FABRICAÇÃO DE UMA LIGA EQUIATÔMICA DE TINI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PELO MÉTODO PLASMA SKUL-PUSH PULL

Tarsila Tenório Luna da Silva (Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Programa de Pósgraduação de Engenharia Mecânica (PPGEM)) E-mail: tarsilatls@gmail.com
Fillipe Stephany de Souza Virgolino (Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Programa de Pósgraduação de Engenharia Mecânica (PPGEM)) E-mail: fsmecanica@gmail.com
Carlos Augusto do Nascimento Oliveira (Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica (PPGEM)) E-mail: cano.oliveira@gmail.com
Oscar Olimpio de Araujo Filho (Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Programa de Pósgraduação de Engenharia Mecânica (PPGEM)) E-mail: oscaroaf98@hotmail.com
Cezar Henrique Gonzalez (Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Programa de Pósgraduação de Engenharia Mecânica (PPGEM)) E-mail: oscaroaf98@hotmail.com

Resumo: O artigo em questão trata da fabricação de uma liga equiatômica de TiNi, com efeito memória de forma, através do método plasma *skul-push pull*. As ligas com memória de forma de TiNi são biocompatíveis, além disso possuem características de ativação e controle devido as suas propriedades termoelásticas, o que possibilita o seu uso em diversas áreas, tais como, petróleo e gás, aeroespacial e biomédica. As técnicas de caracterização desenvolvidas neste trabalho foram: difração de raios-x, onde foi verificada a presença das fases NiTi (B19'), monoclínica, referentes a martensita e a fase cúbica NiTi₂ (B2), referente a austenita, além do precipitado Ni₄Ti₃, fase romboédrica também conhecida como fase R; resistividade, usada para identificar as temperaturas de transformação, amplitudes e histereses da liga fabricada. Também foi realizado o ensaio mecânico de microdureza Vickers com objetivo de verificar se o método apresentou uma boa solidificação da liga e uma dureza coerente com a literatura estudada.

Palavras-chave: Efeito memória de forma, método plasma skul-push pull, transformações martensíticas.

MANUFACTURE OF AN EQUIATOMIC TINI ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT BY THE SKUL-PUSH PULL PLASMA METHOD

Abstract: The article in question deals with the manufacture of a TiNi equiatomic alloy, with shape memory effect, through the skul-push pull plasma method. Alloys with TiNi shape memory are biocompatible, and in addition have activation and control characteristics due to their thermoelastic properties, which allows their use in several areas, such as oil and gas, aerospace and biomedical. The characterization techniques developed in this work were: x-ray diffraction, where the presence of the NiTi (B19 '), monoclinic phases, referring to martensite and the cubic phase NiTi₂ (B2), referring to austenite, in addition to the precipitate Ni₄Ti₃, rhombohedral phase also known as R phase; resistivity, used to identify the transformation temperatures, amplitudes and hysteresis of the manufactured alloy. The Vickers microhardness mechanical test was also carried out in order to verify whether the method presented a good solidification of the alloy and a hardness consistent with the studied literature.

Keywords: Shape memory effect, skul-push pull plasma method, martensitic transformations.

1. Introdução

Ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas capazes de voltar a uma forma ou tamanho após aplicação de uma tensão externa ou variação de temperatura, quando submetido a um determinado número de ciclos térmicos (LAGOUDAS, 2008), (OLIVEIRA, 2007) e (PINA, 2006).

1.1 Efeito memória de forma

Os fenômenos do efeito memória de forma (EMF) são propriedades termoelásticas da transformação martensítica, podendo ser divididos em: efeito memória de forma simples, efeito memória de forma reversível, pseudoelasticidade, que dependendo da fase inicial a ser deformada, divide-se em: superelasticidade (matriz) e comportamento tipo borracha (martensita) (LAGOUDAS, 2008), (OLIVEIRA, 2007) e (PINA, 2006).

As LMF possuem duas fases: uma martensítica, de estrutura monocíclica, dútil e que ocorre a baixas temperaturas; uma austenítica, de estrutura cúbica, mais rígida e que ocorre a altas temperaturas. O efeito memória de forma simples ocorre com o material inicialmente no estado martensítico, onde ele sofre deformações, retomando ao estado austenítico, que é a fase mãe, após aquecimento acima da temperatura de transformação austenítica. A Figura 1 ilustra como se procede a transformação de fases em ligas com memória de forma (OLIVEIRA, 2007) e (STOECKEL, 1995).



Figura 1: Transformação de fases em ligas com memória de forma. Fonte: (PATIL E SONG, 2017) adaptada pela autora.

O efeito memória de forma duplo ocorre quando o material fica susceptível a "memorizar" uma forma a alta temperatura e outra forma a baixa temperatura. Este efeito é obtido através de um grande número de ciclos termomecânicos de aquecimento e resfriamento num intervalo que abrange as temperaturas críticas da transformação martensítica. Este procedimento é denominado de "treinamento" ou "educação". Após este procedimento, quando as tensões externas são eliminadas, uma amostra educada se deforma espontaneamente ao resfriamento e recomeça seu ciclo (CARDELÚS, 1996), (PEREIRA, 2006) E (STOECKEL, 1995).

O efeito superelástico ocorre quando a liga com memória de forma no estado

austenítico, sobre carregamento, apresenta transformação martensítica induzida por tensão. A recuperação da forma ocorre durante o descarregamento. Esta transformação martensítica resulta em uma grande deformação para uma relativamente baixa tensão (CARDELÚS, 1996), (PEREIRA, 2006) E (STOECKEL, 1995).

O comportamento tipo borracha é muito parecido com a superelasticidade, porém ele ocorre no estado martensítico quando se submete uma amostra no estado deformado a novos ciclos de deformação. Este efeito induz as LMF uma forte capacidade de amortecimento devido ao movimento reversível das interfaces martensita-martensita e ao movimento das interfaces martensita-austenita (CARDELÚS, 1996), (PEREIRA, 2006) E (STOECKEL, 1995).

1.2 Transformações martensítica

Transformação Martensítica (TM) é uma transformação de fase ocorrida no estado sólido, devido a uma função displaciva de primeira ordem (sem difusão), resultante do cisalhamento dos átomos da fase mãe (fase austenita) que possui estrutura cúbica de super rede, alta simetria e uma variante. A maioria destas estruturas são CCC, porém há exceções em algumas ligas com rede desordenada (InTi, FePd e MnCu) onde a fase mãe é CFC. Este cisalhamento resulta numa nova fase, denominada martensita de menor simetria e 24 variantes, que pode ter estrutura cristalina tetraédrica, monocíclica, hexagonal ou ortorrômbica. Esta transformação é exotérmica, ou seja, libera energia (FUNAKUBO, 1987), (GONZALEZ, 2002), (LAGOUDAS, 2008), (OTSUKA & WAYMAN, 1998) e (STOECKEL, 1995).

A transformação martensítica que ocorre nestas ligas induz as propriedades termoelásticas, que são cristalograficamente reversíveis, ou seja, o reaquecimento a temperatura acima de temperatura final da transformação da austenítica (A_F) reverte o efeito induzido na liga. O crescimento das agulhas da martensita depende do equilíbrio da energia livre entre as fases austenita (mãe) e martensita. Esta energia é composta de uma fase motriz (potencial químico), que é a energia livre de Gibbs das fases (acomodação da mudança de estrutura cristalina), e das forças resistivas (não-químicas) constituídas pela energia de deformação elástica e a dissipação de energia devido às resistências passivas ao movimento da interface (OLIVEIRA, 2007) e (PINA, 2006).

A falta da difusão neste processo faz com que a TM ocorra quase instantaneamente, em velocidades comparáveis a velocidade do som nos sólidos (~103m/s). Esta transformação é caracterizada por uma baixa variação de volume e um alto cisalhamento num plano. A fase martensita possui um plano de hábito específico composto de plaquetas (ou agulhas) achatadas. Durante a transformação, múltiplos planos de hábito podem coexistir em um monocristal de austenita, devido à simetria destes cristais. As placas com mesmo plano de hábito e mesma direção de cisalhamento são denominadas variantes da martensita (CARMA, 2001).

A temperatura e a deformação são as variantes termodinâmicas externas que influenciam na TM. É esta deformação que confere nos materiais uma forma a alta e outra a baixa temperatura, e dá-lhes a capacidade de deformação reversível (CARMA, 2001).

As transformações termoelásticas podem ser representadas através do diagrama de histerese demonstrado na Figura 2. Essa histerese é resultante da dissipação de energia causado pelos choques das discordâncias alinhado a criação de defeitos cristalinos. A

histerese térmica nas ligas com memória de forma é medida pela diferença entre a fração de 50% de martensita transformada e 50% de austenita transformada. O diagrama também demonstra a amplitude de resfriamento (e_C) e de aquecimento (e_H) (CASTILHO, 2001), (OLIVEIRA, 2007) e (PINA, 2006).



Figura 2 – Diagrama de histerese. Fonte: (CARMA, 2001).

Onde:

M_S: Temperatura inicial da transformação martensítica.

M_F: Temperatura final da transformação martensítica.

M₅₀: Temperatura a 50% da fração de martensita transformada.

As: Temperatura inicial da transformação austenítica.

A_F: Temperatura final da transformação austenítica.

A₅₀: Temperatura a 50% da fração de austenita transformada.

 H_T : Histerese térmica da transformação ($H_T = A_{50} - M_{50}$).

 e_C : amplitude térmica de resfriamento ($e_C = M_F - M_S$).

 e_H : amplitude térmica de aquecimento ($e_H = A_F - A_S$).

1.3 Objetivos e justificativas

O objetivo deste trabalho foi a fabricação de uma liga equiatômica de TiNi, com efeito memória de forma, através do método plasma *skul-push pull*.

Os objetivos específicos foram:

- Identificar as fases existentes através da técnica de difração de raios-X;
- Identificar as temperaturas de transformação martensítica através da técnica de resistividade;

 Verificar a dureza da liga através do ensaio mecânica de microdureza Vickers.

A justificativa desse estudo dar-se pela ampla aplicação das ligas de memória de forma de TiNi em diversos campos, tais como biomédico, devido a sua biocompatibilidade, como também aeroespacial e indústria de petróleo e gás, devido as suas características de ativação e controle (Simões, 2017).

2. Materiais e métodos

Esta secção apresenta os materiais e métodos utilizados na fabricação da liga.

2.1 Material

A Tabela 1 apresenta a composição química da liga fabricada em peso percentual e em percentual atômico.

Tabela 1 – Composições químicas das ligas TiNi.

Liga	Ti(%at)	Ni(%at)	Ti(%p)	Ni(%p)
Equiatômica	50	50	45	55
Fonte: (AUTORA, 2	020)			

A massa total da liga fabricada foi de 10g. Para garantir a precisão do peso de cada liga foi utilizada uma balança de precisão da marca Mettler com resolução de 0,1mg e capacidade de 220g.

2.2 Método plasma *skull push-pull* (PSPP)

As ligas foram fabricadas pelo método de fusão à Plasma *Skull Push-Pull*, no forno Discovery Plasma da marca EDG – Equipamentos e controles Ltda. Este forno utiliza o plasma como meio de transmissão de energia para fundir os materiais. O plasma é um gás ionizante e altamente aquecido, seu calor é suficiente para fundir praticamente todos os metais e suas ligas de forma limpa e eficiente. O forno utiliza o gás argônio, que é um gás inerte (FERNANDES, 2013).

A Figura 3 apresenta as partes constituintes do forno de fusão à plasma e a sequência do processo PSPP, que recebe esse nome devido a pressão exercida pelo vácuo sobre o material na cavidade do molde, realizando o preenchimento contínuo do molde. No início do processo é feito a acomodação do material no cadinho de cobre, a distância entre o material e a tocha é controlada e medida por um padrão determinado pelo fabricante, caso a altura do material não esteja no padrão a máquina relatará erro, outro ponto que deverá ser controlado é a posição dos materiais quando tratando-se de ligas, o material de maior ponto de fusão deverá ficar mais próximo a tocha. Após fechada a câmara e acionado a máquina, a tocha do eletrodo de tungstênio será acionada e fará

movimentos rotativos propiciando que o material funda através do procedimento *Skull*, processo onde o material funde-se através de uma camada fina, o tempo de fusão será determinado pelo tipo de material a ser fundido, no caso de ligas de TiNi este tempo é de 30s e formará um botão do material. Por último, o gás argônio é injetado na câmara ocasionando a injeção (empurrando) no molde do material, por conta dessa sequência empurra-puxa dar-se o nome ao processo *Push-Pull* (SIMÕES, 2017).



Figura 3: Esquema do forno por plasma (a-d) e Sequência do processo PSPP para fusão e injeção em molde. Fonte: (SILVA, 2014).

2.3 Resistividade

O experimento de resistividade será realizado utilizando o método dos 4 pontos. Quatro fios equidistantes são soldados na superfície da amostra. Uma fonte de energia fornecerá uma corrente entre os dois fios externos e, consequentemente, uma voltagem é captada pelos fios internos (MEDEIROS, 2001).

Leituras de tensão serão realizadas na amostra submersa em banho térmico para que as temperaturas de transformação termoelásticas sejam identificadas (REIS et al., 1995). As temperaturas usadas neste experimento variaram de -10°C até 100°C.

2.4 Difração de Raios-X

O difratômetro utilizado neste trabalho foi o Shimadzu modelo XRD-7000, as condições de medição utilizadas estão presentes da Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de medição do DRX.

Tubo de raios X	Fenda	Gráfico
Target: Cu	Divergência: 1°	Ângulo de varredura: θ à 2θ
Voltagem: 40kV	Dispersão: 1°	Range de varredura: 15° à 80°
Corrente: 3mÅ	Receptora: 0,15mm	Velocidade: 1°/min

Fonte: AUTORA (2020).

As fases foram identificadas pelo método de Hanawalt, este cientista construiu fichas de difração de fases conhecidas que identificam fases através das distâncias interplanares e das intensidades relativas. As distâncias interplanares foram calculadas através da Lei de Bragg. A intensidade relativa de uma linha pode ser medida como a razão de sua altura pela altura da maior linha do difratograma (CULLITY & STOCK, 2001) e (RODRIGUES, 2005).

2.5 Ensaio de Microdureza

Um ensaio de dureza visa medir a resistência de um material a uma deformação plástica localizada. O ensaio de microdureza Vickers é uma técnica de medição de dureza onde um penetrador de diamante com geometria piramidal e pequeno diâmetro é pressionado sobre a superfície da amostra. Este ensaio é denominado por ensaio de microdureza por aplicar cargas baixas entre 1 e 1000g (ASKELAND & PRULÉ, 2012) e (CALLISTER, 2002).

Os ensaios foram realizados no microdurômetro Vickers da marca Emcotest modelo DuraScan. Foi utilizada uma carga de 500g com tempo de aplicação de 15s, sendo realizadas 10 impressões para cada amostra superficial e transversalmente.

3. Resultados

Esta secção apresenta os resultados dos experimentos realizados, bem como suas conclusões.

3.1 Resistividade

As Figuras 4 e 5 apresentam as temperaturas de transformação das ligas fabricadas, elas foram obtidas pelo método da resistividade descrito na seção 2.3.



Figura 4: Temperaturas de transformação austenítica da liga equiatômica 55Ni_45Ti. Fonte: (AUTORA, 2020).



Figura 5: Temperaturas de transformação martensítica da liga equiatômica 55Ni_45Ti. Fonte: (AUTORA, 2020).

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de transformação austenítica e martensítica, iniciais e finais, bem como as amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese térmica da liga fabricada.

Liga	As	AF	A50	ен	Ms	MF	M50	ec	Нт
55Ni_45Ti	2,5°C	22,4°C	12°C	19,9°C	22,4°C	-0,6°C	13,5	-23°C	-1,5°C

Tabela 3 – Temperaturas de transformação, amplitudes e histereses da liga fabricada.

Fonte: Autora (2020).

O experimento de resistividade apresentou picos de transformações martensíticas característicos das ligas com memória de forma. Algumas ligas de TiNi apresentam temperaturas de transformação bem abaixo do 0°C podendo chegar a um M_F de aproximadamente -50°C, o que torna difícil sua aplicação por necessitar de um amplo resfriamento para uso, o que não foi o caso da liga apresentada, possibilitando assim uma variedade de aplicações. A histerese térmica baixa apresentada pela liga é um fator benéfico visto que em ligas com histerese térmica alta há o risco da perda do efeito memória de forma, também denominado amnésia (SILVA, 2014).

3.2 Difração de Raios-X

O gráfico da Figura 6 apresenta as fases obtidas da difração de raios-X da amostra com 55%Ni e 45%Ti, equiatômica. A amostra apresentou as fases: NiTi (Monoclínica), referente a martensita, $Ni_{2,67}Ti_{1,33}$ (Romboédrica) e Ni_4Ti_3 (Romboédrica), referentes a fase R e a fase cúbica NiTi₂ referente a austenita.



Figura 6: Espectro de Difração de raios-X da liga 55Ni_45Ti. Fonte: (AUTORA, 2020).

A liga apresentou a fase NiTi (B19'), monoclínica, referentes a martensita e a fase cúbica NiTi₂ (B2) referente a austenita, o precipitado Ni₄Ti₃, fase romboédrica também conhecida como fase R. Esse fenômeno, anteriormente considerado como uma fase prémartensita, consiste também na fase martensita, porém com 8 variantes e pode prejudicar a nucleação da liga (MAGELA, 2010).

3.3 Ensaio de Microdureza

A Tabela 4 apresenta os dados de dureza obtidos no ensaio de microdureza Vickers para a liga equiatômica 55Ni_45Ti.

	SUPERFICIAL	TRANSVERSAL
	HV(500g)	HV(500g)
1ª impressão	298,0	274,0
2ª impressão	296,0	294,0
3ª impressão	296,0	310,0
4ª impressão	291,0	329,0
5ª impressão	294,0	323,0
6ª impressão	323,0	326,0
7ª impressão	323,0	298,0
8ª impressão	321,0	318,0
9ª impressão	321,0	303,0
10ª impressão	291,0	298,0
Média	297,0	306,5
Desvio padrão	14,5	17,2

Tabela 4: Dureza da liga 55Ni_45Ti, média e desvio padrão.

Fonte: Autora (2020).

4. Conclusão

Os resultados obtidos se mostraram coerentes com a literatura estudada. De acordo com Silva (2014), o ensaio de microdureza Vickers superficialmente em amostras semelhantes e obteve 287,7 HV. Os valores médios encontrados em ambas as posições, superficial e transversal, se mostraram bem próximos, o que sugere uma boa solidificação da liga.

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização realizadas mostraram que o método de fabricação à plasma *Skull-Push Pull* possibilitou a fabricação de uma liga com boa homogeneidade, dureza no range esperado, além de fases e temperaturas de transformações martensítica condizentes com a literatura estudada, demonstrando assim que a liga apresenta o efeito memória de forma.

A difração de raios-X da liga apresentou o precipitado Ni₄Ti₃, fase romboédrica também conhecida como fase R, porém o experimento de resistividade não identificou as temperaturas de transformação desta fase, apresentando apenas um pico proeminente característico da fase martensita.

Referências

ASKELAND, D.R. & PRULÉ, P.P. tradução Vertice Translate e All Tasks revisão técnica Glória Dulce de Almeida Soares, Ivan Napoleão Bastos, Wagner Figueiredo Secco. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC Editora S.A, 5ªEdição, 2000. ISBN 9788521621249.

CARMA. Alliages a memoire de forme. Centre d'Animation Regional en Materiaux Avance. Décember, 2001.

CARDELÚS, M. J. *Estudi experimental de l'estabilitat relativa de fases em el Cu-Al-Be.* Tese de Doutorado – Universitat de Barcelona. Departamento d'Estructura i Constituents de La Matéria. Barcelona, 1996.

CASTILHO, W.S. Algumas aplicações das ligas com memória de forma Shape Memory Alloys – *SMA*. Universidade de Brasília. Sinergia, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 99-108, jan/abr 2011.

CULLITY, B.D. & STOCK, S.R. *X-ray Diffraction. ISBN # 0-201-61091-4.* Editora Prentice-Hall do Brasil, Ltda., Rio de Janeiro, 2001.

FERNANDES, F. M. B. Shape Memory Alloys – Processing, Characterization and Applications. InTech, Croatia, 2013.

FUNAKUBO, H. *Shape memory alloys.* London: Gordon and Breach Science Publishers. 270p. ISBN 2-88124-136-0, 1987.

GONZALEZ, C.H. Etude des comportements electro-thermomécaniques et de La stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre. Tese de Doutorado – L'Institut National des sciences appliques de Lyon. Matériaux de Lyon. Lyon, 2002.

LAGOUDAS, D. C. Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Application. Edited by Lagoudas, D. C., Springer, Texas-USA, 2008. ISBN 978-0-387-47685-8, 2008.

MEDEIROS, M. H. F. Estudo de variáveis que influenciam nas medidas de resistividade de estruturas de concreto armado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil - © Revista de Engenharia Civil, ISSN 0873 – 1152, 2001.

OLIVEIRA, C. A. N. Caracterização termoelástica de atuadores helicoidais da liga Cu-Zn-Al com *memória de forma*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica (Materiais e Fabricação) – Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

OTSUKA, K. & WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*. Edited by K. Otsuka and C. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998.

MAGELA, J. O. Influência de TT e mecânicos nas temperturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com EMF". Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

PATIL, D. & SONG, G. A review of shape memory material's applications in the offshore oil and gas industry. Smart Mater. Struct. 26 (2017) 093002 (17pp), 2017.

PEREIRA, E. C. Influência de tratamentos termo-cíclicos sem e sob cargas na estrutura e propriedades da liga monocristalina à base de Cu-Al-Ni com efeitos não elásticos. Dissertação de

Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2006.

PINA, E. A. C. *Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica (Materiais e Fabricação) – Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

REIS, R. P. B.; DE ARAÚJO, C. J.; SILVA, L. A. R. & QUEIROGA, S. L. M. Desenvolvimento de um Sistema de Medição da Variação de Resistência Elétrica em Função da Temperatura: Aplicação a Caracterização de Ligas com Memória de Forma. Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. 2006. Recife. Anais do Quarto Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), Recife, Brasil, p. 1–10, 2006.

RODRIGUES, J.A. *Raios X: difração e espectroscopia*. 51p. (Série apontamentos). ISBN 85-7600-061-X. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

SILVA, N. J. Estudo de ligas com memória de forma Ni-Ti processadas por laminação e extrusão angular. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica (Materiais e Fabricação) – Universidade Federal de Pernambuco. 2014.

SIMÕES, J. B. Fabricação de componentes miniaturizados de ligas com memória de forma NITI usando fundição de precisão. Ideia, João Pessoa, 268p., 2017.

STOECKEL, D. *The Shape Memory Effect – Phenomen, Alloys and Applications.* NDC – Nitinol Device and Components, Inc., Fremont, CA. 1995.