

CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA Ti-Cu-Ni

Alana Pereira Ramos, alanapramos@yahoo.com.br¹

Walman Benicio de Castro, walman.castro@ufcg.edu.br²

^{1,2} Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

Resumo: A literatura diz que das técnicas de solidificação rápida, *melting spinning* é o método mais comum que pode produzir modificações significativas na estrutura dos materiais metálicos. O nível de super-resfriamento obtido para cada taxa de solidificação imposta produz modificações significantes e grandes benefícios para as microestruturas solidificadas rapidamente comparada com as obtidas por solidificação convencional, como: refino de grão, solução sólida estendida, redução do nível de segregações, e em alguns casos, a formação de estrutura cristalina metaestável e fases amorfas. Neste trabalho, o efeito de memória de forma de fitas da liga $Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}$ obtidas por *melting spinning* foi investigado por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (XRD). A influência do aumento da velocidade linear da roda de 21 m/s para 63 m/s no comportamento das temperaturas de transformação é discutida. Observa-se que quando a velocidade linear da roda é de 63 m/s a fita se apresenta completamente amorfa. A explicação para esse comportamento é que quando se aumenta a taxa de resfriamento se obtém um alto grau de super-resfriamento, produzindo fitas mais finas e com ausência de estrutura cristalina.

Palavras – chave: Memória de forma; Estruturas amorfas; ligas de Ni-Ti-Cu; solidificação rápida.

1. INTRODUÇÃO

As ligas NiTi possuem uma boa combinação de propriedades com alta resistência mecânica, sendo, portanto a intensificação do seu uso uma tendência natural dentre as LMF. A adição de Cu em ligas de NiTi ocorre preferencialmente substituindo o Ni para formar ligas NiTiCu. A principal propriedade desta liga é que a adição de cobre reduz a histerese da resposta do efeito de memória de forma (Morgiel *et al.*, 2002).

A *melting spinning* é o método mais comum que pode produzir modificações significativas na estrutura dos materiais metálicos, como: refino de grão, solução sólida estendida, redução do nível de segregações, e em alguns casos, a formação de estrutura cristalina metaestável e fases amorfas. As ligas vítreas são ligas amorfas, mas que se observa nesses materiais a ocorrência de um líquido super-resfriado (isto é, líquido abaixo da temperatura de fusão) que permanece “estável” por algum tempo, ou dentro de uma faixa de temperatura quando em aquecimento contínuo, antes que a cristalização ocorra (Oliveira, M. F., 2010). A literatura se refere a essas ligas como *bulk metallic glasses* (BMG). Essas ligas possuem grande importância tecnológica e industrial, pois são promissoras às aplicações estruturais por apresentarem elevada resistência mecânica, e elevada resistência à corrosão (Chen, *et al.*, 2008).

Existem várias vantagens da aplicação de solidificação rápida em ligas com efeito de memória de forma, como: facilidade de formar fases metaestáveis, diminuição do problema de segregação, aumento da solubilidade sólida, refino da microestrutura, possibilidade de obtenção de metais amorfos ou nano-cristalinos e obtenção de fitas finas para aplicações específicas das ligas com efeito de memória de forma como micro sensores e/ou micro atuadores.

A obtenção de vidro metálico só ocorre em situações específicas de processamento como, por exemplo, a partir do resfriamento rápido do metal líquido em taxas da ordem de 10^4 a 10^6 K/s (Danez, G.P., 2008).

Um dos principais fatores que influencia na tendência de formação de fase amorfa (TFA) é a composição química, sendo que o aumento na quantidade de elementos envolvidos tende a aumentá-la devido ao princípio da confusão (Greer, A. L., 1993). A substituição de cobre em ligas equiatômicas de NiTi aumenta a capacidade de formação de vidros e assim ligas amorfas de Ti-Cu-Ni são mais facilmente obtidas (Kang, *et al.*, 1993).

O objetivo do presente estudo foi avaliar influência da taxa de resfriamento na capacidade de amorfização da liga Ti-37,8Cu-18,7Ni resfriada rapidamente.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A produção da liga Ti-37,8Cu-18,7Ni foi realizada em forno a arco voltaico (Arc-Melter, AM Bühler) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza e um cadinho de cobre refrigerado por água. A liga foi fundida sob atmosfera de argônio ultra puro (99,998%) com *getter* de Ti. Os elementos utilizados foram o titânio com 99,97% de pureza, cobre com pureza de 99,997% e níquel com 99,999% de pureza. Os elementos foram previamente pesados (balança analítica com precisão de 0,0001 g) para uma quantidade de liga entre 15-30 g e decapados (processo químico de remoção de óxidos superficiais) com as soluções ácidas.

Para obtenção das fitas foi utilizada a técnica de solidificação rápida denominada de *melt spinning*, que utiliza o princípio da extração rápida de calor. A ejeção da liga líquida ocorre na temperatura de aproximadamente 1350°C, com uma pressão de 200 mbar, sobre uma roda de cobre em movimento com velocidades lineares (V) de 21 e 63 m/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°. A figura 1 mostra esquematicamente o princípio do processo de *melt spinning*.

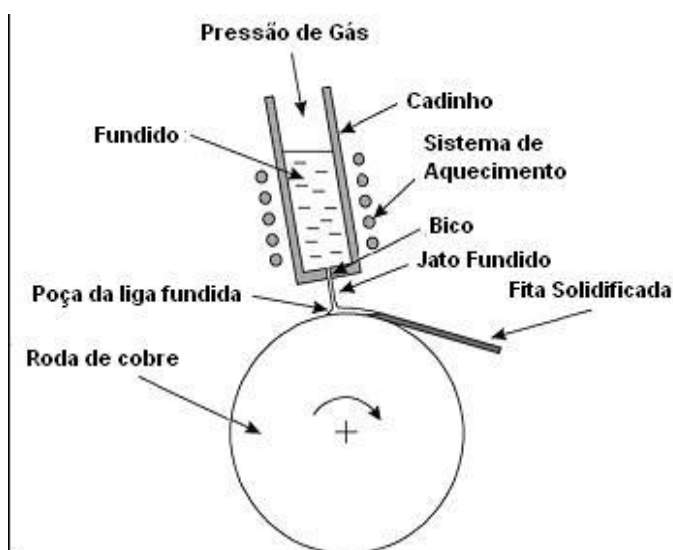


Figura 1. Representação esquemática do processo *melt spinning*.

Para a análise de Raios-X foi utilizado o equipamento um difratômetro de raios da marca X SHIMADZU modelo XRD 6000, usando radiação Cu K α obtida de tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40 kV.

A análise calorimétrica foi realizada utilizando um calorímetro da marca Mettler Toledo. Os ensaios foram realizados com a taxa de 5°C/min. durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) com temperatura no intervalo de 0°C a 120°C conforme especificação na literatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 apresenta os difratogramas de Raios-X das fitas solidificadas com 21 m/s e 63 m/s. Verifica-se que velocidade de rotação e a espessura da fita são duas grandezas inversamente proporcionais, pois a fita obtida com maior velocidade de 63 m/s apresenta espessura bem menor que a fita obtida com velocidade de 21 m/s. A espessura é influenciada pela extração de calor, pois quanto maior a velocidade menos tempo o metal líquido passa em contato com a roda e, conseqüentemente, as fitas produzidas são mais finas.

Na Fig. 2 observa-se que a fita que solidificou com a com velocidade linear da roda de 21 m/s apresentou as fases completamente cristalinas. Pode-se observar que na face em contato com a roda os picos são de menor intensidade que os picos da face em contato com o ar e alguns picos foram suprimidos na face em contato com a roda, mas em ambos observa-se picos de difração característicos de material com estrutura cristalina e de material que apresenta as fases B2 e B19, ou seja, materiais com memória de forma. A diferença da intensidade dos picos, na superfície em contato com a roda e na superfície em contato com o ar, é devido a diferença na velocidade de solidificação. Percebe-se que a intensidade das fases é maior na face voltada para o ar. A rápida extração de calor aumenta a probabilidade de se obter estrutura amorfa, assim, a medida que se afasta da superfície em contato com a roda a quantidade de líquido super-resfriado é menor e a formação da fase martensita (B19) ocorre mais facilmente.

Entretanto, observa-se que a fita que solidificou com uma velocidade linear da roda de 63 m/s apresentou um único pico largo e de baixa intensidade que caracteriza uma estrutura amorfa, tanto na face da fita em contato com a roda quanto na face livre do contato com a roda. A fita obtida com velocidade de rotação de 63 m/s apresentou ductilidade expressada pela capacidade de dobramento a 180° sem ocorrência de fratura, características associada à formação de estrutura amorfa. Esse ensaio é denominado pela literatura de *bending ductility test*.

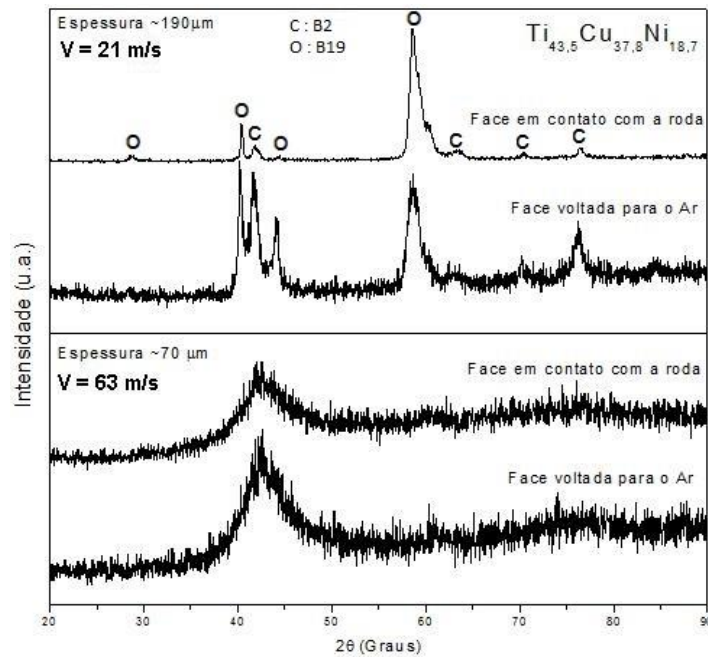


Figura 2: Difratomogramas de Raios-X das fitas solidificadas com 21 m/s e 63 m/s.

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 fase cristalina ou amorfa pode ser observada (Chen, *et. al.*, 2008; Danez, G.P., 2008).

Para confirmar os resultados de Difração 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*.

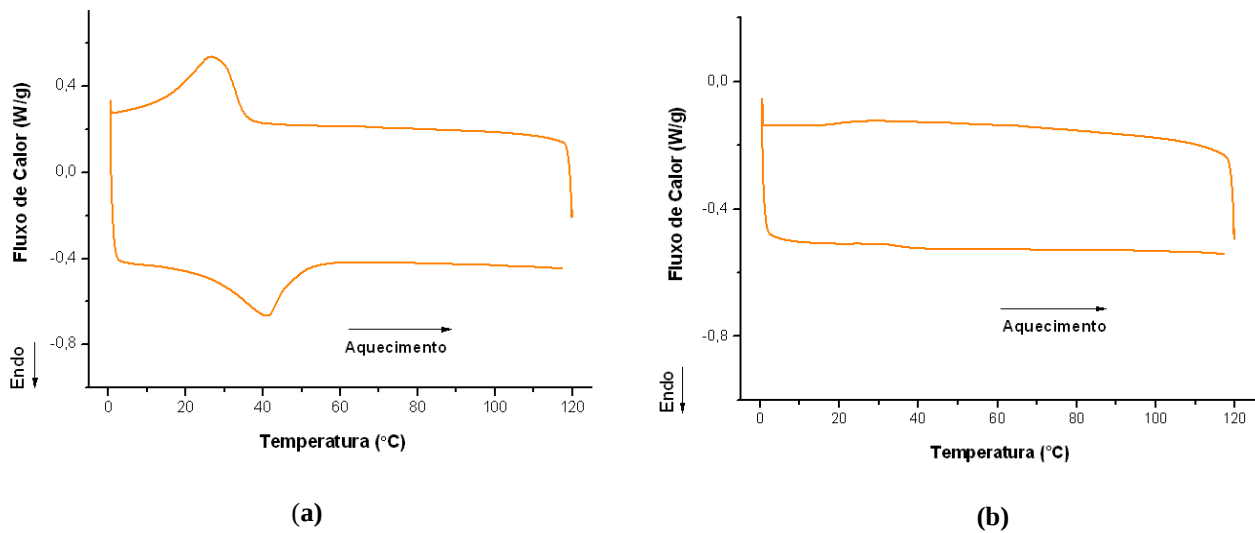


Figura 3: DSC das fitas obtidas por *Melting Spinning*. a) velocidade de 21m/s, b) velocidade de 63 m/s.

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. Com isso podemos concluir que o estado amorfo bloqueia o efeito de memória de forma.

4. CONCLUSÃO

A técnica de *melting spinning* permite a produção de fitas muito finas da em apenas uma etapa de processamento. Através da variação da velocidade linear da roda de cobre do *melting spinning* foi possível a produção de fita cristalinas e amorfa. Fitas solidificadas com velocidade de 21 m/s apresentou-se completamente cristalina, enquanto que a fita

solidificada com velocidade de 63 m/s apresentou-se completamente amorfa, como observado nos difratogramas de Raios e curvas obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura. Além disso, observa-se que o efeito de memória de forma é bloqueado quando a fita está totalmente no estado amorfo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro através do projeto UNIVERSAL nº 470342/2012-9 e a concessão da bolsa de estudos para a aluna Alana Pereira Ramos.

6. REFERÊNCIAS

- Chen, Y. Z.; Liu, F.; Yang, G. C.; Liu, N.; Yang, C. L.; Xie, H.; Zhou, Y. H., 2008., “Grain refinement of Fe₇₅Ni₂₅ alloys at low undercooling”. *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 412 – 416.
- Danez, G.P., 2011, “Tendência de formação de fase amorfa em ligas a base de Magnésio para biomaterial temporário”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo.
- Greer, A. L., 1993, “Materials science – confusion by design”, *Nature*, vol. 366, pp. 303- 304.
- Kang, S., Lee, Y., Lim, Y., Nam, J., Nam, T., Kim, Y., 2008, “Relationship between grain size and martensitic transformation Start temperature in a Ti–30Ni–20Cu alloy ribbon”. *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 1186–1189.
- Morgiel J, Cesari E, Pons J, Pasko A, Dutkiwicz J., 2002, “Microstructure and martensitic transformation aged Ti-25Ni-25Cu shape memory melt spun ribbons”. *Scripta Materialia*, vol. 37, pp. 5319–25.
- Oliveira, M. F. de., 2010, “Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas”. 2010. Tese de Livre-Docência, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE SOLIDIFICATION RATE ON THE SOLIDIFICATION OF Ti-Cu-Ni ALLOY

Alana Pereira Ramos, alanapramos@yahoo.com.br¹

Walman Benicio de Castro, walman.castro@ufcg.edu.br²

^{1,2} Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

Abstract. It is well known that among the rapid solidification techniques, melt spinning is the most common method that can significantly modify the structure of metallic materials. The levels of undercooling achievable at such high cooling rates lead to significant and often potentially beneficial modifications to rapidly solidified microstructures compared with those produced under conventional, as: as: reduction in grain size, extended solid solution ranges, reduced levels of segregation and, in some cases, the formation of metastable crystalline and amorphous phases. In this work, shape memory characteristics of Ti_{43.5} Cu_{37.8} Ni_{18.7} alloy ribbons prepared by melt spinning was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). In these experiments particular attention has been paid to change of the angular speed of the wheel from 21 to 63 m/s. The effect of this cooling rate on transformations temperatures behavior is discussed. Eventually the amorphous ribbons without any crystal phases can be produced at the highest cooling rate (wheel velocities of 63 m/s). When the ribbon is produced at a higher angular speed of the wheel in melt spinning, the degree of supercooling becomes high because of its thinner thickness. An increase of the supercooling of the melt leads to a reduced ribbon thickness and absence of crystalline structure.

Keywords: Shape memory, amorphous structure, Ti-Cu-Ni alloy, rapid solidification.