento no forno.
- (b) 650°C , 1 hora, resfriamento rápido em água.
- (a) 800°C , 1 hora, e resfriamento rápido em água.

Apresentaremos somente os resultados das amostras submetidas aos tratamentos (a) e (b). O equipamento utilizado é um pêndulo de torção invertido de baixa frequência de oscilação. As figuras 11 e 12 mostram o atrito interno em função da temperatura para os fios com tratamentos (a) e (b) respectivamente. O que se observa é que o resfriamento rápido desloca o pico de transformação em direção às baixas temperaturas, e o atrito interno é bem mais elevado. O tratamento (a) é o que forneceu o efeito de memória de forma mais efetivo na temperatura ambiente. As temperaturas características obtidas na figura 11 são: $M_s = 52^\circ\text{C}$ $M_f \cong -30^\circ\text{C}$ $A_s \cong -10^\circ\text{C}$ $A_f = 72^\circ\text{C}$

Foi realizada também a difratometria de raio X à temperatura ambiente, em amostras de fios com os tratamentos (a) e (b) (figuras 13 e 14).

Mostraremos a seguir como podemos comparar os resultados de atrito interno com os espectros de difração de R-X. Na figura 13, os dois picos de maior intensidade estão indicados como A e B, e correspondem aos ângulos 2θ de 42,4 e 44,4 graus respectivamente. Vejamos agora os picos do espectro da figura 14. Nesta figura os principais picos observados são indicados como A, B, C, D, e E. Os picos A e B são as intensidades de reflexão correspondentes aos ângulos 42,4 e 44,4 graus como na figura anterior (fig. 13). Os outros picos - C, D e E - correspondem aos ângulos de 41,3, 43,8 e 45,0 graus respectivamente. De acordo com a referência (10), o pico a 42,4 graus corresponde à intensidade de reflexão do plano (110) da fase beta (estrutura B2) e picos a 41,3, 43,8 e 45 graus correspondem às reflexões dos planos da estrutura da fase martensítica (estrutura tipo B19), A reflexão que ocorre a 44,4 graus (pico B nos difratogramas) não variou de intensidade, portanto deve ser uma reflexão que não corresponde à estrutura TiNi.

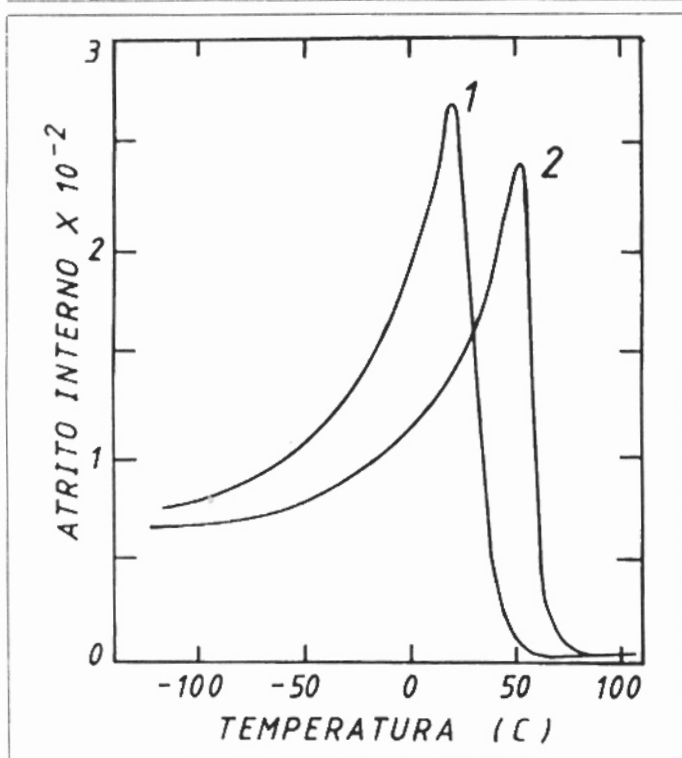


Figura 11 - Atrito interno em função da temperatura no fio de TiNi tratado a 650°C por 1 hora seguido de resfriamento lento. Curva 1: resfriamento. Curva 2: aquecimento. Taxa de variação da temperatura: 1 °C/min. Frequência à temperatura ambiente 0,52 Hz.

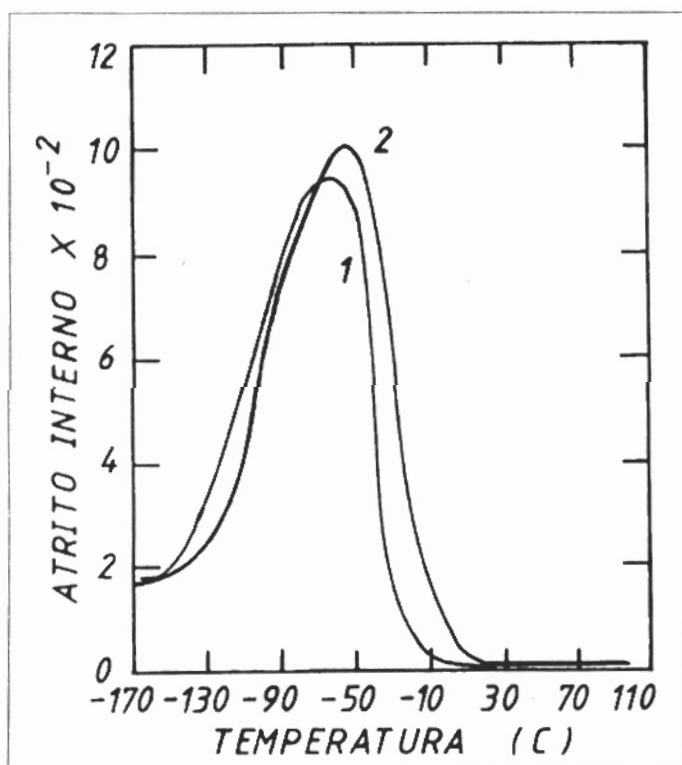


Figura 12 - Atrito interno em função da temperatura no fio de TiNi tratado a 650°C por 1 hora seguido de resfriamento rápido em água. Curva 1: resfriamento. Curva 2: aquecimento. Taxa de variação da temperatura: 1 °C/min. Frequência à temperatura ambiente 0,52 Hz.

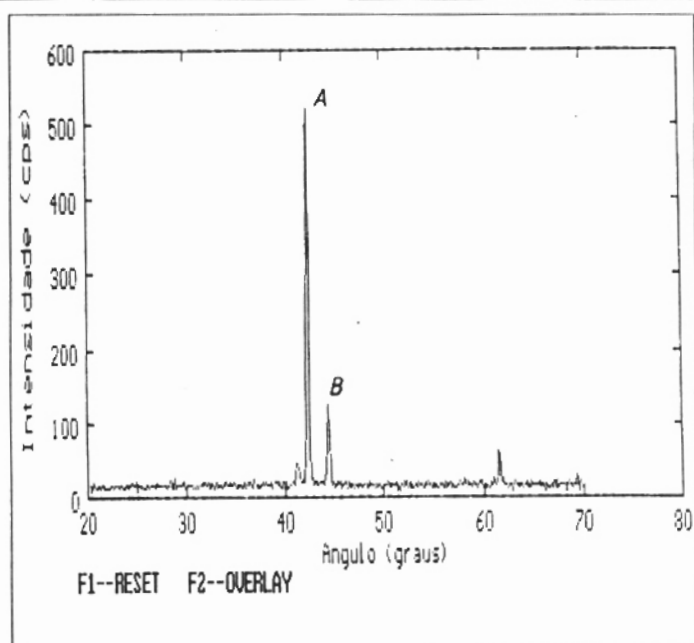


Figura 13 - Espectro de difração de raio X em amostra TiNi com tratamento a 650°C por 1 hora, resfriada rapidamente em água (tratamento (b)). Radiação CuK α .

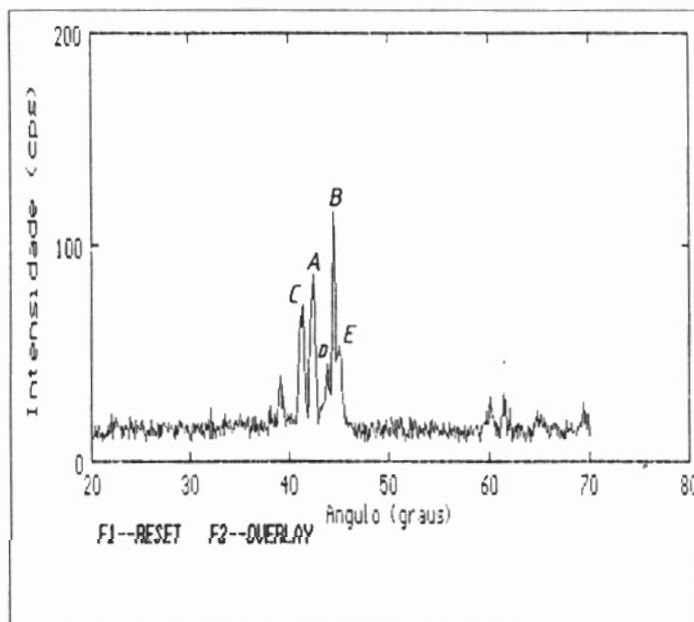


Figura 14 - Espectro de difração de raio X em amostra TiNi com tratamento a 650°C por 1 hora, resfriada lentamente no forno (tratamento (a)). Radiação CuK α .

Consideremos inicialmente os resultados da amostra com tratamento (b) (figuras 12 e 13). À temperatura ambiente, a medida de atrito interno mostra que a amostra está no estado austenítico; o difratograma confirma o resultado, exibindo o pico correspondente à reflexão do plano (110), da fase beta.

Para a amostra com tratamento (a), a medida de atrito interno em função da temperatura (fig. 11) mostra que na temperatura ambiente está ocorrendo a

transformação martensítica ($M_f < T_{\text{ambiente}} < M_s$). O difratograma da figura 14 confirma o resultado, mostrando que está ocorrendo um “desdobramento” do pico de intensidade de reflexão do plano (110) da fase beta, pela diminuição deste último e pelo aparecimento de picos correspondentes à estrutura martensítica.

Os resultados apresentados aqui mostram claramente que o fio obtido exibe transformação martensítica reversível cristalograficamente, que por sua vez é o principal requisito para se exibir o efeito de memória de forma.

6. Conclusões

O método de fabricação da liga TiNi apresentado neste trabalho, mostrou-se bastante eficaz para produção em escala de laboratório. Embora a finalidade não seja a produção em escala maior, o resultado indica que é possível realizar fusões em escala um pouco maior. Por exemplo, colocando as pré-ligas no fundo do cadinho e colocado por cima os pedaços de titânio e de níquel, tomando a precaução para que esses últimos não entrem em contato com a parede do cadinho. Outra alternativa seria adicionar Ti e Ni em quantidades corretas durante a refusão da pré-liga no forno de indução.

A conformação mecânica a quente dos pequenos lingotes de TiNi tem o mesmo efeito observado em outras ligas. O resultado é uma estrutura granular bem refinada e a conversão de óxidos e carbetos em partículas pequenas distribuídas uniformemente.

Os resultados das medidas de atrito interno e de difração de raio X foram apresentados aqui com intuito, tão somente de caracterizar o fio obtido. O resultado de atrito interno confirma a qualidade do fio através da exibição do pico devido à transformação martensítica. A difração de raio X confirma o resultado de atrito interno pelo “desdobramento” do pico correspondente ao plano (110) da fase austenítica.

Agradecimentos

Agradecemos profundamente a todos os integrantes da Divisão de Materiais do IPD/CTA (São José dos Campos) pelo fornecimento de titânio, pela colaboração e amizade. Nossos agradecimentos também ao Sr. Flávio Beneducce do IPT, pela utilização do forno de indução a vácuo e ao Sr. Nilton Itiro Morimoto da Engenharia Elétrica/EPUSP, pela utilização do difratômetro de R-X. Agradecemos também ao programa RHAE/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação tecnológica a um dos autores, C.S. Yamamoto.

Referências Bibliográficas

1. SHIMIZU, K. e K. Otsuka, *International Metals Reviews*, vol. 31 (3), 1986, pp. 93-114.
2. OLSON, G. B. e M. Cohen, *Metallurgical Transactions A*, vol. 7A, 1976, pp. 1897-1923.
3. OLSON, G. B. e M. Cohen, *Acta Metallurgica*, vol. 27, 1979, pp. 1907-1918.
4. GAUTIER, F. em “Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys” (Escole d’Ete d’Aussois, 1978), Les Editions de Physique, France, pp. 23-337.
5. GERL, M. em “Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys” (Escole d’Ete d’Aussois, 1978), Les Editions de Physique, France, pp. 459-521.
6. KOSHIMIZU, S. e W. Benoit, *Journal de Physique*, C4, vol. 43, 1982, pp. C4/679-684.
7. GUENIN, G. e P. F/Gobin, *Metallurgical Transactions A*, vol. 13A, 1982, pp. 1127-1134.
8. JACKSON, C. M.; H. J. Wagner e R. J. Wasilewski, *NASA Report*, NASA-SP5110, 1972.
9. VAN HUMBEEK em *Proceedings of the Summer School on Internal Friction in Solids*, Editores S. Gorkzyca e L. B. Magalas, Cracow, Poland, 1984, pp. 131-149.
10. MUKHERJEE, K.; M. Chandrasekaran e F. Millilo, em “Shape Memory Effects in Alloys”, *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications*, Toronto, Ontario, Canada, Editor Jeff Perkins, Plenum Press, 1975, pp. 177-201.