



CONVERSÃO DE FIOS SUPERELÁSTICOS DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA NI-TI EM ATUADORES TERMOMECAÑICOS: UM ESTUDO BASEADO EM TRATAMENTOS TÉRMICOS

Daniel Jobson Alves Ribeiro¹, Carlos José de Araújo²

Resumo

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são um importante grupo de materiais metálicos ativos que respondem a estímulos termomecânicos por meio dos fenômenos do Efeito Memória de Forma (EMF) e da Superelasticidade (SE). Ambos os efeitos permitem recuperar grandes níveis de deformações por meio de aquecimento, no primeiro caso, ou de carregamento e descarregamento mecânico, no segundo. As LMF de NiTi são facilmente encontradas no mercado médico e odontológico em forma de ferramentas e acessórios para tratamentos específicos. Por outro lado, uma maneira de modificar propriedades físicas e mecânicas de materiais metálicos é a realização de tratamentos térmicos de recozimento. Principalmente após a realização de trabalho a frio, os recozimentos são capazes de recuperar parcial ou totalmente a mobilidade atômica no metal. No caso das LMF isso afeta diretamente o seu comportamento termomecânico. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é estudar a influência de tratamentos térmicos de recozimento sobre a resposta termomecânica de fios de LMF NiTi, originalmente superelásticos. Um planejamento fatorial foi usado para avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo de recozimento sobre algumas das principais propriedades termomecânicas dos fios: módulo de elasticidade, capacidade de dissipação de energia, dureza, temperaturas de transformação, histerese térmica e entalpias de transformação. Foi demonstrado que tratamentos térmicos a temperaturas de 550 °C são capazes de converter os fios de LMF NiTi do estado superelástico para o estado de atuador, devido ao aparecimento do efeito memória de forma (EMF).

Palavras-chave: Ligas com memória de forma; ligas NiTi; Tratamentos térmicos;

¹Aluno de Engenharia Mecânica, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: danielengmec@hotmail.com

²Engenheiro Mecânico, Professor Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: carlos.araujo@ufcg.edu.br

CONVERSION OF Ni-Ti SHAPE MEMORY ALLOY WIRES IN THERMOMECHANICAL ACTUATORS: A STUDY BASED ON HEAT TREATMENTS

Abstract

Shape Memory Alloys (SMA) are an important smart material group that, after thermomechanical stimuli, present the phenomena of Shape Memory Effect (SME) and Superelasticity (SE). Both cases allow the recovery of large deformations, upon heating for the SME and upon loading and unloading for the SE. NiTi SMA are easily found in the medical and dental market in the form of tools and accessories for specific procedures. On the other hand, the annealing heat treatment is an adequate procedure for manipulating thermomechanical properties of finished metal products. Mainly when the metallic material product comes from cold working, annealing allows the material to recover partially or totally the atomic mobility. In the case of SMA, it affects directly its thermomechanical behavior. Thus, this work aims to study the influence of annealing heat treatments on the mechanical behavior of NiTi SMA wires (originally superelastic). Factorial planning was used to evaluate the influence of the annealing temperature and time variables on the following thermomechanical properties: Elastic modulus; energy dissipation capacity; hardness; transformation temperatures; thermal hysteresis; and transformation enthalpy. It was found that the annealing heat treatments of 550°C are capable of converting NiTi SMA wires from the superelastic state to the actuator state, which was noticed by the occurrence of the Shape Memory Effect.

Keywords: Shape memory alloys; NiTi alloys; Heat treatments; Factorial planning.

INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF), do inglês *Shape Memory Alloys* (SMA) despertam o interesse para o desenvolvimento de aplicações nas indústrias automotiva, aeronáutica, biomédica, naval, estrutural, dentre outras. Estes metais apresentam comportamento termomecânico diferenciado devido às transformações de fase do tipo sólido-sólido adifusionais entre as fases austenita e martensita. Os fenômenos termomecânicos envolvidos nestes materiais inteligentes são: O Efeito Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE). O primeiro fenômeno permite recuperar deformações aparentemente plásticas após o carregamento mecânico da LMF em seu estado mais frio (martensita) seguido de aquecimento para a fase mais quente, a uma temperatura mais alta (austenita). Já o segundo fenômeno, da SE, por sua vez, ocorre quando o carregamento mecânico é aplicado na fase austenita, a uma temperatura mais alta, e a fase martensita é induzida por tensão mecânica originando grandes deformações que são recuperáveis após o subsequente descarregamento, não apresentando deformações residuais. Dentre estes materiais, destacam-se as ligas de Níquel-Titânio (NiTi) cuja composição se aproxima da equiatômica (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

A indústria de dispositivos médicos tem especial interesse nesta LMF de NiTi devido à sua excelente biocompatibilidade e a capacidade de geração de cargas praticamente constantes a deformações relativamente grandes, de cerca de 8 %, fenômeno esse observado na SE.

Recentemente, o trabalho de Grassi (2014) mostrou que tratamentos térmicos de recozimento em uma faixa de temperatura entre 350°C e 550°C com tempos variando entre 20 e 180 minutos permitem a manipulação de propriedades como rigidez, capacidade de dissipação de energia, módulo de elasticidade, entalpia de transformação de fase e histerese térmica em mini molas de LMF NiTi comercializadas para fins ortodônticos.

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é de apresentar um mapeamento das propriedades termomecânicas de fios de LMF NiTi, originalmente superelásticos, de tal forma que seja possível identificar a viabilidade de convertê-los em atuadores termomecânicos que apresentem efeito de memória de forma, com o intuito de desenvolver futuras aplicações de Engenharia em geral.

MATERIAIS E MÉTODOS

FIOS DE NiTi

Para a realização deste trabalho foram utilizados fios superelásticos de uma LMF NiTi de seção transversal circular com diâmetro de 0,4 mm, superfície polida, fornecidos pela empresa Sandinox Biomateriais. A partir destes fios foram retirados corpos de prova de aproximadamente 60 mm de comprimento para a realização dos tratamentos térmicos e ensaios de caracterização termomecânica. Estes fios seguem os requisitos da norma ASTM F2063 que trata dos padrões de qualidade para LMF de NiTi utilizadas em dispositivos médicos e implantes cirúrgicos.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento do planejamento fatorial para a realização dos tratamentos térmicos de recozimento utilizou-se a matriz de planejamento apresentada na Tab. 1. Foram selecionados dois fatores: a temperatura e o tempo de recozimento, e dois níveis para cada fator. O planejamento fatorial em questão é o mesmo utilizado por Grassi (2014).

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental utilizada nesta pesquisa para a realização de tratamentos térmicos.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo(min)
1	fio como recebido	-
2	300 (-1)	60 (-1)
3	300 (-1)	180 (+1)
4	550 (+1)	60 (-1)
5	550 (-1)	180 (+1)
6	425 (0)	120 (0)

Fonte: Autoria própria

Foi realizada uma réplica para cada experimento, sendo possível assim estimar o erro experimental. Um experimento foi realizado no ponto central (425°C/120min), com a finalidade de avaliar a preditividade dos modelos matemáticos obtidos com o planejamento fatorial em questão.

Após a realização dos ensaios, foram avaliadas as variáveis de interesse fazendo uso da ANOVA (Análise de Variância – do inglês *ANalysis Of VAriance*),

que é definido como um método estatístico utilizado para testar a hipótese de que alterações nos níveis de cada fator podem causar mudanças na variável de resposta (GALDÁMEZ, 2002; MONTGOMERY, 2008).

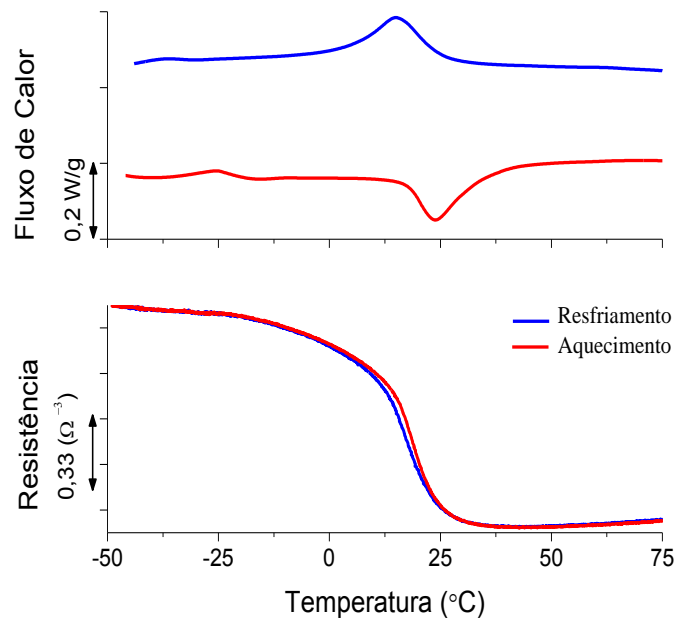
CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As temperaturas de transformação de fase dos fios de LMF NiTi foram determinadas através de ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura – do inglês *Differential Scanning Calorimetric (DSC)*, utilizando um equipamento da marca TA INSTRUMENTS, modelo Q20. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM F2004-05, utilizando uma taxa de 10°C/min durante o aquecimento e resfriamento, com intervalo de temperatura de -60°C a 100°C. Utilizou-se amostras de fio NiTi com aproximadamente 5mm de comprimento.

Além dos ensaios de *DSC* foram realizados também ensaios de variação de Resistência Elétrica em função da Temperatura (RET). Para esses ensaios foi utilizado um banho termoregulável, da marca HUBBER, modelo CC- 902, na mesma faixa de temperatura usada no caso das medições em *DSC*. Com o suporte de um sistema de aquisição de dados da marca Agilent, modelo 34970, os valores de temperatura foram medidos utilizando um microtermopar do tipo K (diâmetro de 100 µm) enquanto os valores de queda de tensão elétrica no fio NiTi foram também armazenados. Estes ensaios foram realizados empregando-se uma taxa de 3 °C/min durante o aquecimento e o resfriamento, em amostras de fio com aproximadamente 30 mm de comprimento. Os ensaios de RET permitem verificar a possível presença da fase-R, intermediária entre a austenita e a martensita, que muitas vezes não é claramente identificada apenas com ensaios de *DSC*.

A Fig. 1 permite observar o aspecto das curvas tipicamente obtidas por *DSC* e RET com o fio NiTi usado neste trabalho. As temperaturas de transformação de fase são obtidas por meio do cruzamento de tangentes nas regiões de inflexão destas curvas.

Figura 1. Curvas típicas de DSC e RET do fio de LMF NiTi usado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria

ENSAIOS DE TRAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Foram realizados ensaios isotérmicos de carga e descarga em modo de tração uniaxial. Para isso, foi utilizada uma máquina universal de ensaios eletromecânica da marca INSTRON, modelo 5582, equipada com uma câmara térmica para controle da temperatura. Os ensaios a temperatura constante foram realizadas entre 30 e 90°C, a cada 15°C. Estes ensaios se deram com 10 % de deformação máxima relativa ao comprimento útil do fio (20 mm), a uma velocidade de 0,5 mm/min. Com estes resultados, obtém-se a evolução do comportamento mecânico em função da temperatura, estimando-se os coeficientes de aumento de tensão, C^A e C^M , (LAGOUDAS, 2008). Na Fig. 2 é possível observar a montagem experimental utilizada para a realização dos ensaios isotérmicos.

Figura 2. Máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582, equipada com câmara térmica mostrando detalhe das garras.



Fonte: Autoria própria

DUREZA

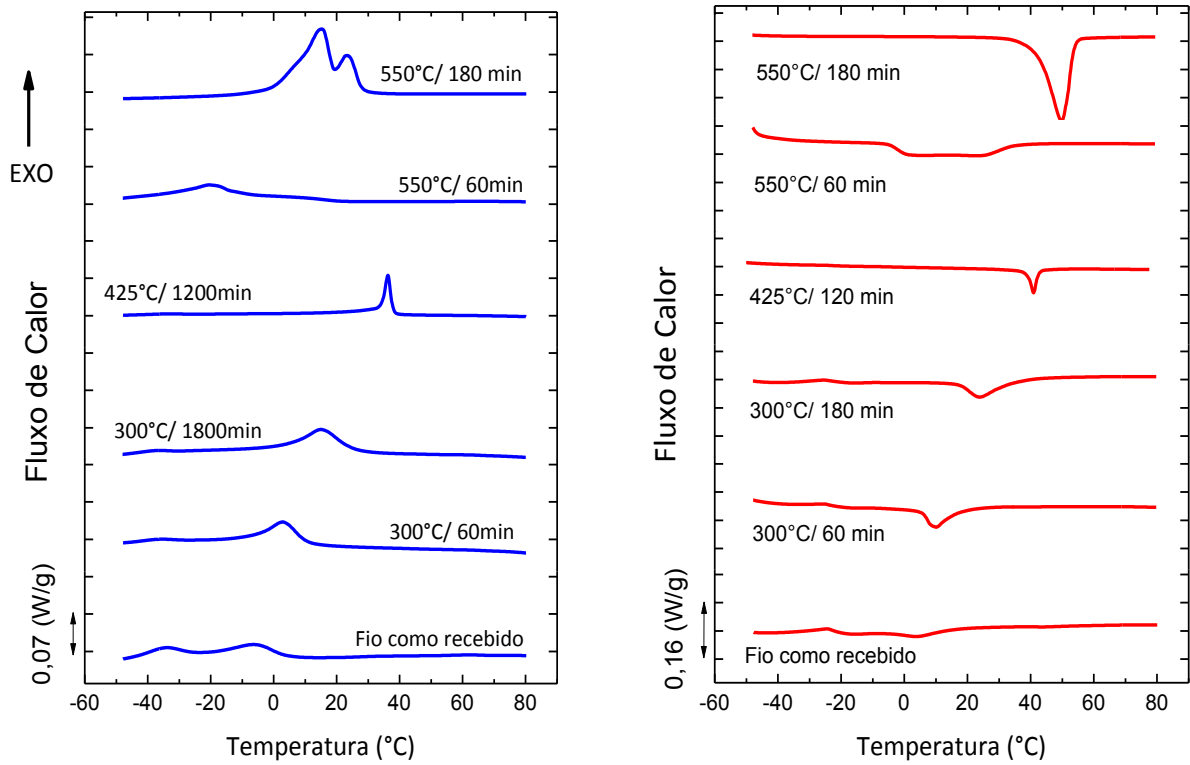
A fim de observar a influência dos tratamentos térmicos sobre a dureza dos fios de NiTi, foram realizadas endentações Vickers, utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DHU 211S. As amostras de fio NiTi foram embutidas em baquelite (curada a 175°C), de modo a proporcionar uma ancoragem mecânica à amostra durante o ensaio. Foram realizadas cinco identificações em cada amostra, com uma carga de 200 gf durante 20 segundos. Todos os ensaios foram realizados em uma temperatura ambiente de aproximadamente 22°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ANÁLISE TÉRMICA

A partir das curvas obtidas em *DSC*, mostradas na Fig. 3, aplicando tangentes aos picos, foi possível determinar as temperaturas críticas de transformação de fase, M_s , M_F , A_s e A_F , R_s , R_F assim como as temperaturas de pico de transformação, M_P , A_P e R_P .


Figura 3. Curvas de DSC para todas as condições de tratamento térmico estudadas.



Fonte: Autoria própria.

Destas curvas foram extraídas também a histerese térmica (ΔT_h) e as entalpias de transformação de fase (ΔH) apresentadas nas Tabs. 2 e 3. Não foi possível obter todas as temperaturas de transformação de fase dos fios, pois as mesmas se encontravam abaixo da temperatura mínima permitida pelo equipamento DSC (- 60 °C) .

Tabela 2. Temperaturas de transformação de fase obtidas via DSC para todos os fios NiTi tratados termicamente.

Condições de Recozimento									
Temperatura	Tempo	M_f	M_s	R_f	R_s	A_s'	A_f'	A_s	A_f
°C	min				°C				
Como recebida		-	-	-15,34	5,46	-5,71	14,95	-	-
300(-1)	60(-1)	-	-	-6,88	11,40	5,20	18,44	-	-
300(-1)	180(+1)	-	-	4,81	25,62	12,69	18,44	-	-
550(+1)	60(-1)	-	-	-41,12	22,31	-6,64	36,97	-	-
550(+1)	180(+1)	-0,12	18,98	18,98	27,90	-	-	41,90	54,30
425(0)	120(0)	-	-	34,28	38,15	38,482	42,683	-	-

Fonte: Autoria própria

Tabela 3. Valores de histerese térmica e entalpias de transformação para os fios NiTi tratados termicamente.

Condições do Recozimento		Entalpia						Histerese Térmica	
T	t	R→B19'	B2→R	ΔH Total	B19'→B2	R→B2	ΔH Total	B19'-B2	R-B2
°C	min	J/g						°C	
Como recebida		-	1,59	1,59	-	1,77	1,77	-	9,49
300(+1)	60(-1)	-	3,18	3,18	-	2,98	2,98	-	5,88
300(-1)	180(+1)	-	3,61	3,61	-	3,22	3,22	-	8,08
550(+1)	60(-1)	-	3,04	3,04	-	3,18	3,18	62,64	7,05
550(+1)	180(-1)	6,67	2,41	9,08	15,86	-	15,86	34,83	26,74
425(0)	120(0)	-	3,21	3,21	-	3,640	3,64	-	4,72

Fonte: autoria própria

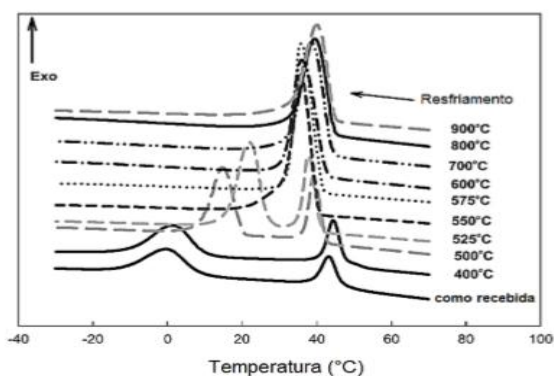
A partir dos resultados das Tabelas 2 e 3 concluiu-se que as transformações de fase observadas eram na verdade transformações intermediárias (envolvendo a fase-R), exceto para a condição de tratamento de 550°C e 180 minutos, onde houve uma transformação praticamente completa.

Os principais fatores que levaram a essa conclusão foram a reduzida histerese térmica, forte característica da fase-R, que em média foi de 5,6°C

(OTSUKA e WAYMAN, 1998) e os baixos valores de entalpia de transformação ($\Delta H = 4,0 \text{ J/g}$) tendo em vista que a transformação da fase-R libera pouca energia quando comparada com a transformação martensítica completa, que apresentam valores de entalpia típicos situados entre 19 e 32 J/g (MESCHEL et al, 2011; OTUBO et al, 2008; OTSUKA e WAYMAN, 1998). Estes resultados foram também corroborados pelos ensaios de resistência elétrica em função da temperatura (RET), não mostrados aqui.

À medida que a LMF NiTi é tratada termicamente em temperaturas mais elevadas, o pico de transformação da fase-R tende a se sobrepor com o pico da martensita monoclinica B19', levando a uma transformação direta da austenita B2 para a martensita B19'. As curvas apresentadas no trabalho de Yoon e Yeo (2004), mostradas na Fig. 4, ilustram este fenômeno mais claramente.

Figura 4. Curvas de resfriamento via DSC de uma LMF NiTi, rica em Ni, e tratada termicamente a diferentes temperaturas por 30 min.



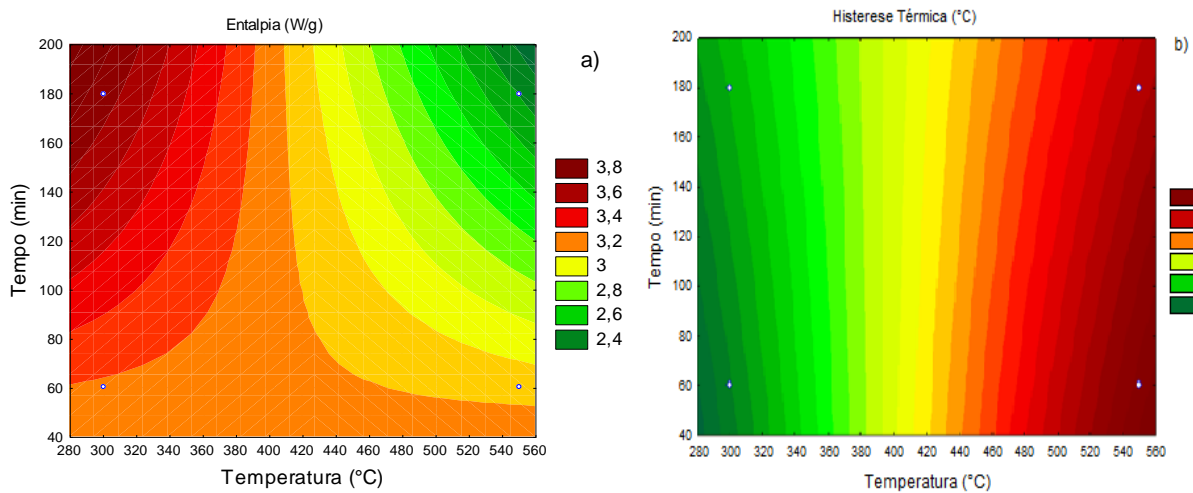
Fonte: YOON e YEO, 2004.

Além disso, o tratamento a 550°C por 180 minutos foi capaz de aumentar as temperaturas de transformação de tal forma que à temperatura ambiente o fio de NiTi passou a apresentar não mais a SE, mas o EMF. O tempo de tratamento térmico também manteve uma relação proporcional direta com estas temperaturas, fazendo-as aumentar à medida que os fios eram tratados por períodos mais longos, ocorrendo assim um aumento da histerese térmica da fase-R. Para os tratamentos em temperaturas mais elevadas também foi observado que o pico referente a fase-R diminuiu, proporcionando uma redução na entalpia de transformação desta fase.

A partir dos resultados apresentados, foi possível obter modelos matemáticos estatísticos, usando o planejamento fatorial, para prever estas propriedades à

medida que se varia o tempo e a temperatura de recozimento. Na Fig. 5 os comportamentos comentados anteriormente são confirmados ao se interpretar as curvas de nível referentes a histerese térmica ($A_p - R_p$) e para a entalpia da transformação B2→R (resfriamento), respectivamente. A Tab. 4 permite verificar o resultado da ANOVA aplicada ao planejamento experimental realizado para as duas propriedades.

Figura 5. Curvas de nível para Histerese Térmica $A_p - R_p$ (a) e Entalpia de Transformação na fase-R (b), ambas obtidas no planejamento experimental linear com réplica.



Fonte: Autoria própria

Tabela 4. Resultados da análise ANOVA referentes às respostas “h” (Histerese Térmica $A_p - R_p$) e “e” (Entalpia de Transformação B2→R).

Propriedades	Fatores	R^2	Valor-p	Fcalc	Grau de confiança mínimo (%)
Histerese	Temperatura	0,999	0,000003	1453,943	99,05%
	Tempo		0,000001	3216,39	99,05%
	T*t		0,000109	231,139	99,05%
Entalpia	Temperatura	0,986	0,000098	243,778	99,05%
	Tempo		0,009191	238,843	99,05%
	T*t		0,001886	210,080	99,00%

Fonte: Autoria própria

Na Tab. 4 é possível verificar os valores obtidos para R^2 que representa o grau de ajuste do modelo obtido. O valor mínimo foi obtido para a variável entalpia, sendo aproximadamente 98,6% e chegando a 99,9% para a histerese. Sendo assim, ambos os modelos matemáticos obtidos podem ser considerados bem ajustados. O valor-P máximo para a temperatura foi de 0,0098%, para o tempo de recozimento chegou a 0,9191% e para a interação destes dois fatores foi de 0,1886%, o que significa que a probabilidade de errar ao se assumir a influência da temperatura na resposta é mínima. No teste F, pode-se verificar que o $F_{\text{calculado}}$ para os fatores e interação entre fatores é maior que o $F_{\text{tabelado}} = 7,71$ para um nível de 95% de confiança. Assim, é possível afirmar que a variável de resposta sofreu influência suficientemente significativa devido às variações de nível do fator, e não devido a causas aleatórias e incontroláveis. Como o $F_{\text{calculado}}$ dos fatores citados são maiores que quatro vezes os valores de F_{tabelado} , é possível afirmar que o modelo matemático obtido também é preditivo.

O modelo linear usado mostrou que a temperatura de recozimento é o fator que mais tem influência sobre o comportamento pós tratamento dos fios NiTi. O fator tempo e a interação entre tempo e temperatura mostraram ter influência sobre os resultados de ambas as propriedades estudadas. Na Tab. 5 os efeitos de cada fator (coeficientes A, B, C e D) obtidos com o planejamento fatorial são apresentados de tal forma que os modelos devem ser alimentados com valores do tempo e da temperatura em minutos e em graus Celsius, respectivamente.

Tabela 5. Forma resumida para os modelos matemáticos obtidos para Histerese e Entalpia de Transformação.

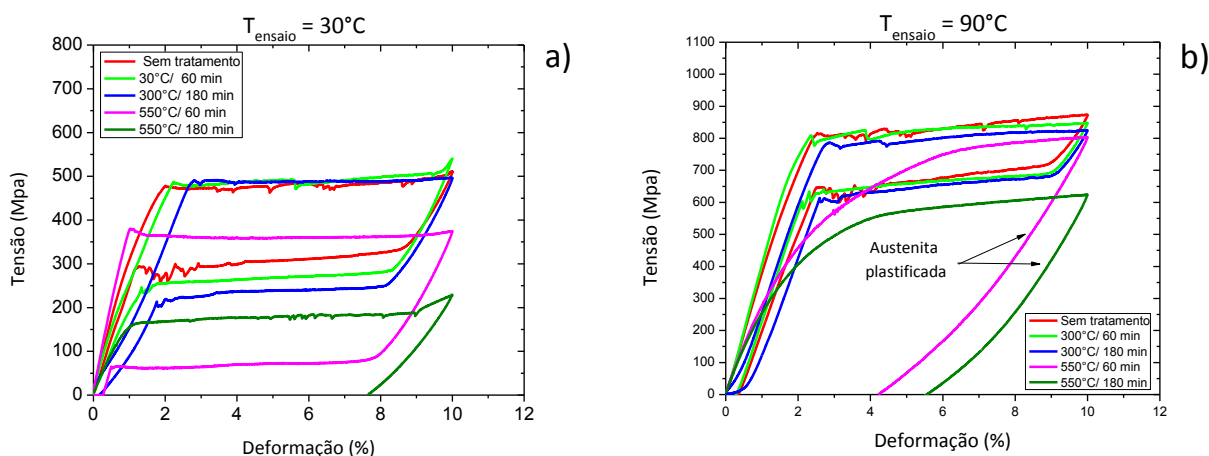
Modelo da Histerese (°C): $h = A + B \cdot T + C \cdot t + D \cdot T \cdot t$ / Para T1 : T = 425°C e t = 120 min						
A	B	C	$D \times 10^{-3}$	hT1(modelo)(°C)	hT1(experimental)(°C)	$\Delta hT1(\%)$
4,271	0,001	0,002	0,058	4,271	4,720	10,507
Modelo da Entalpia (J/g): $e = A + B \cdot T + C \cdot t + D \cdot T \cdot t$ / Para T1 : T = 425°C e t = 120 min						
A	$B \times 10^{-3}$	C	$D \times 10^{-5}$	eT1(modelo)(J/g)	eT1(experimental)(J/g)	$\Delta eT1(\%)$
2,428	1,743	0,015	-3,734	3,080	3,210	4,220

Fonte: autoria própria

COMPORTAMENTO MECÂNICO A DIFERENTES TEMPERATURAS

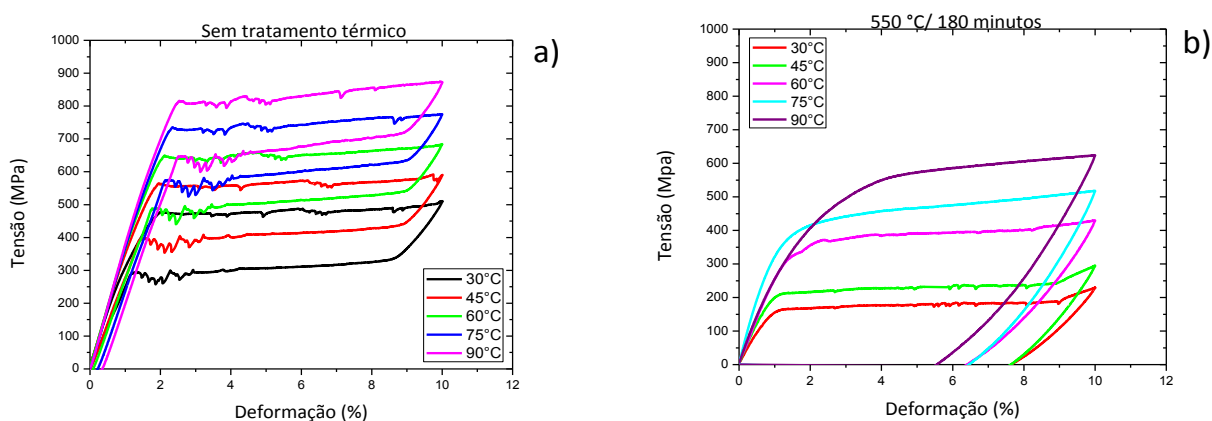
A partir desses resultados torna-se possível observar qualitativamente assim como quantificar o comportamento das tensões críticas de transformação através da determinação dos coeficientes C^A e C^M , que representam o aumento das tensões críticas de transformação de fase em função da temperatura. As Figs. 6 e 7 apresentam os gráficos tensão-deformação obtidos para diferentes temperaturas de ensaio.

Figura 6. Curvas de resposta termomecânica dos fios de NiTi ao deslocamento até 10% de deformação linear do comprimento útil em função da temperatura de tratamento térmico. (a) Temperatura de ensaio de 30°C. (b) Temperatura de ensaio de 90°C.



Fonte: Autoria própria

Figura 7. Curvas de resposta termomecânica dos fios de NiTi ao deslocamento até 10% de deformação linear do comprimento útil em função da temperatura de ensaio. (a) Fio sem tratamento térmico. (b) fio tratado a 550 °C por 180 minutos.

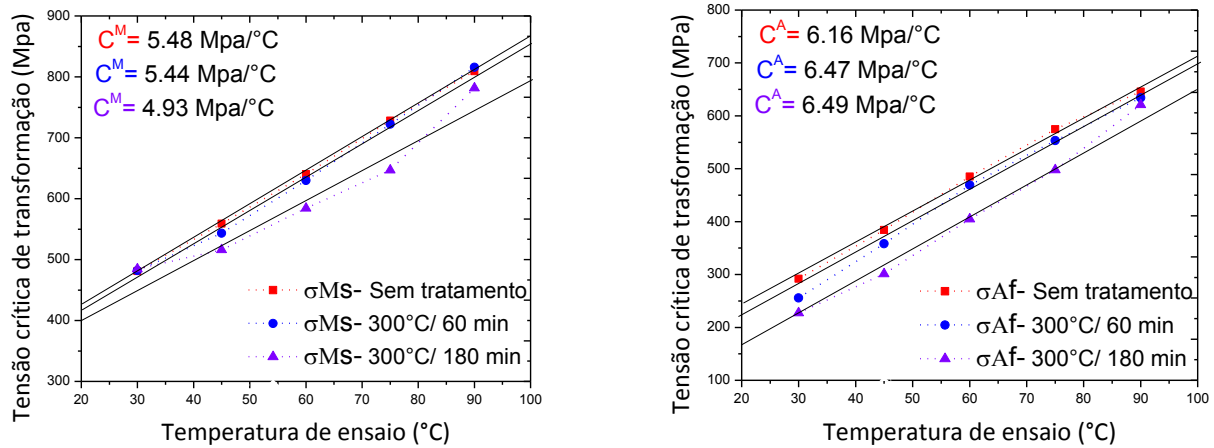


Fonte: Autoria própria

É possível perceber através destas figuras que os tratamentos térmicos à temperatura de 550°C foram capazes de alterar consideravelmente o comportamento do fio NiTi que inicialmente possuía natureza superelástica e passou a apresentar o comportamento característico de efeito memória de forma, conforme observado pela deformação residual de mais de 7% a uma temperatura de 30 °C (Fig. 6a). Esta deformação pode ser recuperada por EMF aquecendo o fio NiTi tratado até aproximadamente 30 °C. Também se percebe que a tensão necessária para gerar 10 % de deformação aumenta de forma proporcional a temperatura de ensaio. Esse fenômeno ocorre devido ao fato da estrutura austenítica encontrar-se estável a altas temperaturas e para induzir a transformação martensítica é necessário a aplicação de energia mecânica ao sistema. Dessa forma, quanto maior o nível de energia térmica do material (temperatura), maior será a energia mecânica (tensão aplicada) necessária para induzir essa transformação. Este comportamento está na origem de uma lei de Clausius-Clapeyron, específica para LMF (OTSUKA E WAYMAN, 1998). Entretanto, pelas Figs. 6b e 7b, é possível perceber que as curvas referentes aos tratamentos à 550°C por 60 e 180 minutos ensaiadas em temperaturas mais elevadas (acima de A_f) apresentaram uma maior deformação residual, sendo este um comportamento típico de ensaios realizados acima da temperatura M_d . Nesta faixa de temperaturas (M_d) ocorre deformação plástica da austenita antes que haja formação de martensita induzida por tensão. A tensão crítica para formação de martensita torna-se maior que a tensão necessária para promover a deformação plástica pelo movimento de discordâncias (MIYAZAKI et al., 1981; MELTON & MERCIER, 1979). Provavelmente, os tratamentos térmicos a temperatura de 550°C proporcionaram um elevado nível de alívio das tensões internas do fio, provenientes do processo de trefilação, diminuindo a rigidez na matriz austenítica e assim permitindo sua plastificação com baixas tensões.

O coeficiente C^A foi obtido usando as tensões críticas finais de transformação reversa durante o descarregamento (σ_{AF}) enquanto que o coeficiente C^M foi obtido usando as tensões críticas de início da transformação direta durante o carregamento (σ_{MS}). Esses coeficientes podem ser verificados na Figura 8.

Figura 8. Curvas de tensão crítica de transformação em função da temperatura de ensaio para o fio de LMF NiTi.



Fonte: Autoria própria

ENERGIA DISSIPADA (ED)

A energia dissipada em cada ciclo termomecânico, calculada como a área interna do laço força versus deslocamento, reflete a histerese mecânica de uma LMF em regime de superelasticidade. Mesmo em seus menores níveis, a energia dissipada de forma reversível por uma LMF ainda constitui um diferencial em relação a metais e ligas metálicas convencionais. A Tab. 6 mostra os resultados de energia dissipada (ED) dos fios NiTi para as condições de recozimento estudadas em que se manteve a superelasticidade, em função da temperatura de ensaio.

Tabela 6. Resultados de ED obtidos para todas as condições de tratamento térmico.

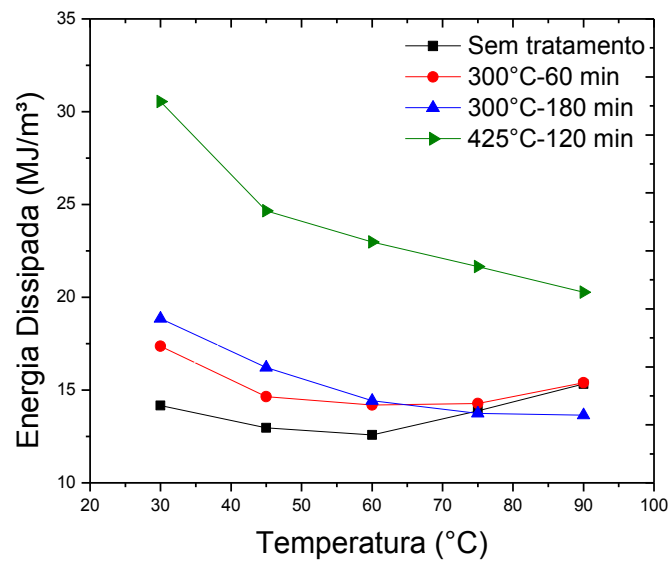
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperaturas de ensaio				
			30°C	45°C	60°C	75°C	90°C
1	300	60	17,36	14,64	14,19	14,27	15,40
2	300	180	18,85	16,22	14,43	13,74	13,65
5	425	120	32,54	25,89	22,98	21,65	20,27
6	Como Recebida		14,16	12,97	12,58	13,88	15,33

Fonte: Autoria própria

A energia dissipada está intimamente relacionada ao grau de mobilidade atômica na rede cristalina durante a transformação de fase. Através da Fig. 9, que mostra a variação de ED com as condições de tratamento térmico e com a

temperatura de ensaio, é possível notar que os menores níveis energia dissipada foram observados no fio que não sofreu nenhum tratamento térmico. Este resultado já era esperado, visto que nesta condição o fio apresenta um grau máximo de densidade de defeitos no reticulado, devido à conformação mecânica sofrida durante sua confecção. Os tratamentos térmicos até 300°C, independentemente da duração, praticamente não contribuíram significativamente para a recuperação da mobilidade atômica, resultando em um mínimo aumento de ED em relação à condição do fio como recebido. Com o aumento da temperatura foi observado um aumento proporcional de ED.

Figura 9. Comportamento da energia dissipada (ED) dos fios em função da temperatura de ensaio para todas as condições de tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria

A pouca dependência da variação de ED com o tempo de tratamento térmico foi confirmada pela ANOVA realizada no planejamento experimental aplicado a essa variável. A Tab. 7 mostra os resultados desta análise estatística para ED nas cinco temperaturas de ensaio estudadas.

Tabela 7. Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear 2² + réplica, aplicado à ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.

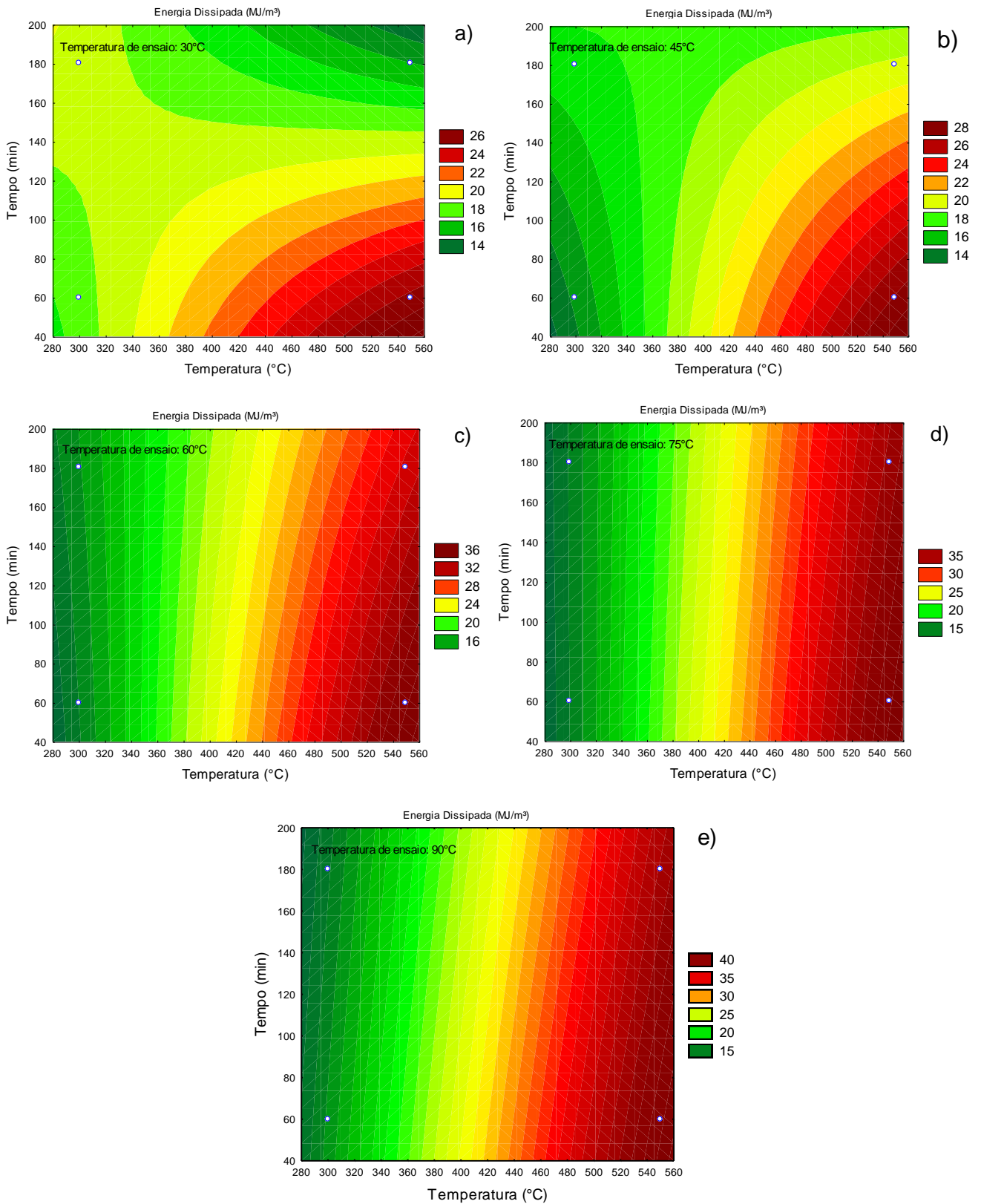
Temperatura					
De Ensaio	Fatores	R ²	Valor-p	F _{calc}	Grau deconfiança mínimo (%)
30°C	Temperatura	0,958	0,000586	97,856	99,05%
	Tempo		0,000025	482,950	99,05%
	T*t		0,000012	699,830	99,05%
45°C	Temperatura	0,943	0,000022	523,873	99,05%
	Tempo		0,001247	66,052	99,00%
	T*t		0,000110	230,506	99,00%
60°C	Temperatura	0,998	0,000010	4239,452	99,05%
	Tempo		0,002673	44,002	97,50%
	T*t		0,000617	95,326	99,05%
75°C	Temperatura	0,988	0,000008	885,101	99,05%
	Tempo		0,186246	2,539	<90,00%
	T*t		0,163244	2,909	<90,00%
90°C	Temperatura	0,999	0,000001	2283,203	99,05%
	Tempo		0,009614	21,684	90,00%
	T*t		0,106963	4,294	<90,00%

Fonte: Autoria própria

Para a variável de saída ED, um modelo linear com réplica se mostrou bem ajustado, com valores de R² mínimo de 94,32% para temperaturas ambiente de 45°C e máximo de 99,9% para 90°C. Apenas o fator temperatura apresentou efeito significativo sobre a energia dissipada para todas as temperaturas de ensaio, enquanto que o fator tempo, nas temperaturas de ensaio de 75°C e 90°C apresentaram uma influência relativamente baixa devido aos baixos valores-p, sendo de 16,32% e 10,69%, respectivamente. Mesmo assim preferiu-se não omitir suas parcelas nos modelos obtidos, apresentados na Tab. 7.

Este comportamento pode ser novamente observado nas curvas de nível da Figura 10 geradas a partir do planejamento experimental. É fácil observar que com o aumento da temperatura do tratamento térmico a ED tem uma forte tendência de aumentar.

Figura 10. Curvas de nível traçadas com os modelos obtidos para a energia dissipada no carregamento mecânico para todas as temperaturas de ensaio, ED (MJ/m³).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Modelos obtidos com o planejamento experimental linear para a resposta ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.

Modelo de ED (MJ/m³): ED = A + B*T + C*t + DT*t / Para T1 : T = 425°C e t = 120 min							
	A	B x 10 ³	C x 10 ³	D x 10 ⁶	ED T1 (modelo)	ED T1 (experimental)	ΔED EDmodelo MJ/m ³ (%)
30°C	1,20	53,01	119,52	-37,21	32,54	34,96	7,45
45°C	1,57	72,00	122,31	-342,15	28,57	25,89	9,40
60°C	14,70	24,29	616,08	-181,16	22,98	23,14	0,72
75°C	16,16	10,05	26,55	-86,23	19,23	21,65	11,16
90°C	17,26	11,05	10,59	73,50	19,47	20,27	3,90

Fonte: Autoria própria

DUREZA

Os valores de dureza para todas as condições avaliadas neste trabalho estão apresentados na Tab. 9, a partir da qual pode ser visualizada a dureza determinada em cada um dos cinco pontos indentados e sua respectiva média. Na Fig. 11 é possível visualizar o comportamento da dureza, percebendo-se claramente como o tratamento térmico realizado a 550°C e 180 minutos promoveu uma maior redução na dureza do material, reduzindo-a de 468HV (fio sem tratamento) para aproximadamente 291HV (Fig. 11a). Na Fig. 11(b) é possível visualizar a marca deixada pelo nanoindentador, a partir da qual é calculado o valor da dureza baseado na medição da mesma.

Tabela 9. Valores de Dureza para todas as condições de tratamento térmico analisadas.

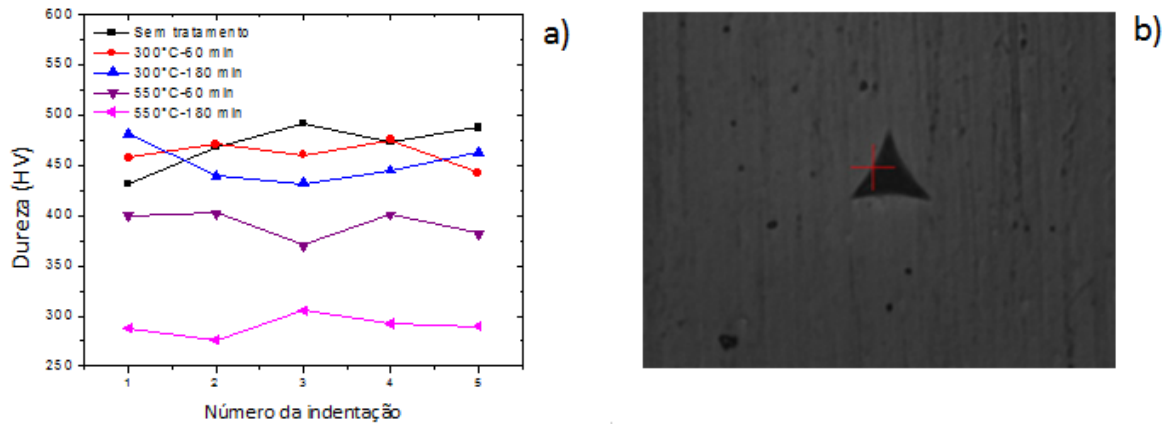
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Dureza (HV)					Média
			1	2	3	4	5	
1	300	60	457,25	470,95	460,18	475,31	442,14	461,16
2	300	180	480,38	439,28	431,91	444,84	463,13	451,90
3	550	60	399,73	402,11	370,42	400,68	382,15	391,01
4	550	180	288,32	276,66	305,18	292,84	289,91	290,58
5	425	120	370,45	420,98	362,16	390,57	445,97	398,02
6	Como Recebida		430,92	467,36	490,85	472,38	487,12	469,72

Fonte: Autoria própria.

Figura 11. Comportamento da dureza dos fios NiTi para os tratamentos térmicos empregados.

(a) Valores da dureza em cinco testes

(b) Imagem de Indentação em face polida do fio de NiTi.



Com base nestes resultados, observa-se que a dureza dos fios NiTi tratados a temperaturas e tempos mais elevados diminui. Na literatura é possível encontrar resultados que variam entre 365 HV e 450 HV para o material sem tratamento térmico (eg. SOUZA-FILHO et al., 2011). As medidas de dureza foram avaliadas nas amostras de fio sem ataque químico, portanto não foi possível verificar a dureza de cada fase específica ou até mesmo de algum precipitado que poderia se fazer presente.

CONCLUSÕES

A partir das análises de variância realizadas no planejamento fatorial empregado neste trabalho foi possível constatar que a temperatura de tratamento térmico (recozimento) é o fator de maior influência sobre a transformação de fase e o comportamento termomecânico do fio superelástico de LMF NiTi estudado. O tempo mostrou ser importante na variação das temperaturas de transformação, entretanto teve pouca contribuição em relação a modificações na entalpia de transformação B2→R.

Sobre as temperaturas de recozimento, concluiu-se que até 300 °C os efeitos sobre as propriedades estudadas devem-se ao fenômeno de alívio de tensões, entretanto para essas temperaturas relativamente baixas as mudanças observadas no material não foram significantes.

Recozimentos ao ar em temperaturas de 550 °C resultaram na diminuição das tensões críticas de transformação, já que a microestrutura já não era mais totalmente austenítica e sim parcialmente fase-R ou martensítica. O mesmo efeito foi observado na dureza do material, que diminuiu consideravelmente, enquanto que a energia dissipada aumentou devido à maior mobilidade atômica adquirida por esses fios. Estes tratamentos também foram capazes de aumentar consideravelmente as temperaturas de transformação, levando ao aparecimento do pico de transformação da fase martensita B19', chegando esta a se fundir com o pico da fase-R no resfriamento. Este comportamento fez com que o fio NiTi apresentasse o efeito memória de forma após deformação em temperatura ambiente e aquecimento. Finalmente, é possível afirmar que tratamentos térmicos de recozimento constituem uma ferramenta importante para a manipulação de propriedades termomecânicas de componentes de LMF NiTi disponíveis comercialmente. Através desta pesquisa mostrou-se que um elemento de LMF NiTi inicialmente projetado para trabalhar em regime superelástico, pode ser convertido em elemento atuador para trabalhar em regime de efeito de memória de forma, podendo ser aplicado em diversas áreas da engenharia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho, sendo este parte do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq-UFCG). Ao CNPq também pelo financiamento dos seguintes projetos de pesquisa: Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Estruturas Inteligentes em Engenharia (INCT-EIE) (proc. 574001/2008-5), Projeto Casadinho UFCG-UFRJ-ITA (proc. 552199/2011-7) e projeto PQ-1D (proc. 304658/2014-6).

REFERÊNCIAS

GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos de Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos. 2002. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GRASSI, E. N. D., ALLYSSON, D. O. R., BARBOZA, K. R. A., DE ARAÚJO, C. J., 2012. "**Caracterização termomecânica de micro-molas superelásticas de SMA**", In Proceedings of the VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM 2012. São Luiz, Brazil.

GRASSI, E. N. D. **Comportamento Termomecânico de Mini Molas Superelásticas de NiTi: Influência de Tratamentos Térmicos**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica – UFCG, Campina Grande – PB, Brasil, 2014.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Application**. Edited by Lagoudas, D. C., Springer, Texas-USA, 2008. ISBN 978-0387-47685-8.

MESCHEL, S. V., PAVLU, J., NASH, P., 2011. "**The Thermochemical Behavior of Some Binary Shape Memory Alloys by High Temperature Direct Synthesis Calorimetry**". Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Número 17, pp 5256–5262.

MELTON, K. N.; MERCIER, O. **Fatigue of NiTi thermoelastic martensites**. Acta Metallurgica, v.27, p.137-144, 1979.

MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K.; SUZUKI, Y. "**Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in Ti-50.6at%Ni alloy**". Scripta Metallurgica, v.15, p287-292, 1981.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 7th ed. Hoboken: J. Wiley, 2008. ISBN 1118146921.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Melbourne: Cambridge University Press, 1998.

OTSUKA, K.; REN, X. **Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys**. Materials Science and Engineering, v. A273-275, p. 89-105,1999.

OTUBO, J., RIGO, O. D., COELHO, A. A., NETO, C. M., MEI, P. R., 2008. "**The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy**". Materials Science and Engineering: A, Volumes 481-482, pp 639–642.

SOUZA-FILHO B. S., ARAÚJO C.J., GUASTALDI A.C., CARVALHO L.H. **Caracterização de materiais com efeito memória de forma a base de Ni-Ti tratadas a laser para aplicação médica**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6, n.1, p.59-76, 2011.

YOON, S. H., YEO, D. J., 2004. "**Phase transformations of nitinol shape memory alloy by varying with annealing heat treatment conditions**". In Proceedings of SPIE 5648, Smart Materials III, 208, pp. 208–215.