

INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS E COMPOSIÇÃO DE LIGA NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM LIGAS NI-TI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Mirella Maria Trindade Cardoso, mirellatrindade@ufpe.br¹
Cezar Henrique Gonzalez, cezarchg@yahoo.com¹
Carlos Nascimento, cano.oliveira@gmail.com¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife – PE – CEP: 50670-901

Resumo: As ligas com memória de forma têm a propriedade de recuperar formas previamente impostas por tratamento característico. Esta recuperação, chamada efeito memória de forma (EMF), acontece como resultado das transformações martensíticas. Existem duas fases de interesse envolvidas martensita (baixa temperatura) e austenita (alta temperatura), podendo também aparecer uma fase intermediária R. Para ativar o EMF é necessário aquecer o material acima das temperaturas críticas de transformação, assim, quando transformado em Austenita ele recupera sua forma. A partir disso é de grande interesse entender como se comportam as temperaturas de transformação. As temperaturas de transformação são influenciadas por diversos fatores como: composição, temperatura e tempo de tratamento térmico. Devido a possibilidade de haver interação entre os fatores, neste trabalho utilizamos a ferramenta planejamento fatorial para avaliar quais delas exercem maior efeito sobre as temperaturas finais de transformação em ligas Ni-Ti.

Palavras-chave: ligas Ni-Ti, memória de forma, transformação martensítica, planejamento fatorial

1. INTRODUÇÃO

Segundo J. Mohd Jani *et al* (2014) as ligas com memória de forma (LMF) foram descobertas em 1932 por Arne Ölander e o termo “memória de forma” foi utilizado pela primeira vez em 1941 por Vernon, porém as LMF só ganharam notoriedade científica e reconhecimento da importância de suas propriedades a partir de 1960, com a observação do efeito memória de forma (EMF) numa liga equiatômica de Ni-Ti em 1960 pelo laboratório da marinha dos Estados Unidos, sendo patenteada como Nitinol, Buehler *et al* (1962). Esta liga, devido a sua combinação de propriedades mecânicas, dentre elas alta resistividade mecânica, biocompatibilidade, resistência a corrosão e alta condutividade, se tornou a liga mais estudada dentre as LMF.

As LMF têm a propriedade de recuperar formas previamente impostas por tratamento característico ou ciclos de carga. Esta recuperação, efeito memória de forma, acontece como resultado das transformações martensíticas termoelásticas. As LMF podem existir em duas fases diferentes, com três estruturas cristalinas, sendo a austenita a fase estável a alta temperatura e a martensita estável em temperaturas baixas. Assim, quando o material é aquecido acima da temperatura crítica A_s (temperatura de início da formação da austenita), ele começa a se transformar de martensita para austenita, até atingir a temperatura A_f , onde a transformação é completa. Ao ser resfriado ocorre o retorno a fase martensita que também é marcado pelas temperaturas críticas M_s e M_f (temperatura de início e fim de formação da martensita). Esta transformação martensita induz o EMF, conforme mostrado na Figura 1, pois ela acontece através do cisalhamento de planos, sem difusão atômica.

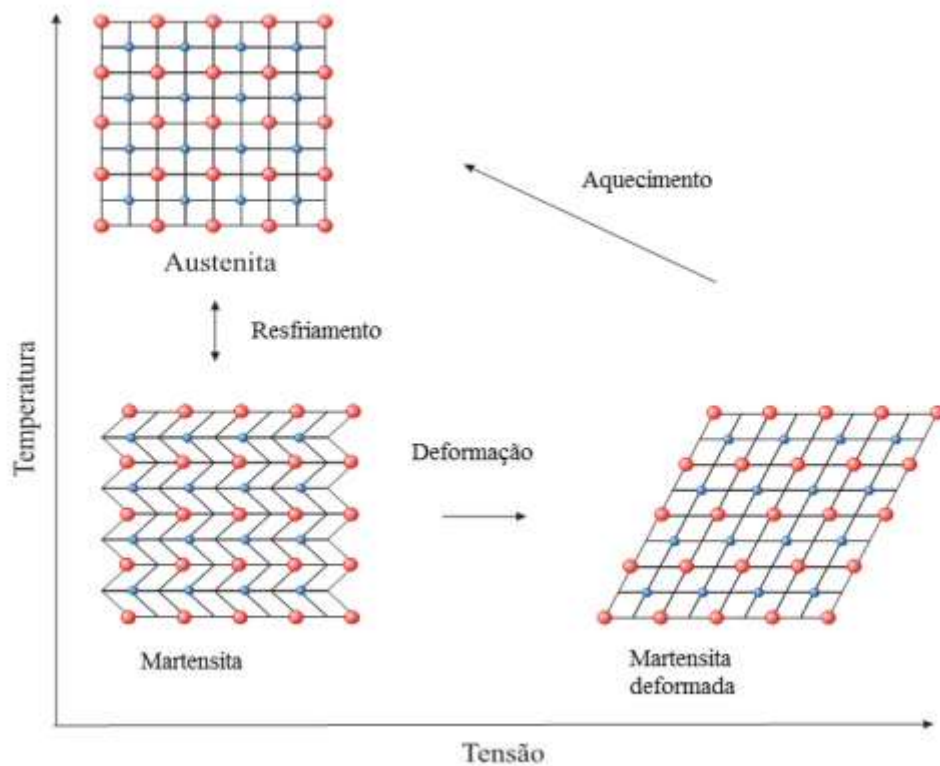


Figura 1. Fases da LMF (Oliveira C.A.N)

Sabendo que o EMF depende diretamente das temperaturas críticas de transformação, o presente trabalho visa estudar como estas temperaturas se comportam com a variação de alguns fatores. Para o treinamento das LMF é necessária a realização de tratamentos térmicos, e através disso verifica-se que há uma variação nas temperaturas críticas dependendo do tratamento escolhido, assim as variáveis do tratamento térmico (temperatura e tempo de permanência no forno) se tornam importantes para o estudo na variação de A_s , A_f , M_s e M_f . Além desses, um fator passível de ser observado é a composição química do material. Baseado nisso foram utilizados dois fios com ligas de composição diferentes de Ti-Ni, sendo uma delas 43,8%atNi (doravante chamada Liga A) e a outra uma liga equiatômica (doravante chamada Liga B). A primeira com diâmetro de 2,2 mm e a segunda de 0,636 mm. As amostras foram submetidas a tratamentos de homogeneização em forno a diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600°C) e com tempos de envelhecimento variáveis (10 min, 15 min, 1h, 2h, 4h, 8h, 12h e 24h), após todos os tratamentos a liga foi submetida a têmpera em água a 25°C.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Através do método de calorimetria diferencial de varredura foi possível identificar as temperaturas críticas de transformação, A_s , A_f , M_s e M_f . Foi utilizado um equipamento da marca Mettler Toledo, modelo 823. Neste equipamento as amostras são submetidas a ciclos térmicos de -60 a 150 °C, e obtém-se gráficos similares ao mostrado abaixo, Figura 2. Neste exemplo é possível visualizar uma curva de calorimetria da liga B envelhecida a 300°C durante 2 horas e submetida a têmpera em água a 25°C, sendo a parte superior do gráfico a rampa de aquecimento e a parte inferior de resfriamento.

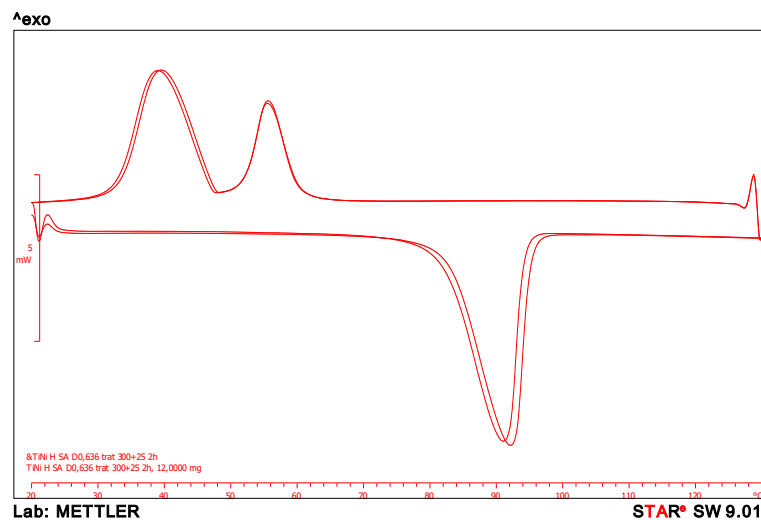


Figura 2. Exemplo de gráfico obtido no DSC

Na figura temos a presença de picos endotérmicos e exotérmicos, que caracterizam a presença de mudança de fase do material. O programa utiliza retas tangentes para identificar as temperaturas de início e fim de pico (temperaturas de início e fim da transformação). Conforme pode ser visto no gráfico acima há a presença de três picos de transformação, o que nos indica que aparece uma fase intermediária entre a austenita e a martensita, esta fase é chamada fase romboédrica (fase R). É importante entender, quando da aplicação de ligas com memória de forma, se o aparecimento desta fase é ou não desejado, porém neste trabalho não iremos abordar a fundo o tema, visto que o objeto de estudo é a transformação martensítica em si.

2.2. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística cuja a aplicação é amplamente abrangente, com ela é possível avaliar múltiplos fatores e a interação entre eles. Ela permite otimizar o estudo experimental fazendo o menor número de experimentos e varrendo o maior espaço amostral, obtendo respostas confiáveis. Neste método as variáveis são chamadas fatores que influenciam as respostas, o nosso objeto de estudo, segundo esquema mostrado na Figura 3.



Figura 3. Um sistema representado como função. Adaptado de Barros Neto et al. (p. 84)

O planejamento fatorial utiliza como ferramenta a ANOVA (Análise de variância) e através dela é possível determinar o efeito que cada um desses fatores, e suas interações, tem sobre a resposta.

Neste artigo, a fim de entender a influência dos três fatores estudados (composição química, temperatura e tempo de envelhecimento) utilizamos mais de um arranjo de planejamento fatorial.

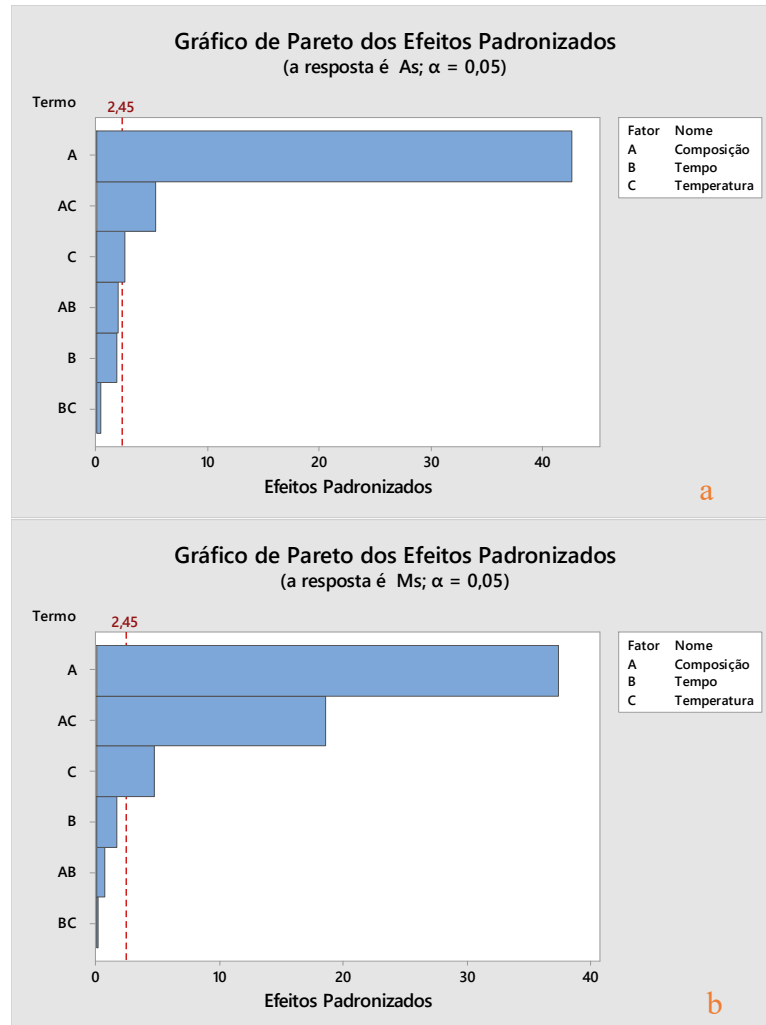
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o estudo de três fatores, o planejamento fatorial completo 2^3 não foi considerado satisfatório, pois o planejamento não atendia a hipótese de normalidade dos resíduos. Sendo assim foi utilizado um planejamento com 3 fatores e níveis variáveis entre eles, mostrou-se satisfatório o uso de 2 níveis para concentração, 3 para o tempo de envelhecimento e 4 para a temperatura, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Arranjo experimental fatorial 3 fatores

Níveis	A	B	C
1	50%	1h	300
2	43,8%	2h	400
3	-	4h	500
4	-	-	600

O Figura 4 apresenta o gráfico de pareto para os fatores do nosso modelo. Conforme pode ser visualizado, os fatores que apresentarem efeitos acima do nível 2,45 (indicado em vermelho) são considerados influentes na variação das temperaturas.

**Figura 4. Gráfico de pareto dos efeitos para As (a) e Ms (b)**

A composição química é o fator de maior influência para as temperaturas de transformação. Tendo em mente que o nível 1 é o nível onde há mais níquel na composição, tem-se que com a diminuição de níquel na liga as temperaturas As e Ms também diminuem (Figura 5). Para uma diminuição de 6,2% de níquel, As diminui em 73% no seu valor e Ms em 65%.

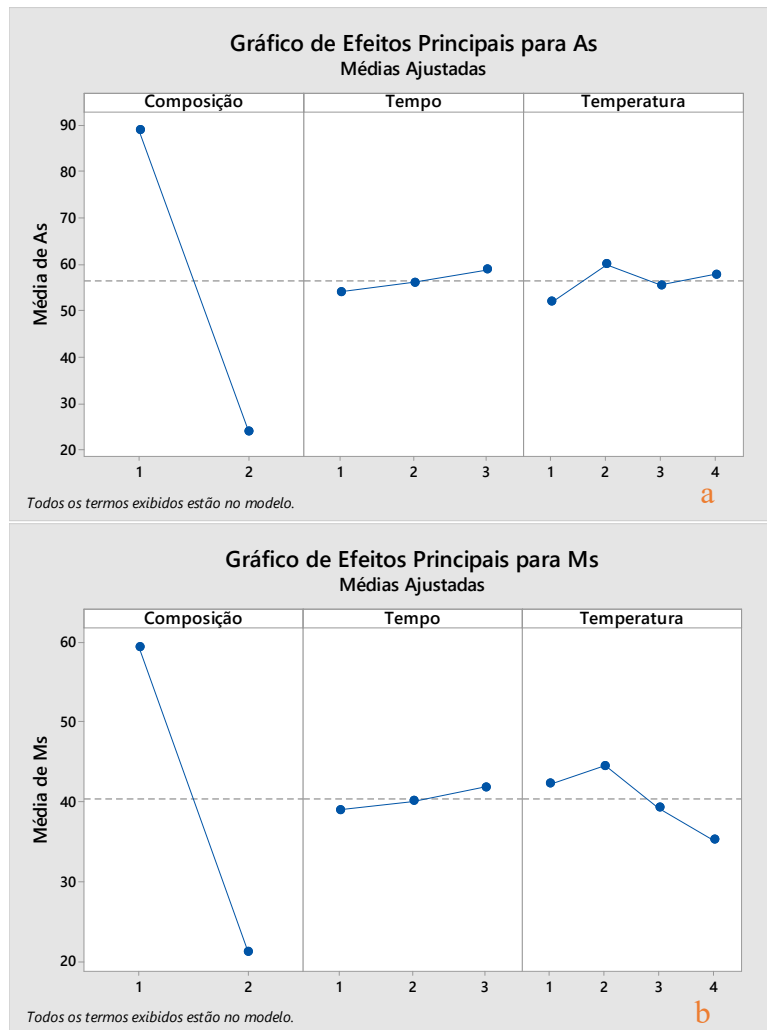


Figura 5. Gráfico dos efeitos principais para As (a) e Ms (b)

Apesar das temperaturas críticas apresentarem grande sensibilidade a quantidade de níquel presente na liga, esse fator é limitado pela disponibilidade comercial das ligas, visto que o processo de obtenção das mesmas é complexo e inacessível. A partir disto tem-se a interação temperatura x composição como o fator de maior interesse, para entender melhor o efeito desta interação, foram realizados experimentos separados para cada uma das ligas estudadas, mantendo os níveis utilizados no primeiro experimento (Tabela 2), onde o foco de estudo é da temperatura de envelhecimento.

Tabela 2. Arranjo experimento fatorial 2 fatores

Níveis	A	B
1	1h	300
2	2h	400
3	4h	500
4	-	600

A partir da Figure 5 podemos prever o aparecimento de inflexão no comportamento da temperatura a medida que ela aumenta. Inicialmente o As e Ms tendem a aumentar com o aumento da temperatura e depois passam a diminuir. Este efeito pode ser uma característica do comportamento da temperatura ou pode ser resultado da interação com a composição.

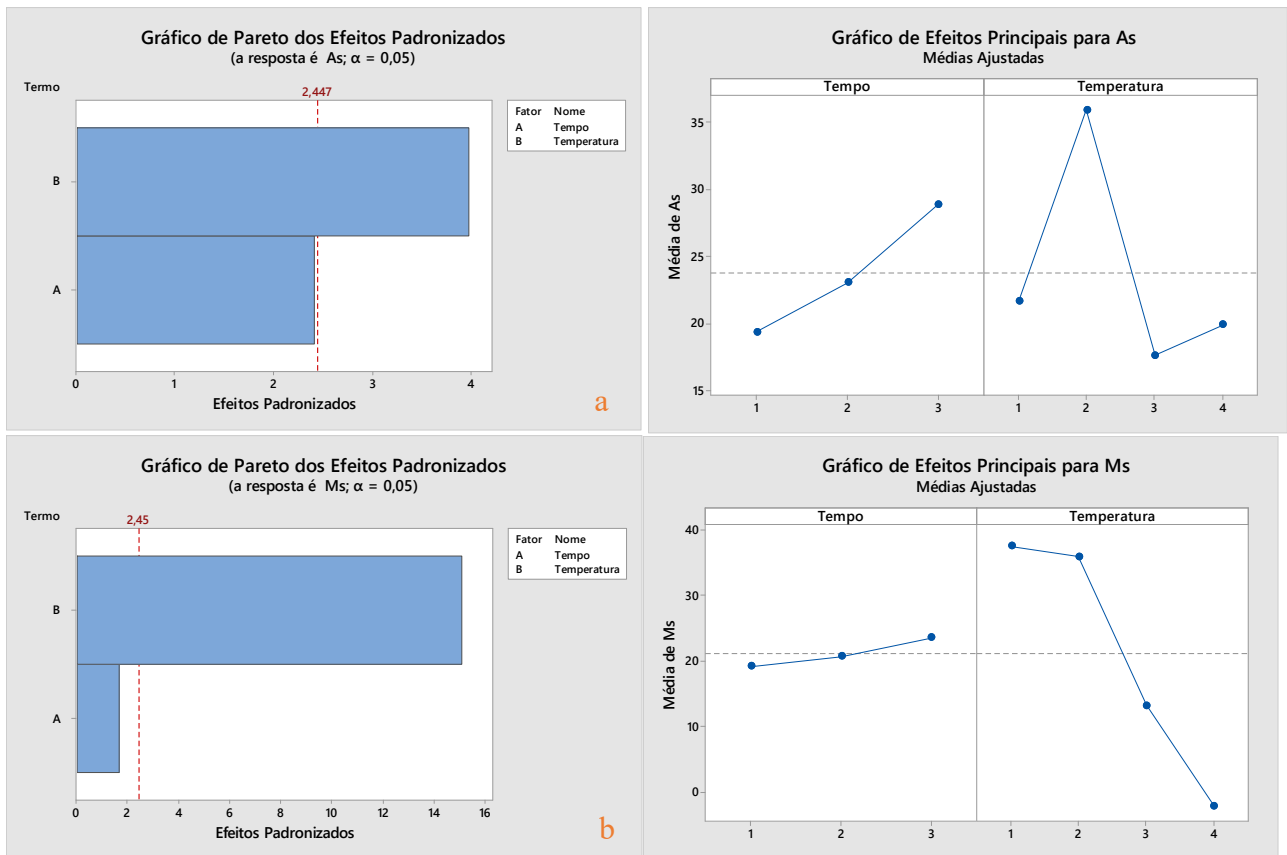


Figura 6. Gráfico de pareto e dos efeitos para a Liga A, As(a) e Ms (b)

O experimento fatorial confirma o previsto anteriormente quanto a influência das temperaturas de tratamento térmico (T_t) nas temperaturas críticas de transformação. Na Figura 6(b) tem-se que o aumento na T_t causa diminuição na temperatura M_s , enquanto que (Figura 6(a)) não é possível fazer nenhuma inferência em relação ao comportamento de As com as T_t , visto que há variação no comportamento ao longo do intervalo estudado.

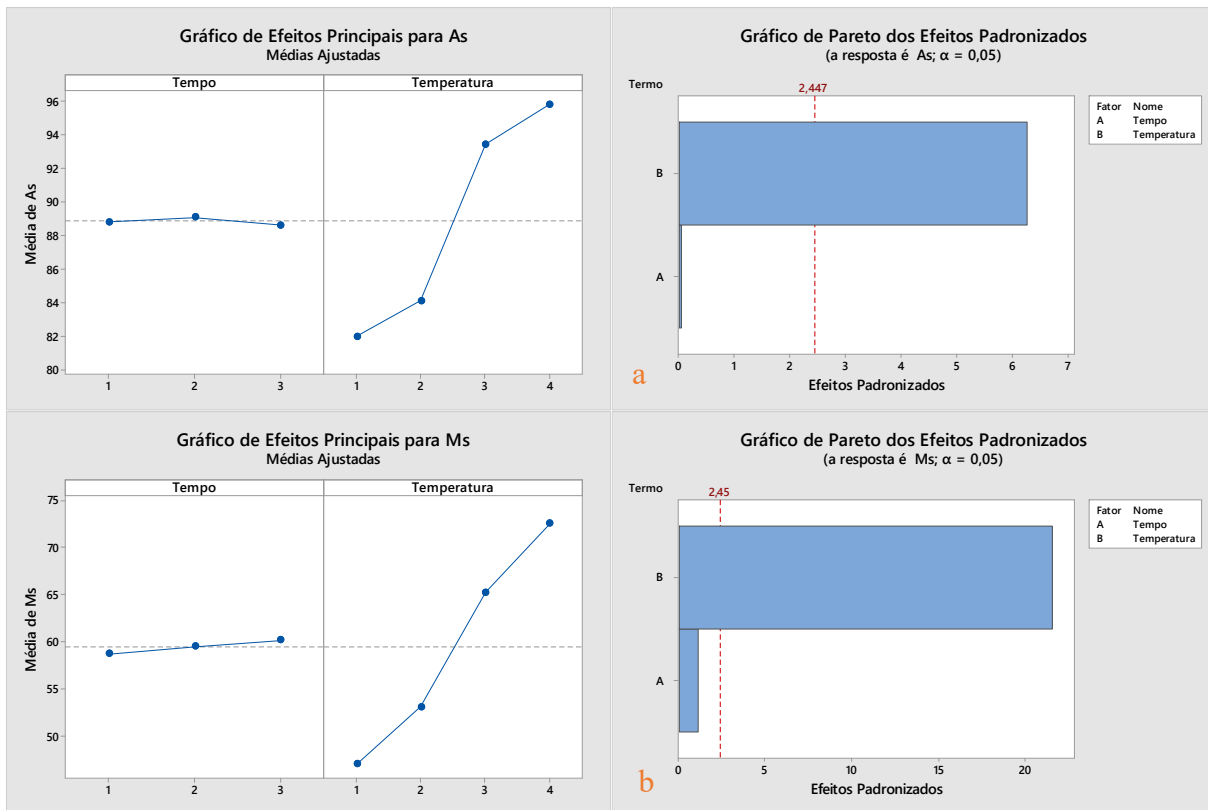


Figura 7. Gráfico de pareto e dos efeitos para a Liga B, As(a) e Ms (b)

O experimento confirma o esperado, porém para a Liga B, equiatômica, é possível dizer que o aumento da Tt eleva As e Ms.

4. Conclusão

A utilização do planejamento fatorial mostra:

- As temperaturas críticas são muito sensíveis ao aumento de Ni na composição das ligas TiNi.
- Para efeito de deslocamento das temperaturas críticas não é relevante o aumento no tempo de tratamento térmico. O resultado pode ser relacionado com o trazido por Gonzalez *et al* que demonstra que a partir de certo tempo de homogeneização as temperaturas de transformação tendem a estabilizar o aumento em ligas de Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al, em experimento no qual a temperatura de homogeneização foi mantida constante e os tempos de permanência variados.
- As ligas equiatômicas de Ti-Ni mostraram uma tendência a uniformidade na variação de suas temperaturas críticas.
- Se faz necessário um estudo mais detalhado das ligas Ti43,8%atNi a fim de prever os efeitos da temperatura de tratamento térmico nas temperaturas críticas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao órgão de fomento CAPES e a Propesq-UFPE pelo suporte financeiro e bolsa de estudo disponibilizada a este projeto de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- Barros Neto, B.; Scarminio, I. E.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p
- Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., Wiley, R. C., Effect of low temperature phase changes the mechanical properties of alloys near composition of NiTi, Journal of Applied Physics, 34:1475-1484, 1963
- 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, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villerbonne, France, 2002

- Jani, J. M., Leary, M., Subi, A., Gibson, M. A., 2014, "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities", *Materials & Design* (1980-2015), Vol. 56, pp. 1078-1113
- Mathews, Paul G., 2004, "Design of Experiments with MINITAB", American Society for Quality, 487 p
- Ölander, A., 1932, "An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys", *Journal of the American Chemical Society*, pp. 3819-3833
- Oliveira, C.A.N., "Estudo mecano-metalúrgico de fios Ti-Ni para a aplicação em atuadores de válvula de fluxo", Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011
- Oliveira, C.A.N.; Gonzalez, C.H.; Almeida, D.M.M.A.; Moura, M.L.M., Planejamento fatorial como uma ferramenta para avaliar a transformação de fase martensítica em uma liga Ti-Ni, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Ceará, Brasil
- Oliveira, C. A. N.; Gonzalez, C. H.; De Araújo, C. C.; Urtiga Filho, S. L.; Filho, O. O. A. Thermoelastic Properties on Cu-Zn-Al Shape Memory Springs. *Material Research*, 13(2), 2010

7. RESPONSABILIDADE AUTURAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND ALLOYS COMPOSITION IN MARTENSITIC TRANSFORMATION TEMPERATURE IN NI-TI SHAPE MEMORY ALLOYS

Mirella Maria Trindade Cardoso, mirellatrindade@ufpe.br¹
Cezar Henrique Gonzalez, cezarchg@yahoo.com¹
Carlos Nascimento, cano.oliveira@gmail.com¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife – PE – CEP: 50670-901

Abstract. *Shape memory alloy have the ability to recover a previous shape learned by an especific treatment. This recover is called shape memory effect (SME), this happens as a result of martensitic transformation. There are two phases involved, martensite (low temperature phase) and austenite (high temperature phase), an intermediate phase R may appear. When the material is heated above the transformation temperature the SME is activated. The material recoverd his shape when it become austenite. From this, its very important to understand how is this temperatures behavior. The transformation temperatures are influenced by many factors such as: composition, temperature and time of heat treatment. We used factorial experiment to study the possibilitie of interaction between the factors and discover wich factor has bigger effect in transformations temperatures in Ni-Ti alloys.*

Keywords: *Ni-Ti alloys, shape memory, martensitic transformation, factorial experiment*