

Caracterização parcial de liga Nitinol^{®1} atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura

Partial characterization alloy Nitinol[®] actuator through critical points of phase transformation using differential scanning calorimetry

Denis Jardim Villarinho

MSc. Eng. Mecânico, PPGEM, Laboratório de Transformação Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Rua Fátima 354, Bairro Partenon, 90620-250, Porto Alegre, RS, Brasil
denis.villarinho@ufrgs.br

Pedro Barrionuevo Roes

MSc. Eng. de Materiais, PPGEM, Laboratório de Polímeros, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Av. Bento Gonçalves 9500, prédio 74, setor 4, LAPOL, Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
pedro.roese@ufrgs.br

Carlos Ferreira

Dr. Quim. PPGEM, Professor e Coordenador do Laboratório de Polímeros, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Av. Bento Gonçalves 9500, prédio 74, setor 4, LAPOL, Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
ferreira.carlos@ufrgs.br

Lírio Schaeffer

Dr. Eng. PPGEM, Professor e Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves 9500, Bairro Agronomia. C.P.: 15.021, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
schaeffer@ufrgs.br

Resumo

No presente trabalho, foi feito um estudo sobre caracterização parcial de uma liga Nitinol atuador tipo M fabricada pela Memory-Metalle. Através dos resultados obtidos em Calorimetria Diferencial de Varredura mostraram-se as temperaturas de transformação de fases onde ocorrem as propriedades notáveis, efeito memória de forma e superelasticidade. Estas temperaturas irão determinar a aplicação da liga no produto. As temperaturas transformação de fases são definidas como As (austenite start), Af (austenite finished), Ms (martensite start) e Mf (martensite finished), ou seja, início e fim da transformação austenítica e início e fim da transformação martensítica.

Palavras-chave: liga memória de forma, caracterização, calorimetria diferencial de varredura.

Abstract

In this work, it was studied a partial characterization of a Nitinol actuator M-type alloy, manufactured by Memory-Metalle. From the results obtained in differential scanning calorimetry, it was shown the temperatures of phase transformation where occur the remarkable properties, shape memory effect and super-elasticity. These temperatures will determine the alloy application in the product. The phase transformation temperatures are defined as As (austenite start), Af (austenite finished), Ms (martensite start) and Mf (martensite finished), which means beginning and end of austenite transformation and the beginning and end of the martensitic transformation

Key words: shape memory alloy, characterization, differential scanning calorimeter.

¹ Liga comercial registrada.

1. Introdução

Desde sua descoberta em 1965, a liga Nitinol® tem tido vasta aplicação devido suas principais e notáveis propriedades de superelasticidade, efeito memória de forma e biocompatibilidade. A indústria automotiva, aeronáutica, odontológica e a médica entre outras descobriram soluções para problemas antes não imagináveis.

Consta da literatura que foi o pesquisador metalurgista William F. Buehler, no laboratório de artilharia naval da marinha americana (Naval Ordnance Laboratory) quem desenvolveu uma liga metálica com memória de forma de composição aproximadamente equiatômica de níquel e titânio em 1965, daí o acrônimo Nitinol (Andreasen e Morrow, 1978). Muitas destas ligas têm a notável propriedade de "lembrar" suas formas anteriores. Esta "inteligente" propriedade é o resultado de estas ligas promoverem mudança de fase em resposta a uma mudança de temperatura ou aplicação de tensão mecânica.

O efeito memória de forma poderia ser definido como a capacidade de certos materiais após memorizados na sua forma austenítica, resfriados em temperatura abaixo do final da transformação martensítica, deformados, voltarem ao estado original em sua forma e austenitizados, através de aquecimento.

Superelasticidade (também chamada pseudo-elasticidade) é a capacidade da liga sofrer grandes deformações sem sair do regime elástico encontrado acima da temperatura final de transformação austenítica (Perez-Saez *et al.*, 2000).

Ferro-elasticidade é o regime elástico apresentado abaixo da temperatura final de transformação martensítica (Reis, 2001; Wasilewski, 1975). A estrutura encontrada na fase de alta temperatura nas ligas NiTi equiatômicas é CCC (cúbica de corpo centrado, tipo B2) e chamada austenítica e a estrutura encontrada na fase de baixa temperatura chamada martensítica tem estrutura monoclinica (distorção de uma estrutura B19) (Jacobus *et al.*, 1996).

Assim na liga memória de forma NiTi podem existir duas diferentes estruturas cristalinas (fases) chamada martensítica (de baixa temperatura) e austenítica (de alta temperatura ou "parent phase"). Quando a martensita é aquecida ela começa a mudar para austenita e a temperatura na qual este fenômeno começa a acontecer é chamado A_s austenita start e a temperatura na qual este fenômeno se completa é chamado A_f , austenita finished. Quando a austenita é resfriada ela começa a mudar para martensita. A temperatura na qual este fenômeno começa é chamada M_s , martensita start e a temperatura na qual a martensita está completamente revertida é chamada M_f , martensita finished (Buehler *et al.*, 1967).

Caracterizar as transformações de fase da liga, a martensítica e a austenítica com suas temperaturas de transição constitui importante passo para o projetista definir a peça ou instrumento a ser fabricado e ainda utilizar como critério de controle de recebimento de material.

Do ponto de vista de aplicações práticas o NiTi pode ter 3 diferentes formas: NiTi martensítico (alta ductilidade), NiTi super-elástico (martensita induzida por tensão) que é altamente elástico, como borracha e NiTi austenítico (rígido) (Ryhänen, 1999).

Do ponto de vista de aplicação em grampos para reabilitação de ossos, Russel (2009) classifica as ligas NiTi em 3 tipos: super-elásticas (SE), como sendo aquela liga que tem Af, logo abaixo da temperatura ambiente de 25°C, *body temperature* (BT), temperatura corporal com Af, logo abaixo da temperatura do corpo 37°C e a liga termo ativada (HÁ) que tem As logo acima da temperatura ambiente e Af, logo abaixo de 60°C.

Os métodos mais comuns utilizados para obtenção das transformações de fases são via DSC (Calorímetro Diferencial de Varredura) utilizando como procedimento seguido para preparação da amostra bem como para calibração do equipamento a norma ASTM F2004-00 *Standart Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis* (ASTM, 2005a), e o BFR, *Bend and Free Recovery* de acordo com a norma ASTM F2082-06 *Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery* (ASTM, 2009), para curvatura e livre recuperação pelo método de classificação de ligas Nitinol nas temperaturas Af e As e o teste de resistividade. Neste trabalho é abordado somente o DSC.

A primeira preocupação ao se trabalhar com ligas memória de forma é conhecer as temperaturas de transformação (Ms, Mf, As, Af) e da fase R (romboédrica) caso ela ocorra. As propriedades físicas de uma liga NiTi variam de acordo com a quantidade de cada fase presente no material e esta por sua vez é em função da temperatura da liga. Logo, uma maneira de medir a temperatura em que uma fase dá lugar a outra é medir alguma propriedade física do material diretamente relacionada à quantidade de fase presente ao longo de uma determinada faixa de temperatura.

Dessa forma, existem pelo menos dez propriedades diferentes que podem ser relacionadas à transformação de fase embora nem todas sejam de fácil medição ou suficientemente precisas para o fim científico (Hodson *et al.*, 2000).

A maneira mais simples de estimar as temperaturas de transformação é simplesmente variar a temperatura do corpo enquanto se aplica a ele uma força constante. Quando o alongamento do corpo começa a diminuir é o momento da transformação austenítica e também quando o corpo tende a recuperar sua forma original anterior à deformação.

Outra maneira bastante utilizada nos primórdios dos estudos das ligas com memória de forma para a determinação das temperaturas de transformação foi a medida da resistividade elétrica da liga. No entanto, devido à baixa precisão dos resultados e da dificuldade de preparação da amostra este ensaio foi substituído por outros, particularmente pelo DSC. Outra vantagem do DSC sobre o ensaio de resistividade elétrica é que ele fornece resultados com muito maior resolução e ainda permite o cálculo de ΔH (variação de entalpia de formação) da reação (Hodson *et al.*, 2000). O DSC mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase em relação a uma amostra de comportamento conhecido. A martensita se forma

no resfriamento com emissão de calor (reação exotérmica) e isto assinala um pico (ou vale dependendo do sentido convencionado pelo aparelho) na curva de resfriamento. As amostras para este ensaio são pequenas e sua preparação não exige cuidados especiais; por isso o ensaio de DSC é largamente utilizado na determinação das temperaturas de transformação de ligas com memória de forma (Brentley *et al.*, 1996).

As temperaturas de transformação das ligas de NiTi estão extremamente ligadas a composição da liga e aos tratamentos térmicos sofridos durante o processo de fabricação (Thompson, 2000).

Tabela 1: Ligas fabricadas pela Memory-Metalle (Memory-Metalle, 2008).

	Efeitos	Descrição
Liga N	Liga superelástica	Liga standard superelástica mais "fria" que a liga S (Af ca. -15° C)
Liga S	Liga superelástica	Liga standard superelástica mais macia que a liga N (Af ca. 0° C)
Liga C	Liga superelástica	Liga superelástica impregnada com CR, mais rígida que a liga S e N .
Liga B	Liga atuador	Liga temperatura do corpo (Af ca. 35° C)
Liga M	Liga atuador	Liga atuador com temperaturas de transformação intermediárias (Af ca. 65° C)
Liga H	Liga atuador	Liga atuador alta fadiga (Af ca. 95° C)
Flexinol Fio	Atuador, alta fadiga	Fio atuador especialmente otimizado com alta resistência a fadiga. (Af ca. 100° C)

A Memory-Metalle classifica suas ligas em superelásticas e atuador, porém com suas Af(s) podem ser facilmente identificadas com classificações de outros autores e outros fabricantes.

Portanto, baseado no que foi colocado acima o objetivo deste trabalho é dar suporte ao projetista de produtos em Nitinol, o primeiro passo de caracterização do material a ser utilizado.

2. Materiais e Métodos

A chapa de NiTi adquirida foi a do tipo M atuador, da empresa Memory - Metalle GmbH (MMG) com espessura de 0,50 mm. Nas dimensões 0,5 X 400,0 X 83,0 mm no estado recozido e com acabamento polido. A confirmação M tipo "atuador" conforme especificação da fábrica foi feita após o ensaio DSC baseada na temperatura final de transformação austenítica (Af). Na análise térmica foi utilizado o equipamento calorímetro diferencial de varredura (DSC, *differential scanning calorimeter*).

O ensaio DSC foi realizado empregando-se equipamento Q 20 V 24.2 Build 107 com atmosfera protetora de nitrogênio. A amostra foi preparada cortando-se o material cuidadosamente para evitar encruamento

com disco abrasivo em filamentos de aproximadamente 5,00 mm de comprimento de tal maneira que a massa total correspondesse a aproximadamente 10,00 mg.

Estes filamentos foram pesados em balança analítica. A massa de 10,79 mg foi colocada em cadinho de alumínio. Este cadinho foi em seguida tampado e selado constituindo uma amostra. As taxas de aquecimento e resfriamento foram fixadas em 10°C por minuto de rampa e as temperaturas inicial e final do ensaio foram fixadas em - 80°C e 110°C, para que os picos de transformação se apresentassem bem definidos.

O outro método de análise foi o de dureza do material. O método de dureza utilizado foi o de micro dureza Vickers, Micro durômetro Struers Duramin. Tempo de indentação de 15 segundos com carga 200 gf em temperatura de 22°C. Foram feitas 03 indentações com variação de 0,2 mm entre elas.

Os ensaios de microdureza foram efetuados em laboratório. Também foram feitas metalografias que foram analisadas ao microscópio óptico para comprovar os resultados do DSC à temperatura ambiente.

As amostras para microscopia óptica foram preparadas em laboratório com o seguinte procedimento: três fios de chapa no estado de recebimento do fabricante foram cortados e dispostos em resina curada à frio .As superfícies das amostras foram polidas até a lixa 1200 sendo depois atacada com misturas de ácidos hidrofluorídrico (2 ml), nítrico (5 ml) e acético (30 ml) durante 10s. A superfície observada nas amostras foi a seção transversal. As imagens das microscopias ópticas foram obtidas nos laboratórios da UFRGS.

Quanto ao tratamento térmico, foi efetuado resfriamento da amostra em liquido refrigerante seguido de tratamento térmico de forno com a amostra "presa" ao molde e levada à 580°C por 10 minutos, depois resfriada em água temperatura ambiente. A amostra já em sua forma memorizada pai (*parent shape*), foi resfriada novamente em liquido refrigerante, deformada e colocada à temperatura ambiente onde aconteceu sua recuperação de forma.

3. Resultados e Discussão

A análise em Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) tem-se constituído em uma das melhores ferramentas de análise térmica para NiTi, seguida pela análise de Curvatura e livre recuperação (BFR) e a análise por resistividade, sendo que estas duas últimas não fazem parte deste estudo.

3.1. Ensaio DSC

Os valores de temperaturas foram obtidos nas curvas de resfriamento e aquecimento obtido na análise via DSC, ou seja, $M_f = -22,99^\circ\text{C}$ $M_s = 50,73^\circ\text{C}$ $A_s = -15,62^\circ\text{C}$ $A_f = 61,52^\circ\text{C}$.

Estes resultados são mostrados na figura 1, na linha superior exotérmica entre as temperaturas M_s e M_f de resfriamento e na linha inferior endotérmica entre as temperaturas A_s e A_f de aquecimento.

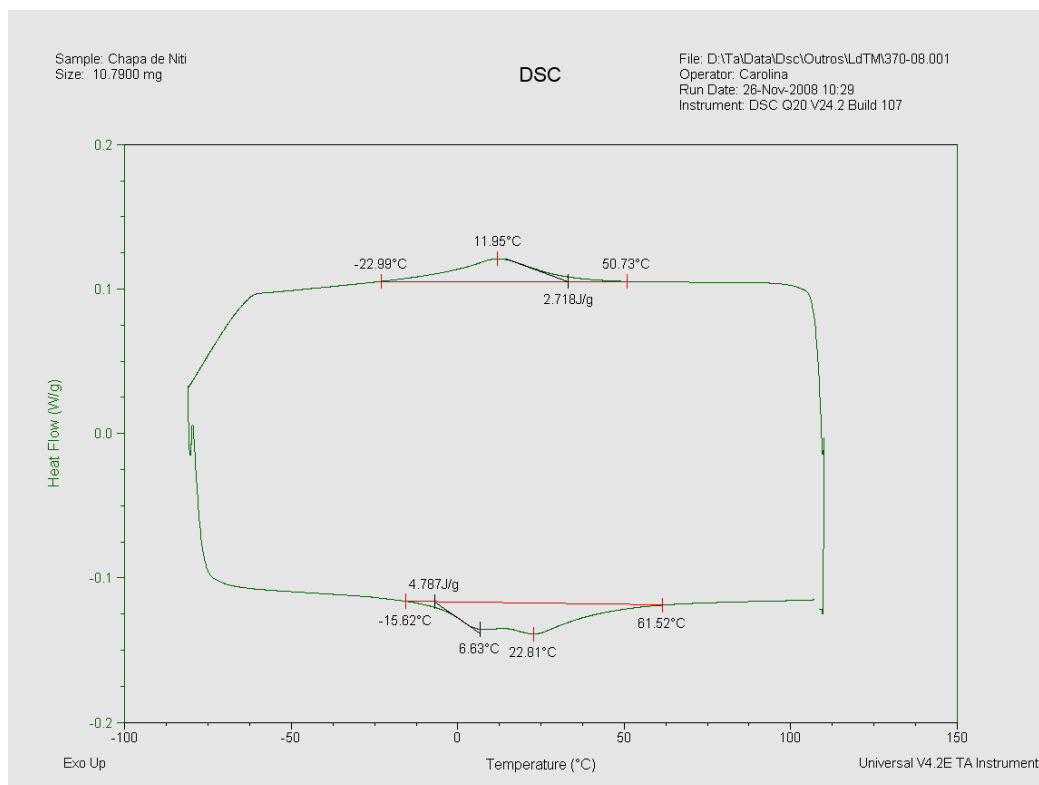


Figura 1: Termograma mostrando as temperaturas de transformação de fases numa análise DSC.

A informação inicial observada no DSC foi sua temperatura A_f final de transformação austenítica de 61,52°C indicando que se poderia trabalhar com superelasticidade até 111°C temperatura chamada M_d (maior temperatura para martensita induzida por tensão). De acordo com Duerig *et al.* (1999), a superelasticidade acontece entre 25 e 50°C acima de A_f , tendo então: $A_f < T_{Se} < M_d$, onde T_{Se} temperatura onde ocorre a superelasticidade. Acima de M_d a liga teria deformação plástica com deslizamento de planos como qualquer material (Duerig *et al.*, 1999) e a temperatura M_f , final de transformação martensítica, indicando que para obter-se a martensita totalmente moldável seria preciso resfriar a peça com temperatura menor que -22,99°C, para então prendê-la ao molde e levá-la ao forno à temperatura de austenitização e obter-se a forma memorizada. Outra observação importante foi a temperatura A_s , temperatura inicial de austenitização onde ter-se-ia o início do efeito memória de forma de uma via, deduzindo-se que se a peça começasse a recuperar sua forma com -15,62°C já em temperatura ambiente ter-se-ia a peça com sua forma recuperada com austenita e martensita. Esta dedução foi comprovada na prática de laboratório, procedendo-se o resfriamento de uma amostra abaixo da M_f , seu tratamento térmico para obtenção do parent shape, forma pai austenítica, novamente resfriada e deformada foi levada a temperatura ambiente onde houve sua recuperação de forma.

O método para determinação das temperaturas de transformação nos ensaios DSC é manual: cada temperatura é marcada no ponto de interseção da linha base com a extensão da reta de maior inclinação do pico da curva via método adaptado da norma ASTM F 2005-00 *Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys* (ASTM, 2005b). O valor de ΔH (entalpia) foi calculado pelo software do equipamento no aquecimento, ou seja, da martensita para a austenita.

3.2 Ensaios de micro durezas

Neste ensaio verificou-se que à temperatura ambiente a chapa recozida pareceu ser bastante rígida. Esta rigidez na liga nitinol tende a aumentar com a elevação da temperatura até a transformação austenítica final onde haveria mais austenita transformada. Sinteticamente, na liga pesquisada "M.Memory-Metalle" as micro durezas Vickers (HV) foram de: 347,0; 349,0; 358,0 . Estes resultados de dureza indicam que na temperatura ambiente a liga apresenta ser mais superelástica, isto é, com 50% ou mais de austenita do que ferroelástica quando há 50% ou mais de martensita.

3.3 Microscopia óptica

As fotografias nas Figuras 2 e 3 foram obtidas por meio da microscopia óptica onde se obtém resolução de 0,2 μm , sinal de luz refletida e boas imagens. Estas fotografias correspondem a amostras preparadas em seu estado de recebimento do fabricante.



Figura 2: Metalografia da chapa de NiTi . Ataque: 30 ml de ácido acético glacial, 5ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido fluorídrico (100 X). Fonte: Laboratório UFRGS (2009).



Figura 3: Metalografia da chapa de NiTi . Ataque: 30 ml de ácido acético glacial, 5ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido fluorídrico (200 X). Fonte: Laboratório UFRGS (2009).

Na temperatura de análise de 22°C o ensaio DSC permitiu visualizar martensita e austenita em quantidades semelhantes devido às amplitudes térmicas de resfriamento (ec) e de aquecimento (eh) serem semelhantes. As amplitudes térmicas são dadas pelas fórmulas: aquecimento ($eh = M_f - M_s$) e resfriamento ($ec = A_f - A_s$). Interessante relatar que as metalografias do NiTi diferem bastante com o tempo de ataque dos reagentes químicos mas em todos os ensaios a microscopia óptica evidenciou mais a estrutura martensítica típica em formato de lâminas do que austenita o que pode ser atribuído ao preparo da amostra.

4. Conclusão

Através da análise térmica DSC foram obtidas as temperaturas de transformação de fases, que permitem ao projetista especificar as aplicações do material, especialmente o efeito memória de forma e a superelasticidade. O mecanismo do efeito memória de forma se dá na formação martensítica, através da martensita termoelástica, seu efeito (one way, uma via) é observado nas temperaturas de transformação inicial austenítica à transformação final austenítica e a superelasticidade acima desta.

Como se sabe que a superelasticidade ocorre entre 25 e 50 °C acima de A_f , o projetista poderá utilizar este efeito e determinar a temperatura máxima de projeto.

As ligas Nitinol® depois de caracterizadas pelo DSC podem ser comparadas com as tabelas e conceitos dos fabricantes e assim determinarem-se suas aplicações. A liga em estudo foi classificada como tipo M "atuador" na tabela de seu fabricante Memory-Metalle de acordo com sua A_f .

O resultado da análise indica que a liga terá sua total superelasticidade acima de $A_f = 61,52$ °C ($T > A_f$) e total ferro-elasticidade em $M_f = -22,99$ °C. ($T < M_f$). Isto significa que esta liga necessita um gás refrigerante tal qual tetrafluoretano 134^a para resfriar até abaixo de sua M_f , pois este refrigerante tem ponto de ebulição -23,6 °C ou outro refrigerante com temperatura abaixo desta.

$A_s = -15,62$ °C significa que a peça a partir desta temperatura começa adquirir sua forma física memorizada e quando alcança a temperatura ambiente de 25°C a peça já estará totalmente na sua forma física final com austenita e ainda com algum percentual de martensita. Logo na temperatura ambiente não aproveitaria sua superelasticidade, pois para isto deveria ter toda a estrutura austenítica.

Referências

- ANDREASEN, G.F.; MORROW, R.E. 1978. Laboratory and clinical analyses of Nitinol wire. *American Journal of Orthodontics*, **73**(2):142-151. [http://dx.doi.org/10.1016/0002-9416\(78\)90184-7](http://dx.doi.org/10.1016/0002-9416(78)90184-7)
- ASTM. 2005a. ASTM F2004-00. *Standart Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis*. Acessado em: 28/10/2008, disponível em www.astm.org.
- ASTM. 2005b. ASTM F2005. Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys. Acessado em: 10/11/2008, disponível em www.astm.org.
- ASTM. 2009. ASTM F2082-06. Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery. Downloaded/printed, pursuant license agreement.
- BRENTLEY, W.; BRADLEY, T.; ALBERTSON, B. 1996. Differential Scanning Calorimeter (DSC) analysis of superelastic and nonsuperelastic nickel-titanium orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics*, **109**(6):589-597.
- BUEHLER, W.; WANG, FE. 1967. A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. *Ocean Engineering*, **1**(1):105-108. [http://dx.doi.org/10.1016/0029-8018\(68\)90019-X](http://dx.doi.org/10.1016/0029-8018(68)90019-X)
- DUERIG, T.M.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. 1999. An Overview of Nitinol Medical Applications. *Materials Science and Engineering*, **A273-275**:149-160. Acessado em: 10/11/2009, disponível em: <http://www.nitinol.com/media/reference-library/029.pdf>.
- HODSON, D.E.; BROWN, W.; JEFFREY, W. 2000. Using nitinol alloys. Shape Memory Applications, Inc. Acessado em: 10/01/2009, disponível em: <http://www.sma-inc.com>.
- JACOBUS, K.; SEHITOGLU, H.; BALZER, M. 1996. Effect of Stress State on the Stress Induced Martensite Transformation in Polycrystalline NiTi Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions*, **27**(10):3066-3073. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02663855>
- MEMORY-METALLE. 2008. Acessado em: 20/10/2008, disponível em: http://www.shape-memory-metalle.de/html/0_1_start/index_outer_frame.htm.

- PÉREZ-SÁEZ, R. B.; RECARTE, V.; NÓ, M. L.; RUANO, O. A.; SAN JUAN, J. 2000. Advances shape memory Alloys processed by powder. *Metallurgy, Advanced Engineering Materials*, **2**(1-2):49-53. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200002\)2:1/2<49::AID-ADEM49>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200002)2:1/2<49::AID-ADEM49>3.0.CO;2-I)
- REIS, W.P. 2001. *Caracterização de ligas níquel-titânio para ortodontia*. Rio de Janeiro, RJ. Dissertação de mestrado. Instituto Militar de Engenharia, 146 p.
- RYHÄNEN, J. 1999. *Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy*. Finlândia. Dissertação de mestrado. University of Oulu. Acessado em: 10/10/2009, disponível em: <http://herkules.oulu.fi>.
- RUSSEL, S.M. 2009. Design considerations for nitinol bone staples. *Journal of materials engineering and performance*, **18**(5-6):831-835. Acessado em: 03/11/2009, disponível em: <http://www.springerlink.com/content/4558p5k4g6147155/>. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9402-1>
- THOMPSON, S.A. 2000. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *International Endodontic Journal*, **33**(4):297-310. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2591.2000.00339.x>
- WASILEWSKI, R.J. 1975. The shape memory effect in NiTi: One aspect of stress assisted martensitic transformation. In: J. PERKINS, *Shape Memory Effects in Alloys*. 1ª ed., New York, Plenum Press, p. 245-272.

Submissão: 23/11/2009
Aceite: 11/04/2010