

## EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE UMA LIGA Ni-Cu-Ti COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE

A. P. Ramos<sup>1</sup>, W. B. Castro<sup>2</sup>, G. C. dos S. Anselmo<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Alunos da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG

<sup>2</sup> Professor da UFCG - CCT – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Aprígio Veloso, 882, CEP: 58429-900 - Campina Grade – PB – Brasil - walman@dem.ufcg.edu.br

### RESUMO

O efeito de memória de forma tem como principal objetivo a recuperação da forma por meio de aquecimento acima das temperaturas críticas de transformação. Fitas da liga  $Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}$  foram preparadas através do processo *melt spinnig* com variação de velocidade da roda de 21 m/s e 63 m/s. As fitas foram tratadas termicamente numa temperatura de 700°C por 15 minutos em forno e resfriadas ao ar. A caracterização das fitas foi feita por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise por difração de raios-X (DRX). Foi observado que com uma menor velocidade de rotação da roda (21 m/s) a fita apresentou-se totalmente cristalina, e quando aumentou-se a velocidade linear da roda para 63 m/s a fita apresentou-se completamente amorfa. Após o tratamento térmico todas as fitas apresentaram as transformações martensíticas e auteníticas. Observou-se que a velocidade da roda tem grande influência nas temperaturas de transformação, chegando à variação de aproximadamente 7°C. O tratamento térmico remove todos os defeitos produzidos pelo processo de solidificação rápida e produz um rápido crescimento de grão, favorecendo ao aumento das temperaturas de transformação.

Palavras chave: Ligas Ti-Ni-Cu, Memória de forma, Solidificação rápida.

### INTRODUÇÃO

Os termossensores são largamente usados em aplicações domésticas e em equipamentos industriais para controle de temperatura. Em muitas aplicações, especialmente em sistema de alarme de contra incêndio e em dispositivos de proteção contra superaquecimento, é muito importante aumentar a velocidade de resposta, e para isso é necessário miniaturizar esses dispositivos com garantia de baixo custo [1].

O material mais promissor para atender tais exigências são as ligas metálicas com Efeito de Memória de Forma (EMF). A designação de ligas com memória de forma é aplicada a um grupo de materiais metálico que demonstra a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definido quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado [2].

Em virtude de possuírem propriedades específicas, as ligas com efeito de memória de forma (SMA's) são fortemente utilizadas em muitas áreas da ciência e tecnologia e está cada vez mais aumentando o campo de suas aplicações. As aplicações mais importantes são na engenharia elétrica e mecânica, tecnologia aeroespacial, medicina e robótica. Com o surgimento de novos desafios na engenharia, novas pesquisas e desenvolvimentos em ligas com efeito de memória de forma com espessuras finas se fazem necessárias, para que atenda as necessidades de miniaturização, operação mais econômica e resposta rápida de dispositivos. Uma perspectiva consiste em produzir fitas com espessura de 100  $\mu$ m ou menos a partir de ligas à base de nitinol (NiTi). Porém, é

muito difícil produzir fitas com essa espessura a partir de ligas pré-deformadas à base de NiTi utilizando a técnica convencional, que é a de laminação, pois o trabalho vai ser árduo e o custo do processo se torna alto. Além disso, a tecnologia convencional por laminação de obtenção de fitas provoca diminuição do efeito de memória de forma das ligas [3].

Diante disso, é bem sugestivo um projeto onde se possam obter fitas de ligas com efeito de memória de forma utilizando resfriamento rápido (técnica de melt spinning). Essa técnica permitirá obtenção de uma grande quantidade de fitas de novas ligas com memória de forma com variação nas propriedades físicas e mecânicas. A principal vantagem dessa nova tecnologia está no fato de que ela permite, através do resfriamento rápido, a obtenção de ligas com estrutura amorfa ou parcialmente amorfas, que depois do tratamento térmico, se tornam estruturas micro cristalinas ou nano cristalinas com um fino grau de dispersão da ordem 1-2, o que não é possível obter através da tecnologia convencional de processamento de ligas com efeito de memória de forma [4].

Assim o objetivo desse trabalho foi caracterizar fitas da Ti-37,8Cu-18,7Ni (% em peso) com memória de forma, obtidas pelo processo de *Melting Spinning*, variando-se a velocidade linear da roda de 21 m/s e 63 m/s.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A liga bruta de fusão de Ti-37,8Cu-18,7Ni foi produzida pelo processo de fusão em forno a arco. As fitas foram obtidas através da técnica de *melt spinning*, Pedacos do lingote foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho de quartzo e estes alojados no interior de uma bobina de indução que se encontra numa câmara com atmosfera de argônio para então ser refundido. A ejeção da liga líquida ocorreu na temperatura de aproximadamente 1350°C, com uma pressão de 200 mbar, sobre um volante de cobre em movimento com velocidade linear da roda variou de 21m/s e 63m/s. A distância da ponta de ejeção do cadinho para o volante foi de 0,5 mm e o ângulo entre o cadinho e o vetor normal à roda foi de 5°, conforme mostra a Fig 1. O processo *melt spinning* apresenta altas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^5$  a  $10^9$  K/s.

As fases cristalinas das fitas foram investigadas por Raios-X e a caracterização térmica foi realizada através de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC para obter as temperaturas de transformação austeníticas e martensíticas. Os ensaios foram realizados com uma taxa de 10°C/min durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) num intervalo de temperatura de -30°C a 300°C.

As fitas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 700°C por 15 minutos, logo em seguida foram retiradas do forno e resfriadas ao ar.

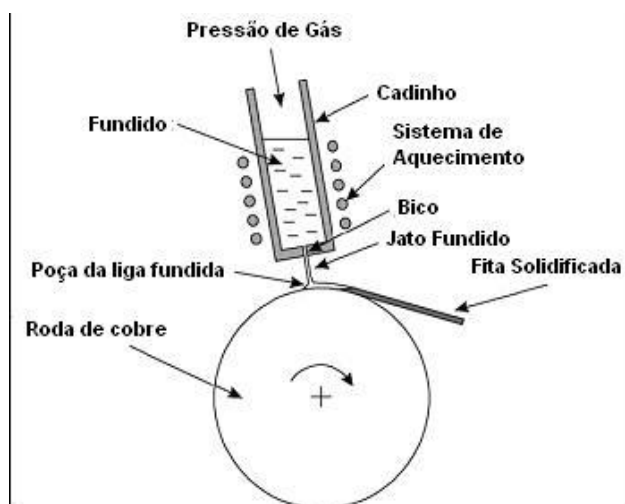


Figura 1. Representação esquemática do processo *melt spinning*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fitas obtidas por *melting spinning* podem apresentar-se cristalina ou amorfa dependendo da velocidade linear da roda [5]. A Fig. 2 apresenta os difratogramas de Raios-X das fitas solidificadas. Observa-se que a fita que solidificou com a com velocidade linear da roda de 21 m/s apresentou as fases completamente cristalinas, tanto na face da fita em contato com a roda quanto na face livre do contato com a roda. Entretanto, a fita que solidificou com uma velocidade linear da roda de 63 m/s apresentou um único pico largo e de baixa intensidade mostrando que uma estrutura amorfa está presente na fita, tanto na face da fita em contato com a roda quanto na face livre do contato com a roda. Isso significa que quanto maior a velocidade linear da roda maior a taxa de extração de calor, mais rápida é a velocidade de crescimento da interface sólido/líquido devido ao alto grau de super-resfriamento que está submetido à liga. Como consequência do alto grau de super-resfriamento, o processo de solidificação é rápido e uma estrutura cristalina ou amorfa pode ser observada [6].

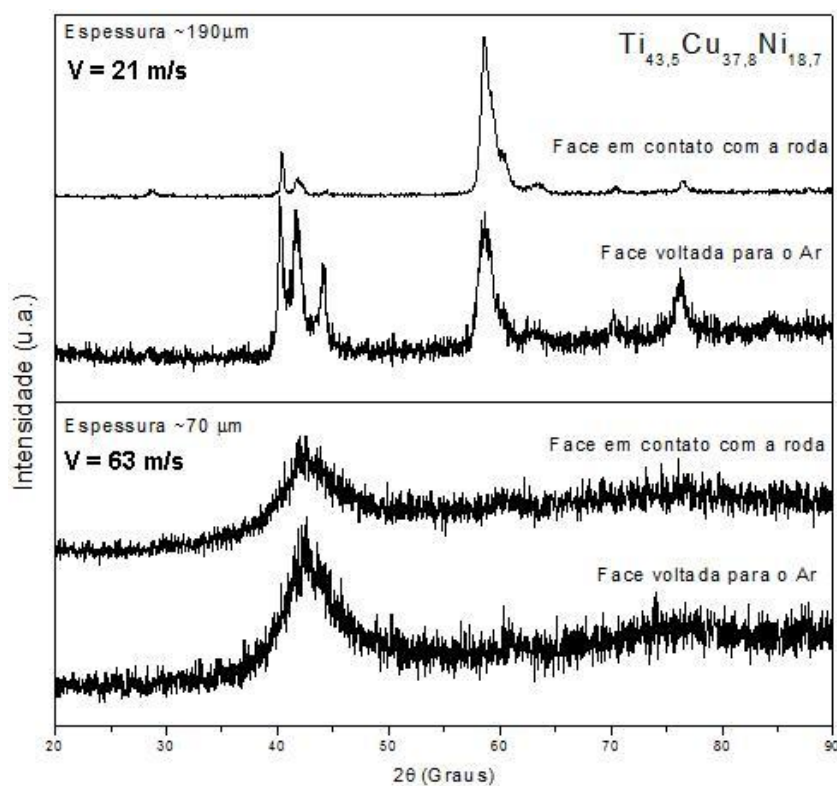


Figura 2: Difração de raios-X das fitas não tratadas.

Para confirmar os resultados de Raios-X, curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram obtidas para as fitas no intuito de verificar a presença do efeito de memória de forma. A Fig. 3 mostra as curvas de DSC para as fitas obtidas por *melting spinning*. Observa-se que a fita que solidificou com a com velocidade linear da roda de 21 m/s apresentou temperaturas de transformação, austenítica e martensítica, já a que solidificou com uma velocidade linear da roda de 63 m/s não apresentou temperaturas de transformação, austenítica e martensítica, em virtude do seu estado amorfo.

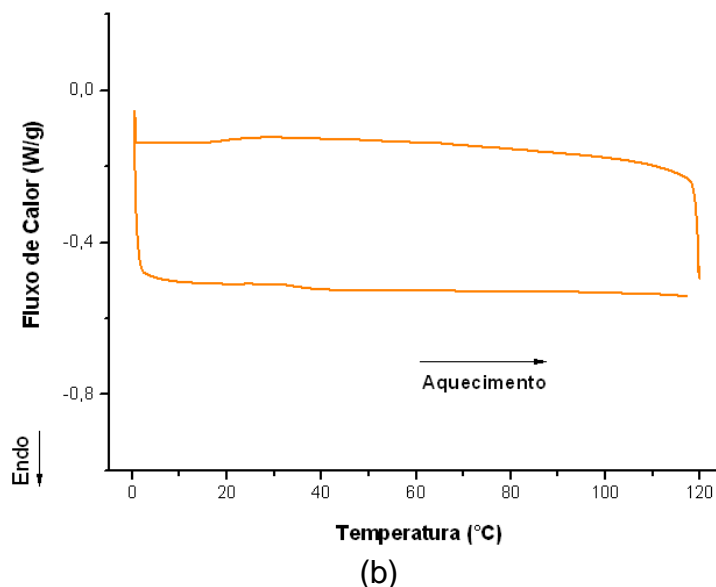
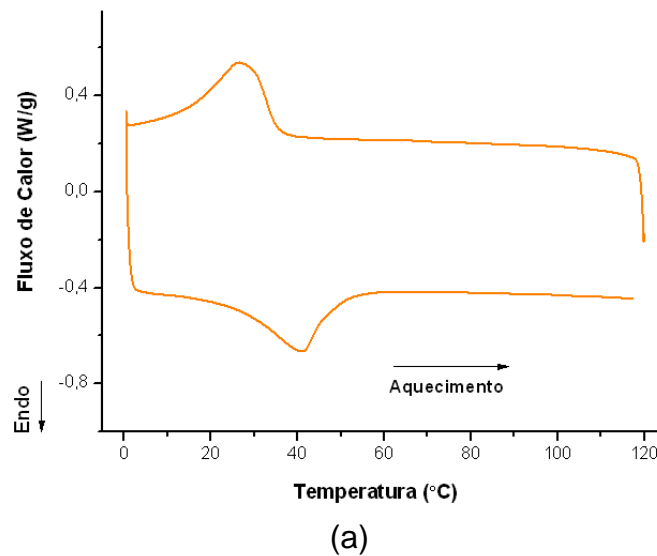


Figura 3: DSC das fitas obtidas por *melting spinning* sem tratamento térmico:  
a)  $V = 21\text{m/s}$ , b)  $V = 63\text{m/s}$ .

A fig. 4 apresenta as curvas de DSC para as fitas tratadas termicamente, onde as mesmas foram aquecidas até  $700^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos, logo em seguida foram retiradas do forno e resfriadas ao ar. Observa-se que todas as fitas apresentaram temperatura de transformação austenítica e martensítica. A tab. 1 apresenta os resultados das temperaturas de transformação para as fitas não-tratadas e tratadas termicamente. Analisando as Figs. 3 e 4 e a tab. 1 abaixo observou-se que as temperaturas de transformação aumentaram para as fitas tratadas termicamente. Isso aconteceu, provavelmente, porque o tratamento térmico produz dois efeitos nas fitas [7]: 1) Eliminação dos defeitos internos e da tensão residual, isto porque, o processo de solidificação rápida produzida pela alta extração de calor da roda de cobre quando da obtenção das fitas, gera uma grande quantidade de defeitos e tensão residual [8]; 2) Rápido crescimento dos grãos que antes eram muito finos em virtude do rápido resfriamento [9].

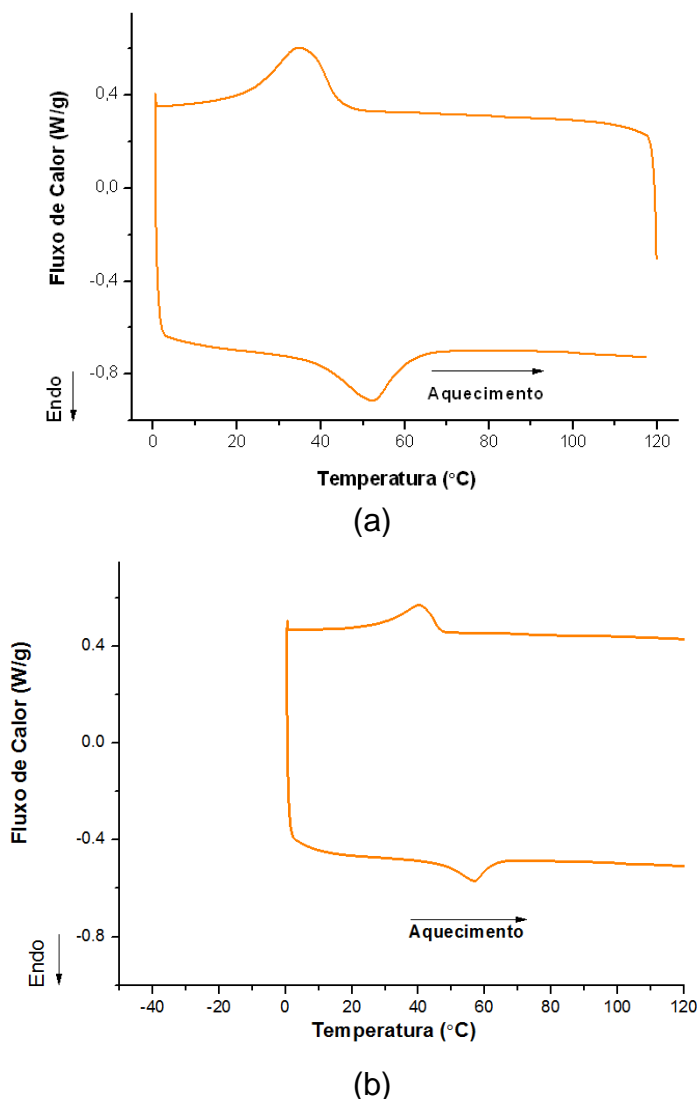


Figura 4: DSC das fitas por *melting spinning* com tratamento térmico: a)  $V = 21\text{m/s}$ ,  
b)  $V = 63\text{m/s}$

Tabela 1. Valores das temperaturas de transformação.

<b>Amostra</b>	<b>A<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>A<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>M<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>M<sub>f</sub> (°C)</b>
Sem Tratamento Térmico $V = 21\text{ m/s}$	25,80	50,48	36,31	13,95
Com Tratamento Térmico $V = 21\text{ m/s}$	39,57	61,86	46,21	23,57
Sem Tratamento Térmico $V = 62\text{ m/s}$	-	-	-	-
Com Tratamento Térmico $V = 62\text{ m/s}$	46,18	63,37	46,53	27,67

## CONCLUSÕES

A técnica de *melting spinning* permite a produção de fitas muito finas da ordem de *micros* em apenas uma etapa de processamento. Fitas amorfas sem nenhuma fase cristalina foram produzidas na liga Ti-37,8Cu-18,7Ni a uma velocidade linear da roda de 63 m/s. O tratamento térmico das fitas provocou um aumento das temperaturas de transformação

austeníticas e martensíticas, pois a temperatura usada no tratamento térmico foi suficiente para remover todos os defeitos produzidos pelo processo de solidificação rápida e produzir um rápido crescimento de grão, favorecendo o aumento das temperaturas de transformação.

## REFERÊNCIAS

- [1] Bellouard, Y., 2008. "Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective", *Materials Science and Engineering*, vol. A 481–482, p. 582–589.
- [2] Fernandes, F. M. B., 2006. "Ligas Com Memória de Forma". Departamento de ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade de Lisboa, Lisboa, p.1-32.
- [3] Saburi, T., IN: Otsuka K., Wayman C.M. (Eds.), 1998. "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 49–73.
- [4] Duwez, P., 1981. "Metallic Glasses – Historical Background", *Topics in Applied Physics*, vol. 46, p. 19.
- [5] Shelyakov, A.V., Sitnikov, N.N., Menushenkov, A.P., Korneev, A.A., Rizakhanov, R.N., Sokolova, N.A., 2012. "Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons", *Journal of Alloys and Compounds*, p. 1-4
- [6] Chen, Y. Z.; Liu, F; Yang, G. C.; Liu, N.; Yang, C. L.; Xie, H.; Zhou, Y. H., 2008. "Grain refinement of Fe<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> alloys at low undercooling". *Materials Characterization*, vol. 59, p. 412 – 416.
- [7] Lin, N. K.; Wu, S. K., 2006. "Martensitic transformation of grain-size mixed Ti51Ni49 melt-spun ribbons". *Journal of Alloys and Compounds*, p.171–175.
- [8] Karaköse, E.; Keskin, M.. 2009. Morphological characteristic of the conventional and melt-spun Al-10Ni-5.6Cu (in wt.%) alloy, *Materials characterization*. Vol. 60, p. 1569–157.
- [9] Mehrabi, K.; Bruncko, M.; Kneissl, A.C., 2012. Microstructure, mechanical and functional properties of NiTi-based shape memory ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 526, p.45– 52.

## THE EFFECT OF THE *MELTING SPINNING COOLING RATE ON TRANSFORMATION TEMPERATURES IN RIBBONS Ti-Ni-Cu SHAPE MEMORY*

### ABSTRACT

Ti–Ni–Cu alloys have been attracting attention by their high performance of shape memory effect and decrease of thermal and stress hysteresis in comparison with Ti–Ni binary alloys. One important challenge of microsystems design is the implementation of miniaturized actuation principles efficient at the micro-scale. Shape memory alloys (SMAs) have early on been considered as a potential solution to this problem as these materials offer attractive properties like a high-power to weight ratio, large deformation and the capability to be processed at the micro-scale. Shape memory characteristics of Ti-37,8Cu-18,7Ni alloy ribbons prepared by melt spinning were investigated by means of differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. In these experiments particular attention has been paid to change of the velocity of cooling wheel from 21 to 63 m/s. Then the cooling rates of ribbons were controlled. The effect of this cooling rate on austenitic and martensitic transformations behaviors is discussed.

Key-words: Ni-Ti-Cu alloy, Shape memory, Rapid solidification, Melting Spinning.