

PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS SELECIONADAS DE UMA LIGA DE Ti - Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA SOB CONDIÇÕES DE CARREGAMENTOS TERMOMECAÑICOS

Silva Júnior, J.L.(1); Gonzales, C.H. (1); Urtiga Filho, S.L. (1); Araújo Filho, O.O. (1); Ambrósio, F. (2);

(1) DEMEC - UFPE – Departamento de Engenharia Mecânica a UFPE.
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP:
50670-901 | Fone PABX: (81) 2126-8230.

jldorecife@yahoo.com.br

(2) IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Resumo

Esse trabalho consiste em investigar algumas propriedades e características selecionadas de fios de uma liga de Ti - Ni com Efeito Memória de Forma sob condições de carregamento termomecânicos. A caracterização metalúrgica do fio foi realizada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O comportamento termoelástico dos atuadores foi investigado por meio de ensaios de tração em banho térmico em equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Inteligentes, LMI do DEMEC da Universidade Federal de Pernambuco. Cada atuador foi submetido a tensões externas de carregamentos constantes que variaram de 45 MPa e 181 MPa num total de cinquenta ciclos. Dois atuadores foram investigados e a partir dos ensaios realizados foi possível obter a caracterização termomecânica de parâmetros físicos em cada atuador, tais como, deformações termoelásticas, temperaturas críticas de transformações, a variação dessas temperaturas ao longo dos ciclos térmicos de trabalho mecânico realizados, análise da histerese térmica, a relação entre tensão externa aplicada e deformação termoelástica.

Palavras-chave: Efeito Memória de Forma, Comportamento termomecânico, Comportamento termoelástico, Atuadores de TiNi.

THE SELECTED SHAPE MEMORY CHARACTERISTICS OF THE Ti-Ni ALLOY IN THERMO-MECHANICAL LOADING CONDITIONS

Abstract

This paper deals with the testing work to examine some selected shape-memory characteristics in the Ni-Ti alloy during the thermomechanical cycling. The variations of shape memory effect (SME) were assessed using a special bending set-up, and discussed with respect to different thermo-mechanical loading profiles. The required phase-transformation temperatures of the alloy under examination were achieved by applying the annealing process at different temperatures for different times. The phase transformation behavior was observed using a differential scanning calorimeter (DSC). It was found that the nature of a transformation cycle during two applied thermo-mechanical loading profiles (especially, the stress during reverse phase transformation), and also changes developed in the microstructure of a cycled material can affect behavior of strains.

Key-words: Shape Memory Effect, Thermomechanical Behavior, TiNi actuators.

1. Introdução

A transformação martensítica reversível e as propriedades funcionais únicas das ligas susceptíveis ao Efeito Memória de Forma (EMF) podem fazer desses materiais funcionais uma esplêndida escolha para aplicações em engenharia e medicina, podendo ainda estender essas aplicações para a indústria aeroespacial e de defesa. Por exemplo, as ligas do sistema TiNi com Efeito Memória de Forma são extensivamente utilizadas como microsensores e microatuadores onde as mesmas são submetidas a repetidos ciclos. Tais dispositivos que utilizam essas ligas com Efeito Memória de Forma freqüentemente trabalham sob diferentes condições de carregamento termomecânicos e conseqüentemente observa-se a ocorrência de um comportamento complexo durante os ciclos. Tem sido freqüentemente reportado na literatura que a repetição do Efeito Memória de Forma através de ciclos térmicos e termomecânicos resulta em alterações significativas nas propriedades de memória de forma (Temperatura características de transformação, recuperação da deformação e tensão residual da fase matriz). Em muitos casos, o assim

denominado, comportamento “degradacional” das características funcionais ocorre. Neste trabalho foram manufaturados dois atuadores helicoidais (molas) e executou-se procedimentos experimentais de caracterização dois fios e tratamentos termomecânicos dos atuadores de TiNi com Efeito Memória de Forma (EMF) ^(1,2).

2 Material e métodos

Neste trabalho utilizou-se um fio de uma liga de base equiatômica Ti-Ni com diâmetro de 0,66mm, produzido por processo de trefilação e doado pelo L’Institut National Des Sciences Appliquees de Lyon – INSA Lyon, França. Duas molas (atuadores) com 6 espiras, sendo 4 espiras ativas, com diâmetro externo de 4,0mm foram termoconformadas a partir do fio de Ti-Ni.

2.1 Conformação termomecânica e tratamento térmico

Os fios de Ti-Ni foram conformados plasticamente ao redor de parafusos com diâmetros; passo e hélices, próximos ao das molas desejadas. A figura 3.1 abaixo mostra esquematicamente o processo termomecânico de fabricação das molas a partir do fio de Ti-Ni. As molas foram obtidas com o respectivo diâmetro externo de 4,0mm e 6 espiras, sendo 4 ativas com comprimento de 7,0mm, cada. Após a conformação dos fios, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, com a finalidade de adquirir formato de molas e apresentar o efeito memória de forma. As molas foram submetidas a um tratamento térmico de betatização. Este tratamento térmico consistiu em aquecer a amostra a temperatura dentro da fase β , seguido de resfriamento rápido (têmpera) para possibilitar a retenção da fase metaestável (fase β) a baixas temperaturas. Os tratamentos térmicos foram executados em um forno a resistência elétrica do tipo mufla, monitorado por um termopar tipo K a uma temperatura de 450°C, durante 10 minutos. Em seguida, as amostras foram temperadas em recipientes contendo água a temperatura ambiente de 25°C, permanecendo 10 minutos nos recipientes

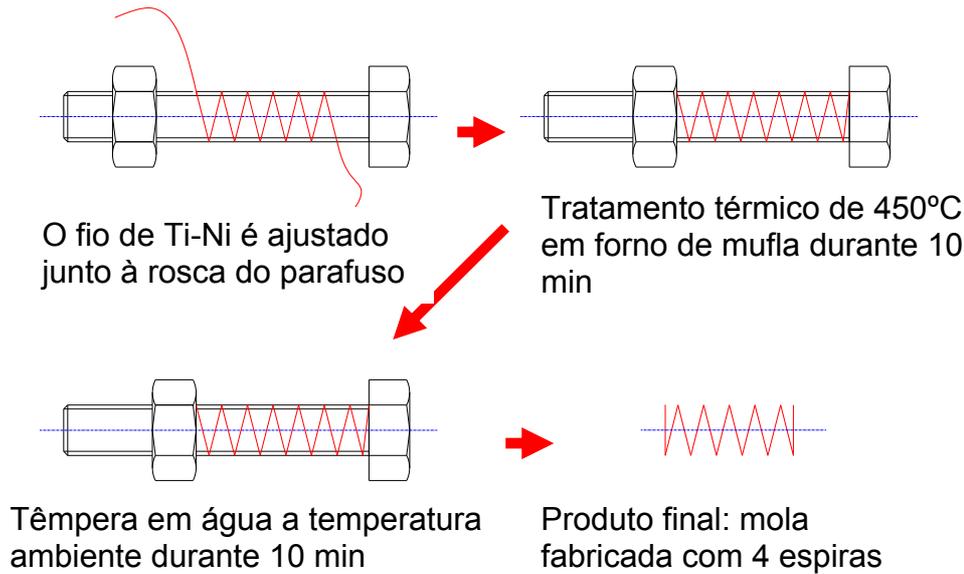


Figura 2.1. Fluxograma de fabricação das molas.

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV E Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X EDS

A caracterização pelas técnicas MEV-EDS de uma amostra do fio de Ti-Ni foi estabelecida para se determinar o percentual atômico dos elementos titânio e níquel e dessa forma estabelecer a composição química da liga em estudo, como também, a topografia da superfície, cristalografia e possíveis defeitos presentes no fio utilizado neste estudo. Uma amostra do fio foi utilizada e analisada em um microscópio eletrônico de varredura, pertencente ao Laboratório do Departamento de Física da UFPE.

2.3. Difratometria de raios-X

As estruturas das fases presentes nas microestruturas foram identificadas por difração de raios-X. O difratograma foi obtido em um difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD 600 utilizando radiação Cu-K α com comprimento de onda de $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. Os picos dos difratogramas foram identificados por comparação com os padrões de difração do ICDD.

2.4. Análise microestrutural por Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

Utilizou-se a técnica de DSC para se quantificar a evolução das alterações microestruturais e da das temperaturas críticas de transformação da liga obtidas por meio da entalpia de transformação de pequenas amostras do fio de Ti-Ni submetido a ciclos térmicos com intervalos entre -40°C a 140°C , com taxa de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$. As amostras utilizadas foram pesadas em balança eletrônica com precisão de (ver precisão) e foram submetidas a tratamentos térmicos em forno de mufla a 450°C , durante 10 minutos, seguido de uma de têmpera em água a 25°C com o objetivo de ser verificar a evolução microestruturas face ao tratamento térmico submetido, como também verificar o comportamento da liga sem a influência de carregamento externo. Os ensaios foram realizados em um equipamento DSC, da marca Mettler Toledo, pertencente ao Laboratório de Materiais Inteligentes do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE e as temperaturas neste ensaio foram obtidas pelo Método Gráfico das Tangentes.

2.5. Ensaios de tração sobre influência de carga constante

As molas foram submetidas a ciclos térmicos, por meio de ensaio de tração sob carga externa constante em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Inteligentes do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. A figura 2.2 mostra o esquema do equipamento do ensaio de tração. Este equipamento é composto por um banho térmico programável, que foi preenchida com óleo de silicone. O resfriamento do óleo ocorre por um sistema de refrigeração composto por um chiller acoplado à cuba do equipamento. Em seguida as molas foram imersas no banho e submetidas a 50 ciclos térmicos, aquecimento-resfriamento-aquecimento, com temperatura variando entre 10°C e 120°C e taxas de aquecimento e resfriamento igual a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A escolha do óleo de silicone se deu devido a fatores de segurança e proteção das molas contra oxidação. Para monitoramento e controle da temperatura foi utilizado um controlador programável da marca Cole-Parmer, devidamente acoplado ao banho térmico.

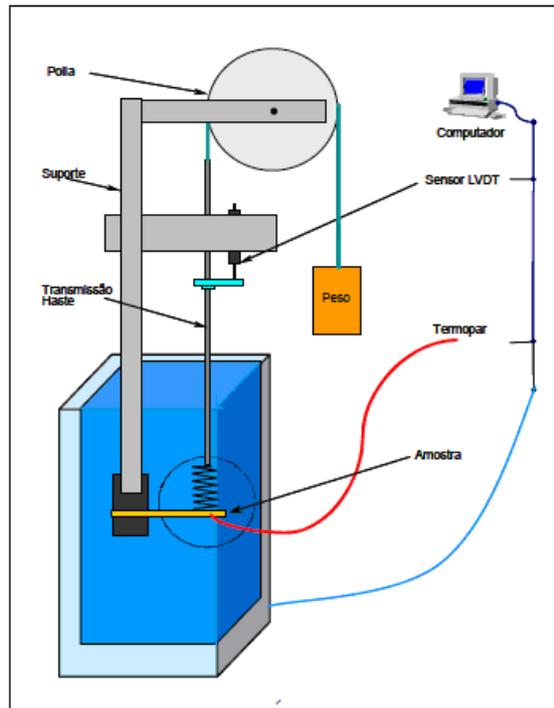


Figura 2.2. Esquema do dispositivo de ensaio de tração em banho térmico.

No banho térmico foram fixados 3 termopares tipo K (alumel-cromel) com o objetivo de monitorar as temperaturas críticas de transformação e ligados ao controlador de temperatura. A mola é fixada a uma haste e esta é acionada pelo movimento rotacional de uma polia, de peso desprezível, produzido pela carga externa aplicada. A fixação das molas foi feita de modo a garantir o máximo de esforço axial, desconsiderando-se qualquer esforço torsional. Um transdutor de deslocamento por variação linear (LVDT - linear variation displacement transducer) faz a captação dos dados do deslocamento da mola por meio de um sensor magnético e o transmite para o sistema de aquisição de dados e as informações obtidas são armazenadas em um computador. O sistema de aquisição de dados utilizado é da marca Novus. O objetivo deste ensaio foi comparar o comportamento sob influencia de cargas diferentes aplicadas nas molas, porém com tensões axiais equivalentes. Para determinação das tensões axiais equivalentes às cargas aplicadas, utilizou-se como fator de conversão procedimentos de cálculo utilizado em projeto mecânico de molas helicoidais. Dessa forma, as molas produzidas foram consideradas como elementos de máquinas submetidas apenas a esforços axiais de tração. A tabela 2.1 mostra um quadro comparativo entre as cargas aplicadas nas molas de 4,0mm com as respectivas tensões equivalentes ^(3,4).

Tabela 2.1. Quadro de Cargas Equivalentes e Tensões Aplicadas.

	Diâmetro	
Mola	1	2
Carga (g)	104	419
Tensão Cisalhamento (MPa)	45	181

3 Resultados

Os resultados apresentados são baseados nos ensaios realizados no fio de Ti-Ni de composição equiatômica. Serão apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização do fio por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), difratometria de raios-x, análise por calorimetria de varredura (DSC), e aos ensaios de caracterização termoelásticas das molas sobre influência de carga de tração constante.

3.1. Microscopia Eletronica de Varredura – MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X – EDS

Os fios de Ti-Ni, objeto desse trabalho de pesquisa, foram caracterizados por uma técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), seguida de uma microanálise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para identificação dos constituintes do material utilizado na confecção dos atuadores e Difração de Raios-X (DRX) para caracterizar as fases e suas respectivas estruturas. A figura 3.1 apresenta micrografia do MEV do fio de Ti-Ni onde são observadas nas superfícies do fio regiões deformadas devido ao processo de fabricação por trefilação.

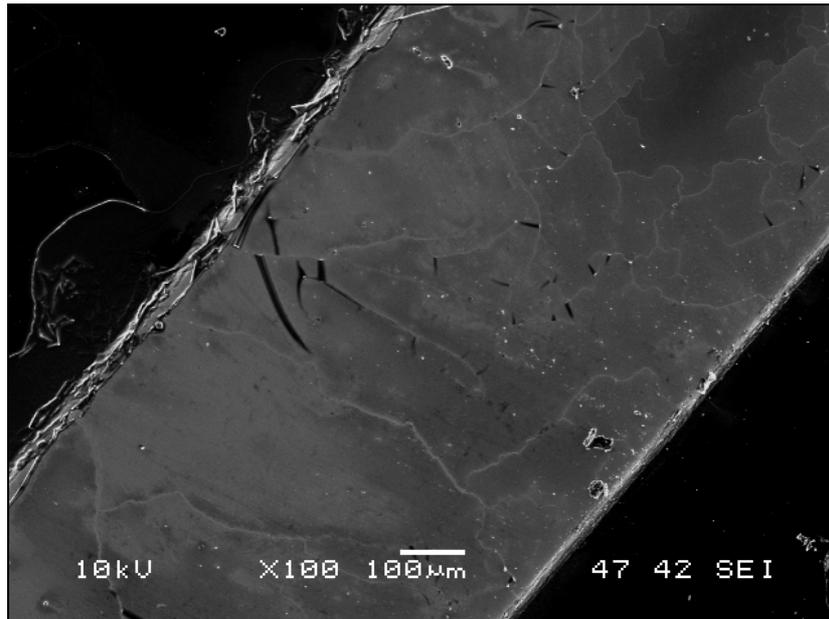


Figura 3.1. Imagem de MEV do fio de Ti-Ni. Elétrons secundários.

A observação da micrografia de MEV não permitiu observar os contornos de grãos. Isso ocorreu provavelmente devido ao ataque químico da amostra que não se mostrou efetivo e não permite uma avaliação conclusiva das fases constituintes do material. Na literatura micrografias desse material são dificilmente encontradas devido à dificuldade de preparação de amostras metalográficas. A figura 3.2 apresenta uma microanálise de EDS de uma amostra do fio de Ti-Ni utilizado na confecção dos atuadores investigados nesse trabalho. A microanálise de EDS do fio de Ti-Ni apresenta picos de titânio e níquel característicos da composição química do material. O pico de carbono observado pode ser atribuído a deposição química utilizada na preparação da amostra para a microscopia eletrônica de varredura.

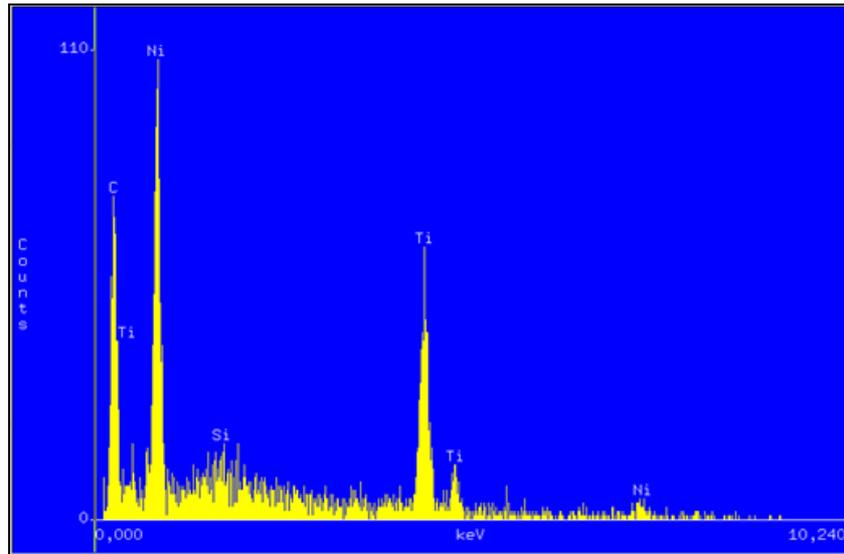


Figura 3.2. Microanálise de EDS de uma amostra do fio de Ti-Ni.

3.2. Caracterização do fio por difratometria de raios-X

A figura 3.3 apresenta um espectro de difração de raios-X (DRX) de uma amostra do fio de Ti-Ni utilizado. As fases características presentes no material são precipitados Ti_2Ni , $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 e a fase matriz $TiNi$, que foram indexadas por comparação com os padrões de difração do ICDD.

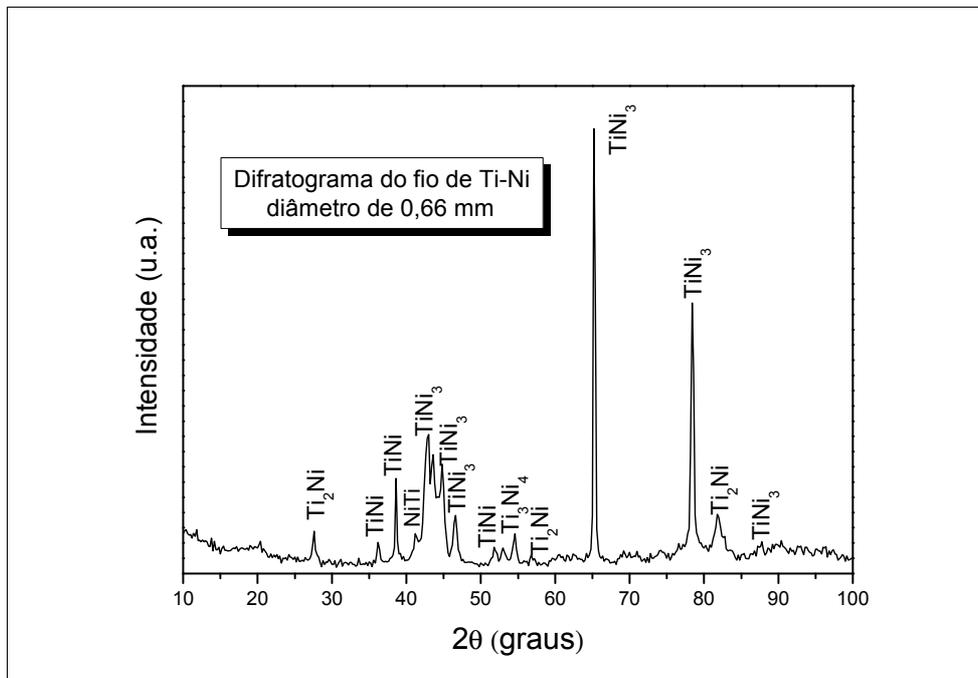


Figura 3.3. Espectro de DRX da amostra do fio de Ti-Ni.

3.3. Caracterização física por calorimetria diferencial de varredura

Uma amostra do fio de Ti-Ni, com 14mg, submetida ao tratamento térmico descrito anteriormente, foi caracterizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrando as alterações estruturais de interesse. Foram determinadas as temperaturas críticas de transformações, M_{So} , M_{Fo} , A_{So} , A_{Fo} , R_{So} , R_{Fo} da liga em estudo. O ciclo térmico proposto para este ensaio foi estabelecido para o intervalo de temperatura entre -40°C e 140°C . A figura 3.4 representa os resultados obtidos através do ensaio da amostra pela técnica de análise de DSC. De acordo com a análise realizada, observou-se que há o surgimento de apenas um pico durante o aquecimento, comprovando apenas a presença da fase austenítica (pico endotérmico). Durante o resfriamento, observou-se a presença de dois picos durante a transformação que revelou aparecimento da fase pré-martensítica, fase R, e uma fase martensítica, sendo a segunda responsável pelo efeito memória de forma da liga. Para este ensaio, a mostra foi submetida a dois ciclos térmicos contínuos. Após essa ciclagem térmica, constata-se que esta liga apresenta o efeito memória de forma. A figura 3.4 abaixo representa as curvas obtidas nos ensaios de calorimetria de varredura para a amostra do fio de Ti-Ni com tratamento térmico.

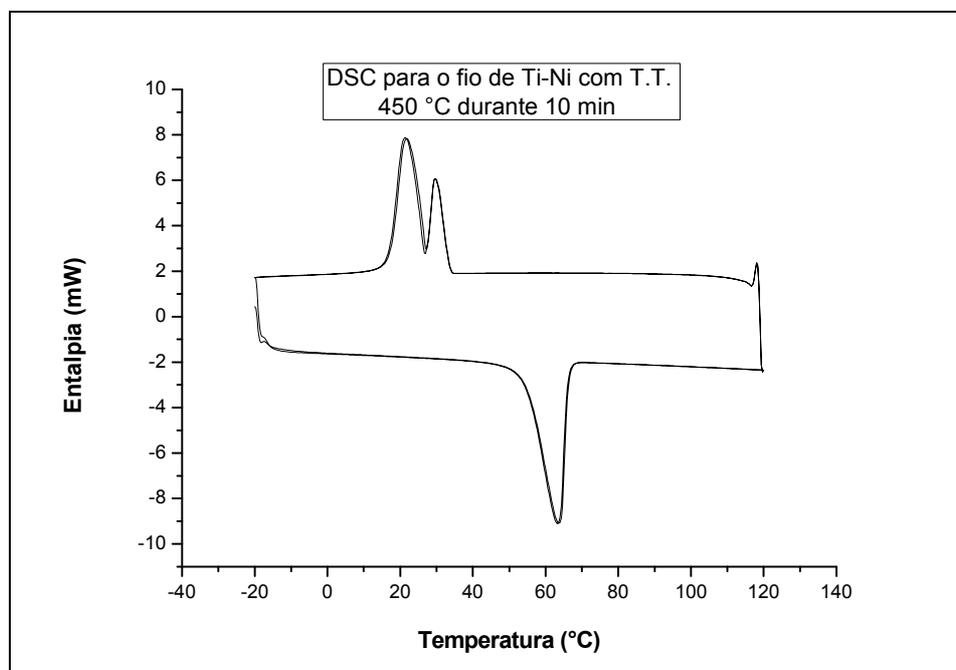


Figura 3.4. Curvas de DSC obtidas para o fio de Ti-Ni com T.T.

A partir das curvas estabelecidas foi possível determinar os valores médios para as temperaturas críticas de transformações para esta liga de Ti-Ni livre de carregamento. Os valores obtidos foram: $R_{So} = 32^{\circ}\text{C}$, $R_{Fo} = 18^{\circ}\text{C}$, $M_{So} = 30^{\circ}\text{C}$, $M_{Fo} = 18^{\circ}\text{C}$, $A_{So} = 50^{\circ}\text{C}$ e $A_{Fo} = 68^{\circ}\text{C}$ (figura 3.4).

3.4. Caracterizações termoelásticas dos atuadores sob carga de tração constante

3.4.1 Análise de resultados sob influência da tensão de 45 MPa

Para o atuador com diâmetro de 4,0 mm foi aplicada uma carga de 104g que gerou uma tensão cisalhante equivalente de 45 MPa. A partir das curvas obtidas da deformação termoelástica versus temperatura (figura 3.5), verificou-se que para este carregamento externo, foi produzido um pequeno efeito referente à histerese, durante a ciclagem. A deformação termoelástica recuperada foi de aproximadamente 0,8mm. Com relação às temperaturas críticas, os seus valores foram obtidos e constatou-se que ficaram muito próximos aos valores obtidos no ensaio de calorimetria de varredura. Dessa forma, o comportamento desse atuador, em relação à tensão de 45 MPa, pode ser comparado ao da amostra do fio submetida a ciclagem térmica em DSC sem a aplicação de carregamento externo. A figura abaixo mostra as curvas das deformações termoelásticas em função da temperatura para os cinquenta ciclos deste atuador. Foi observada a existência de histerese muito pequena. Isto se deve ao fato da tensão aplicada não ser suficiente para promover uma grande quantidade de agulhas de martensitas a se tornarem preferenciais durante o rearranjo das discordâncias, mas a tensão é suficiente para confirmar o fenômeno do efeito memória de forma durante a ciclagem térmica. Há também um estreitamento na região central da curva, em ambos os atuadores, promovendo a coincidência do instante do final da transformação da austenita com o início da transformação da martensita, dessa forma, coincidindo os valores de A_F e M_S ⁽⁵⁾.

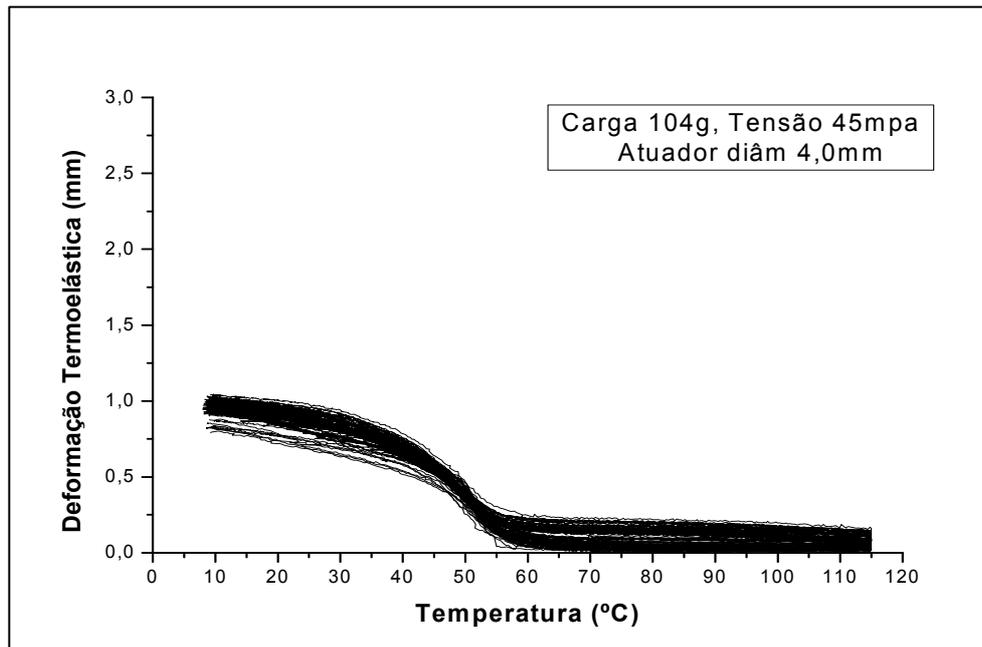


Figura 3.5. Curvas das deformações termoelásticas sobrepostas do atuador diâmetro 4,0mm sob tensão de 45 MPa.

A partir das curvas de deformações termoelásticas foi possível obter os valores correspondentes para as temperaturas críticas de transformações e analisar o comportamento da evolução destas temperaturas após a ciclagem térmica. A figura 3.6 mostra o comportamento das temperaturas críticas e da histerese em função do número de ciclos realizados.

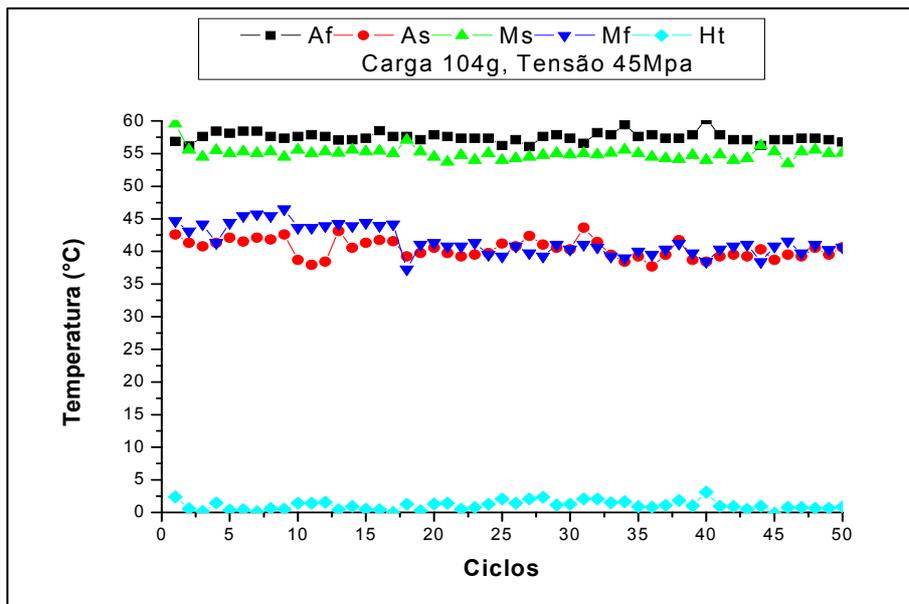


Figura 3.6. Comportamento das Temperaturas Críticas e histerese para o atuador de diâmetro 4,0mm sob a tensão de 45 MPa.

3.4.2 Análise de resultados sob influência da tensão de 181 MPa

A partir dos resultados obtidos e, sobretudo, devido ao constante aparecimento de fase R, foi proposto investigar qual carregamento influenciaria no efeito memória de modo a favorecer a transformação direta, sem o surgimento da fase R, isto é, a transformação da fase austenítica a martensítica, sem formação de fase secundária. Por hipótese, foi estabelecida a aplicação de uma carga de 419 g para o atuador de diâmetro de 4,0mm, correspondendo a 181 MPa. A figura 3.7 abaixo mostra as curvas obtidas para os cinquenta ciclos para o atuador. Obtidas as curvas das deformações termoelásticas, para o atuador de 4,0mm, foi verificado que não ocorreu o surgimento da fase R, fato esse devido ao valor elevado da tensão externa aplicada, suficiente para favorecer a transformação da fase martensita sem permitir a formação de fase secundária, ou seja, a fase R ⁽⁵⁾. Houve uma deformação termoelástica recuperada de 45,0 mm, portanto a deformação termoelástica teve seu valor aumentado com a nova intensidade da tensão aplicada. Verifica-se um acúmulo de micro deformações plásticas pode explicar a elevação da curva referente ao último ciclo em cerca de 10,0 mm em relação à curva de deformação termoelástica inicial. A tensão elevada promoveu deformações termoelásticas diferentes durante o resfriamento em relação ao aquecimento devido ao processo de reorientação das variantes de martensita e indução de discordância, diminuído a deformação reversível durante as ciclagens ⁽⁵⁾. Com relação à variação das temperaturas críticas, houve um aumento da temperatura M_s e da temperatura A_f , o que correspondeu conforme ao aumento da tensão, nos dois atuadores. A histerese térmica teve uma pequena redução, devido à diminuição da energia necessária para favorecer a transformação da fase martensítica em única etapa ^(5,6).

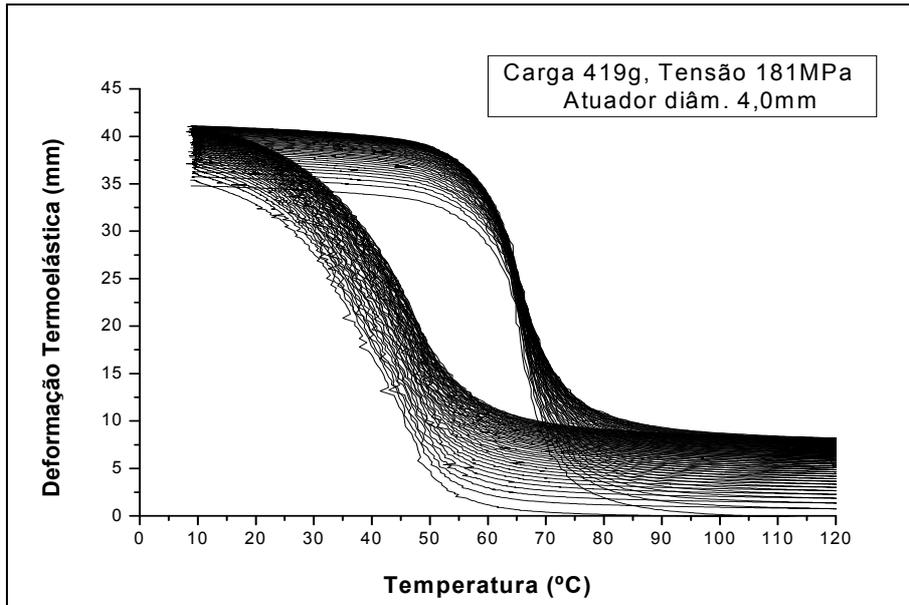


Figura 3.7. Curvas das deformações termoelásticas sobrepostas do atuador diâmetro 4,0 mm sob tensão de 181 MPa.

A figura 3.8 mostra o comportamento das temperaturas críticas e da histerese em função do número de ciclos realizados.

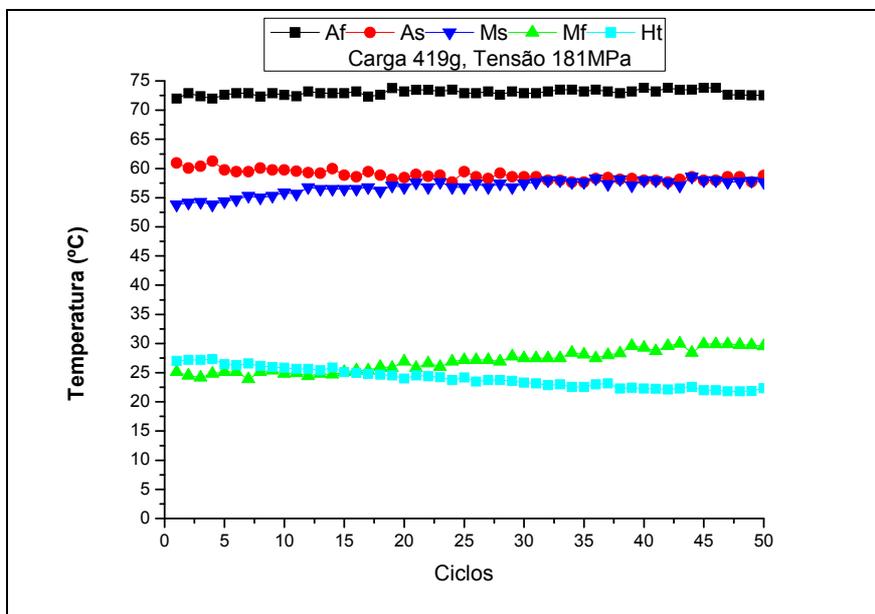


Figura 3.8. Comportamento das Temperaturas Críticas e histerese para o atuador de diâmetro de 4,0mm sob a tensão de 181 MPa.

4 Discussão

Procedeu-se a manufatura de um atuador helicoidal com 4,0 mm de diâmetro e submeteu-se o mesmo a tensões de 45 e 181 MPa. O aumento da tensão de tratamento termomecânico suprimiu a fase R. A partir dos resultados obtidos através das curvas de deformação termoelásticas, foi constatado que as tensões aplicadas também exercem influência direta na eficiência do efeito memória de forma em termos de deformação termoelástica. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que há uma evidente variação do comportamento dessas deformações com as tensões aplicadas de forma linear. Dessa forma, a deformação termoelástica também sofre influência direta da tensão ou carga aplica externa e tende a responder também de forma proporcionalmente direta, isto é, quanto maior a tensão, maior a deformação obtida. Porém, a partir de uma magnitude de tensão essa relação de incremento tende a inverter. Isto ocorre porque tensões excessivas podem dificultar o processo de reorganização das direções preferenciais das martensitas e assim produzir um efeito inverso, que é promover um início de estabilização das estruturas martensíticas e assim diminuir a eficiência do efeito memória de forma que é percebido pela diminuição das deformações termoelásticas obtidas. Ainda com relação aos resultados obtidos, para o atuador de diâmetro de 4,0 mm, a tensão de 181 MPa provocou uma inversão do aumento da eficiência do efeito memória. De forma prática, pode-se dizer que esta tensão é a que otimiza o efeito memória, produzindo a máxima deformação termoelástica obtida com valor de máximo de 45,0 mm para o atuador helicoidal de diâmetro de 4,0 mm. O comportamento termomecânico dos atuadores helicoidais, apresentados pelas curvas de deformação termoelástica versus temperatura corroborou de maneira inequívoca a fenomenologia do efeito memória de forma em todos os atuadores, considerando-se o diâmetro específico. As cargas aplicadas nos atuadores durante os ensaios de tração, realizados em banho térmico, promoveram um aumento da eficiência do efeito memória de forma, o que foi confirmado pelo aumento da deformação termoelástica recuperada.

5 Conclusões

1. Através da análise MEV-EDS, ficou evidenciado uma deformação na superfície externa do fio devido ao processo de trefilação e a presença dos principais constituintes da liga, com o níquel em maior quantidade;
2. A difração de raios-X, DRX, revelou alguns precipitados e a presença da fase matriz Ti-Ni;
3. A caracterização da amostra do fio por calorimetria diferencial de varredura, DSC, apresentou picos relacionados às duas principais estruturas, austenita e martensita, com aparecimento da fase R, evidenciando o efeito memória de forma;
4. Para a tensão de 45 MPa, os atuadores apresentaram pouca ou nenhuma histerese. A deformação termoelástica recuperada foi praticamente insuficiente, cerca de 0,8 mm no atuador de diâmetro de 4,0mm. As temperaturas críticas apresentaram variação constante com a ciclagem;
5. A tensão de 181 MPa fez reduzir a histerese no atuador. Não se constatou fase R para o atuador de 4,0 mm, aparecendo no outro atuador. As deformações termoelásticas foi de 35,0mm para o atuador de diâmetro de 4,0mm. Ocorreu um aumento das temperaturas críticas de transformação M_S e A_F permanecendo constante a partir do 25° ciclo para o atuador.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Pernambuco UFPE, ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, ao Departamento de Física da UFPE, ao CNPq e a FACEPE e ao IPEN-USP.

7. Referências

1. CHANG, S.H. AND WU, S.K. Isothermal effect on internal friction of Ti50Ni alloy measured by step cooling method in dynamic mechanical analyzer. *Journal of Alloys and Compounds*, 459: 155–159, 2008.
2. DE ARAÚJO, C. J.; GONZALEZ, C. H.; MORIN M.; GUÉNIN G. Influence of the Mechanical Loading History on the Stress Assisted Two Way Memory Effect in a Ti-

Ni-Cu Alloy. *61° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, Rio de Janeiro, 4: 181-188, 2006.

3. DIMITRIS, C. LAGOUDAS. *Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications*, USA, Texas, Springer. 2008.

4 Gonzalez, C.H., - “Estude des Comportements Electro-thermomécaniques et de la Stabilisation Martensitique d’aliages Monocristallins à Mémoire de Forme Base Cuivre”. Tese de Doutorado, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2002;

5 FIGUEIREDO, A. M. G.; MODENESI, P. J.; BUONO, V. T. L. Curvas de Vida em Fadiga de Baixo Ciclo de Ligas Superelásticas de NiTi. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 3(2), p.55-59, 2006.

6. GONZALEZ, C. H.; OLIVEIRA, C. A. N.; DE ARAÚJO, C. J.; URTIGA FILHO, S. L.; FILHO, O. O. A; PINA, E.A.C. Heat Treatments and Thermomechanical Cycling Influences on the R-Phase in Ti-Ni Shape Memory Alloys. *Materials Research*, 13(3): p.325-331. 2010.