

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Oscar Borges Melo

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE UMA MATRIZ
FLEXÍVEL DE SILICONE CONTENDO FITAS DE LIGAS COM MEMÓRIA DE
FORMA NiTi EMBEBIDAS**

Campina Grande – PB

2017

Oscar Borges Melo

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE UMA MATRIZ
FLEXÍVEL DE SILICONE CONTENDO FITAS DE LIGAS COM MEMÓRIA DE
FORMA NiTi EMBEBIDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M 528a Melo, Oscar Borges.
Avaliação do comportamento termomecânico de uma matriz flexível de silicone contendo fitas de ligas com memória de forma NiTi embebidas / Oscar Borges Melo. – Campina Grande, 2017.
98 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Carlos José de Araújo".
Referências.

1. Silicone. 2. Fitas. 3. Ligas com Memória de Forma. 4. Ligas NiTi. I. Araújo, Carlos José de. II. Título.

CDU 620.1:678.84(043)

VITAE DO CANDIDADO

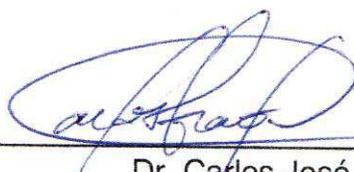
- Graduado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)- 2014.

OSCAR BORGES MELO

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE UMA MATRIZ FLEXÍVEL DE SILICONE CONTENDO FITAS DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA NiTi EMBEBIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 24/02/2017



Dr. Carlos José de Araújo
Orientador
UAEM/UFCG



Dr.ª. Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Zoroastro Tôrres Vilar
Examinador Externo
UFERSA

*“A palavra de hoje se resumiu em uma única:
Amor. Por maior que seja a carga, não
podemos deixar de fazer o bem e amar acima
de tudo”.*

Gabriela Borges Melo (In Memoriam).

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a força e a graça para concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Claudineide e Zezito, pelo muito que me ensinam e fazem por mim.

As minhas irmãs Juliana e Gabriela (*in memorian*), por serem minhas maiores incentivadoras.

Ao Prof. Dr. Carlos José de Araújo pela orientação, acolhimento, paciência e confiança ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) pela autorização em utilizar o laboratório.

A todos os que fazem o LaMMEA por todo acolhimento, ajuda, orientações, disponibilidade, amizade e toda coletividade ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos órgãos CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todas aquelas pessoas que fizeram parte dessa caminhada e que por menor que pareça a contribuição, ainda sim, me ajudaram muito.

RESUMO

Ligas NiTi pertencem a uma classe de ligas metálicas que apresentam destaque no âmbito tecnológico e científico, as Ligas com Memória de Forma (LMF). Estes metais especiais possuem características funcionais únicas de Efeito Memória de Forma (EMF) e superelasticidade (SE), além de alta resistência mecânica. Estas propriedades de EMF e SE tem levado ao desenvolvimento de compósitos ativos que podem ser empregados para controle de forma e vibração, além de variação controlada de amortecimento e rigidez. Uma forma de atingir este objetivo é combinando o comportamento das LMF com as propriedades de alguns polímeros. Diante disso, este trabalho apresenta um estudo do comportamento termomecânico de um compósito ativo obtido por meio da introdução de fitas de LMF de NiTi em uma matriz polimérica flexível (silicone). Para isso, foram produzidos dois compósitos ativos com diferença no número de fitas NiTi inseridas (4 e 6 fitas). Inicialmente, as fitas foram obtidas a partir da laminação a frio de fios NiTi superelásticos, com subsequente tratamento térmico. Os fios e as fitas de NiTi, a matriz polimérica de silicone e os compósitos formados foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), verificando o comportamento do módulo de elasticidade, fator de amortecimento e das temperaturas de transformação de fase. Também foi realizada uma análise da interface LMF NiTi/matriz, por meio de ensaios de *pull out* e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, verificou-se a capacidade de ativação dos sistemas ativos Silicone-NiTi, os quais apresentam variação positiva de módulo de elasticidade e fator de amortecimento ao serem aquecidos acima das temperaturas de transformação das fitas NiTi. Os compósitos ativos contendo maior fração volumétrica de fitas de LMF NiTi apresentaram melhores valores dessas propriedades. Constatou-se também que as fitas de NiTi geraram uma melhor interface entre matriz e LMF em relação aos fios, abrindo mais possibilidades de aplicações.

Palavras chaves: Silicone; Ligas com Memória de Forma; Ligas NiTi; Fitas.

ABSTRACT

NiTi alloys belong to a class of metal alloys that has emphasis in the technological and scientific field, the Leagues with Shape Memory Alloy (SMA), because they have unique functional characteristics of Effect Memory of Form (EMF) and superelasticity (SE), in addition to high mechanical resistance. These properties of EMF and SE have led to the development of active composites that can be used for shape and vibration control, as well as the controlled variation of damping and stiffness. One way to achieve this goal is by combining SMA properties with polymer properties. Given this, this work presents a study of the thermomechanical behavior of an active composite obtained by the introduction of NiTi SMA ribbons into a flexible polymeric matrix (silicone). Accordingly, there were produced two active composites with difference in number of embedded ribbons NiTi (4 and 6 ribbons). Initially, the ribbons were obtained from cold rolling of NiTi superelastic wires, with subsequent heat treatment. The NiTi wires and ribbons, the silicone polymer matrix and the compounds systems formed were characterized by dynamic mechanical analysis (DMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), checking behavior of elastic modulus, damping factor and phase transformation temperatures. An analysis of the interface between the SMA NiTi/matrix was also carried out through pullout tests and Scanning Electron Microscopy (SEM). From the results, it was verified the activation capacity of the Silicone-NiTi active systems, which had positive change of elastic modulus and damping factor when heated above transformation temperatures of the NiTi ribbons. The composite systems containing higher volume fraction of NiTi SMA ribbons showed the best values of these properties. It was also verified that the NiTi ribbons generated a better interface between matrix and SMA in relation to the wires, opening up more possibilities of applications.

Keywords: Silicone; Shape Memory Alloys; NiTi Alloys; Ribbons.

PUBLICAÇÕES

MELO, O. B.; De ARAÚJO, C. J.; ARAÚJO, M. S. O.; BEZERRA, D. C. Avaliação do Comportamento Dinâmico-Mecânico de Silicone Contendo Fitas de Ligas com Memória de Forma NiTi Embebidas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP**, 2017. Aceito para Publicação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Transformação de austenita para martensítica mostrada em duas dimensões: (a) estrutura totalmente austenítica; (b) e (c) estrutura mista; (d) estrutura totalmente martensítica.....	26
Figura 2- Acomodação por maclação e por deslizamento	27
Figura 3-Representação esquemática da TMT, TI e suas temperaturas características, M_s , M_f , A_s e A_f	28
Figure 4- Representação da estrutura cristalina das fases: Austenita, Fase R e Martensita	30
Figura 5- Representação de histerese (a) e a deformação recuperável (b) em diferentes ligas com memória de forma.....	31
Figura 6- Representação do EMFS em uma barra de LMF	32
Figura 7- Curva Tensão-Deformação-Temperatura característica do EMFS de uma LMF.	33
Figura 8- Curva superelástica de LMF destacando as tensões críticas	35
Figura 9 - Comportamento superelástico de uma barra de NiTi.....	36
Figura 10 - Fórmula geral do polidialquilsiloxano.....	43
Figura 11-: A cadeia do siloxano forma um esqueleto extremamente flexível, móvel e permite a substituição simétrica de grupos metil	45
Figura 12-Comparação de propriedades de vários tipos de borrachas (.....	46
Figura 13- Curva esquemática tensão-deformação do amaciamento durante ciclagem	48
Figura 14- Fluxograma da metodologia adotada para o trabalho	55
Figura 15- Processo de laminação a frio dos fios de LMF NiTi com diâmetro de 0,5mm. (a) Redução da espessura utilizando um laminador do tipo duo e (b) Fita com seção transversal final de 0,75x0,20mm	57
Figura 16-Calorímetro DSC modelo Q20 da TA Instrument com ampliação da parte interior	59
Figura 17- Esquema do molde em ABS confeccionado para preparação dos sistemas compósitos ativos silicone-NiTi, destacando as fitas alinhadas para o CP4.....	60
Figura 18-Corpos de prova (CP) obtidos	61

Figura 19-Equipamento de DMA com detalhe do forno e o clamp utilizado	62
Figura 20-Esquema das solicitações no DMA usadas nesse trabalho. Em (a) Tração e em (b) <i>Dual Cantilever</i>	63
Figura 21-(a) Esquema do ensaio de pull-out e (b) Curva Força-Deslocamento típica de um ensaio de pull-out.....	64
Figura 22- Esquema do molde cilíndrico utilizado na fabricação dos CP para o ensaio de pull out.....	65
Figura 23-- Montagem para o ensaio de pull out	66
Figura 24-- Montagem do ensaio quase estático com controle de temperatura com destaque para dentro da câmara térmica da garra e do CP ₄ T ₂ instalado.....	67
Figura 25- Caracterização em DSC do fio NiTi (Superelástico) e das fitas com tratamento térmico a 450°C/20min e 550°C/3h.....	69
Figura 26- Caracterização térmica da matriz de silicone RVT615A em DSC	70
Figura 27-Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura durante o aquecimento do fio NiTi (superelástico) e das fitas de NiTi com tratamentos térmicos a 450°C/20min e 550°C/3h.....	71
Figura 28-Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura durante o aquecimento para os corpos de prova de (a) Silicone (b) dos CP4 e CP6 com fitas de tratamento a 550°C/3h e (c) a 450°C/20min (Autor).	73
Figura 29-Variação de amortecimento (tan δ) em função da temperatura para o silicone e os (a) compósitos CP4 e CP6 com fitas NiTi submetida aos tratamentos a 550°C/3h e (b) CP4 e CP6 com fitas tratadas a 450°C/20min	75
Figura 30-Curva Força- Deslocamento do teste de pull-out realizado em Fitas e Fios de NiTi a temperatura ambiente.	77
Figura 31-Imagens de superfícies obtidas em MEV. (a) Fio NiTi. (b) Fita NiTi após laminação e tratamento térmico a 550°C por 3h. Ambos com aumento de 500x	79
Figura 32-- Imagens da seção transversal dos sistemas silicone-NiTi (CP4) obtidas em MEV com aumento de 150x	80
Figura 33- Curvas força-deslocamento do silicone com variação de temperaturas para diferentes deformações	81
Figura 34- Curvas força-deslocamento do CP4 com variação de temperaturas para diferentes deformações	83

Figura 35- Curvas força-deslocamento do CP6 com variação de temperaturas para diferentes deformações84

Figura 36- Ativação do compósito ativo Silicone-NiTi (CP6, 550°C/3h) com estímulo de temperatura, utilizando um soprador térmico86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Valores de algumas propriedades básicas de LMF NiTi.....	39
Tabela 2- Interpretações físicas sugeridas para explicar o efeito Mullins	50
Tabela 3- Descrição dos Corpos de prova fabricados	61
Tabela 4- Valores de força e deformação obtidos durante as fases ocorrentes no ensaio de <i>pull-out</i>	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_f – Temperatura final da transformação reversa martensita – austenita
- A_p – Temperatura de pico da transformação de fase reversa para formação da fase austenita
- A_s – Temperatura de início da transformação reversa martensita – austenita
- ABS- Acrilonitrilo-butadieno-estireno
- CP- Corpo de prova
- CPS- Corpo de prova somente matriz de silicone
- CP4- Corpo de prova contendo 4 fitas embutidas na matriz de silicone
- CP6- Corpo de prova contendo 6 fitas embutidas na matriz de silicone
- DMA – *Dynamic Mechanical Analysis* (Análise Dinâmico Mecânico)
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)
- EMF – Efeito Memória de Forma
- EMFD – Efeito Memória de Forma Duplo
- EMFS – Efeito Memória de Forma Simples
- H_t – Histerese térmica
- LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
- LMF – Ligas com Memória de Forma
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- M_s – Temperatura de início de transformação direta austenita – martensita
- M_f – Temperatura final da transformação direta austenita – martensita
- R – Designação para estrutura cristalina romboédrica da fase intermediária (Fase-R)
- R_f – Temperatura final de transformação da fase R direta (resfriamento)
- R_s – Temperatura inicial de transformação da fase R direta (resfriamento)
- SE – Superelasticidade
- SMA – *Shape Memory Alloy*
- Super- Liga memória de forma superelástica
- Termo- Liga memória de forma termoativada

TI – Transformação Inversa

TMT – Transformação Martensítica Termoelástica

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE SÍMBOLOS

- σ_{Af} – Tensão final de transformação de fase martensítica reversa
 σ_{As} – Tensão inicial de transformação de fase martensítica reversa
 σ_{Mf} – Tensão final de transformação de fase martensítica direta
 σ_{Ms} – Tensão inicial de transformação de fase martensítica direta
 σ_T – Tensão de transformação
 σ_m – Tensão média
 σ_a – Amplitude de Tensão
 $\sigma_{m\acute{a}x}$ – Tensão máxima
 $\sigma_{m\acute{i}n}$ – Tensão mínima
 σ_{RF} – Limite de resistência à fadiga
 ϵ – Amplitude de deformação
 E' – Módulo de armazenamento (Módulo de elasticidade)
 $\text{Tan}\delta$ – Tangente delta
 ΔT – Entalpia de transformação de fase

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	Materiais Inteligentes	22
2.2	Sistemas Ativos e Passivos	23
2.3	Ligas com Memória de Forma (LMF)	24
2.3.1	<i>Transformação Martensítica Termoelástica em Ligas com Memória de Forma</i> 25	
2.3.2	<i>Efeito memória de forma</i>	31
2.3.3	<i>Superelasticidade</i>	34
2.3.4	<i>Ligas NiTi</i>	37
2.4	Compósitos Inteligentes Reforçados com LMF	39
2.5	Adesão LMF/Polímero	41
2.6	Silicone	43
2.6.1	<i>Ligações Intramoleculares</i>	44
2.6.2	<i>Ligações Intermoleculares</i>	44
2.6.3	<i>Propriedades</i>	45
2.6.4	<i>Efeito Mullins</i>	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Materiais Utilizados na Síntese da Matriz e Hospedeiro.....	53
3.2	Metodologia	54
3.3	Processo de obtenção das fitas (Laminação a frio)	56
3.4	Tratamento térmico nas fitas de NiTi.....	57
3.5	Análise Térmica: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	58
3.6	Preparação dos Corpos de Prova	59

3.7	Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	62
3.8	Teste de <i>Pull-out</i>	63
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
3.10	Testes Termomecânicos Quase-Estáticos	67
3.11	Funcionalidade do Compósito Ativo	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Análise Térmica (DSC).....	68
4.2	Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compósitos Ativos e dos Constituintes isolados (DMA).....	71
4.3	Teste de <i>Pull out</i>	77
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	79
4.5	Testes Termomecânicos Quase-Estáticos	81
4.6	Funcionalidade do compósito ativo	85
5	CONCLUSÕES	87
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos foram grandes precursores na busca de novos materiais com propriedades específicas e elevadas que pudessem se adaptar e suprir as necessidades que um material tradicional não conseguiria. Nos últimos anos uma nova classe de compósitos tem ganhado grande destaque em aplicações tecnológicas mais avançadas. A possibilidade de unir dois ou mais materiais de diferentes características para obter estruturas capazes de sentir e adaptar-se às alterações do ambiente e às circunstâncias operacionais têm levado ao desenvolvimento de compósitos ativos ou inteligentes com propriedades funcionais que tornam possível o controle de forma, vibração, capacidade de amortecimento, rigidez e/ou o monitoramento de sua integridade estrutural (VILAR, 2010).

Uma forma de obtenção de compósitos ativos consiste na incorporação de ligas com memória de forma (LMF) como elementos atuadores no interior de matrizes, geralmente poliméricas, contendo ou não fibras de reforço.

As LMF, internacionalmente conhecidas por *Shape Memory Alloys* (SMA), possuem a capacidade de regressar à sua forma inicial por meio de um aumento de temperatura após sofrer uma deformação que se mantém depois da retirada do carregamento mecânico. A recuperação de forma é decorrente de uma transformação de fase reversível, no estado sólido, caracterizada pela transformação de uma fase de mais alta temperatura (austenita) para uma de menor temperatura (martensita), e vice-versa. A esse fenômeno dá-se o nome efeito memória de forma (EMF) e os materiais que apresentam esse comportamento são tidos intrinsecamente como atuadores termomecânicos. Outra importante característica desses materiais é a alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas e de recuperar grandes deformações além do limite elástico, ou seja, deformação pseudoplástica (superelasticidade) (SHAW & KYRIAKIDES, 1995). Dentre os materiais metálicos que apresentam esses comportamentos, as LMF de NiTi são as mais comumente utilizadas devido a sua maior deformação recuperável, a seu maior trabalho mecânico produzido por

unidade de peso e o seu comportamento termomecânico estável após um longo período de ativação reversível, além de sua excelente resistência a corrosão e biocompatibilidade (DUERIG & PELTON, 1994). Este tipo de material sofre deformações relativamente importantes, de até 10%, sem exibir qualquer plasticidade no domínio pseudoelástico (FAVIER et al, 2006). Pesquisadores investigam muitas aplicações para LMF incorporadas em estruturas compostas, incluindo o uso para mudança da curvatura das asas de aeronaves, bem como no controle de vibração e redução a danos de impacto (BEAUCHAMP et al, 1992).

Os compósitos resultantes da união de matrizes diversas com as LMF pertencem a uma classe de materiais classificados como "inteligentes" ou "funcionais", uma vez que algumas das suas propriedades estruturais podem ser alteradas pela transformação de fase da LMF quando um estímulo térmico é aplicado, e retornar para suas propriedades originais quando o estímulo é retirado (BODAGHI, 2015).

Diante disso, a incorporação de LMF sob a forma de fios em uma matriz flexível apresenta a vantagem de agregar pouca massa ao sistema podendo aumentar consideravelmente a sua rigidez e originar a possibilidade de obtenção de mudança controlada na sua forma. Porém, a interação entre os dois materiais tem sido um desafio, já que a maioria das aplicações requer transferência de carga do fio para a matriz. Tentativas iniciais feitas por alguns pesquisadores para incorporação de fios de LMF NiTi em polímeros foram mal sucedidas devido à fraca adesão interfacial (ROGERS et al,1989). Uma pequena quantidade de trabalhos foi publicada a respeito do comportamento mecânico de compósitos reforçados com fios LMF (PAINE & ROGERS, 1993; WANG et al, 2016; REY et al, 2014; REY, 2014; LI et al, 2016; SHERIF & OSMAN, 2016), mas relativamente pouco tem sido relatado sobre tal comportamento para compósitos reforçados com fitas finas de LMF.

O requisito para materiais apresentarem maior rigidez e resistência mecânica em mais de uma direção tem sido um impulso na busca por materiais com propriedades isotrópicas. Com isso as fitas ganham destaque, pois possuem

seção transversal retangular. Essa característica geométrica as torna mais eficientes que os fios, possibilitando o aumento da resistência bem como a rigidez do sistema, resultando em materiais compósitos com maior aderência a matriz e, assim, melhorando ainda mais as potencialidades de tais compósitos. Investigações têm indicado que é possível que os sistemas incorporando fitas alcancem aumentos significativos em propriedades como resistência mecânica e rigidez em mais de uma direção, em comparação com os correspondentes sistemas incorporando fios com seção transversal circular, já que nas fitas, devido sua geometria, o plano isotrópico pode ser mantido (CHEN & LEWIS, 1970).

Nesse contexto, a combinação entre uma matriz flexível de silicone e fitas de LMF pode ser considerada de interesse para aplicações tecnológicas mais avançadas, pois cada um dos dois materiais constituintes é bem conhecido por seu comportamento típico: LMF NiTi exibe superelasticidade e o comportamento de memória de forma, e o silicone apresenta hiperelasticidade permitindo grandes deformações.

Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo analisar as propriedades termomecânicas de compósitos ativos flexíveis originados por meio da incorporação de fitas de LMF de NiTi numa matriz polimérica de silicone. Estes compósitos podem ser capazes de sofrer alterações controláveis em função da temperatura em propriedades importantes como rigidez, amortecimento e forma da estrutura durante o aquecimento, devido à transformação de fase das fitas de LMF embebidas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Inteligentes

Os materiais inteligentes ainda são uma área relativamente nova, vindo apenas a serem reconhecidos nos anos 80, inicialmente com as pesquisas sendo financiadas apenas pelo governo, mas, a partir da década de 90 a iniciativa privada também começou a incentivá-los. Desde então, com a colaboração entre pesquisadores, governo e indústria, foram desenvolvidos diversos produtos e várias aplicações para essa nova classe de materiais (GILEWSKI & SABOUNI-ZAWADZKA, 2015).

Também conhecidos como materiais adaptativos, multifuncionais ou ativos, os materiais inteligentes possuem um acoplamento entre grandezas mecânicas e não mecânicas que confere ao material a capacidade de agir como sensores, transformando estímulos mecânicos (deformação e tensão mecânica) em respostas não mecânicas (térmica, magnética, elétrica, etc); atuadores, transformando estímulos não mecânicos em respostas mecânicas e controladores, que tomam decisões e expedem ordens. Assim, o sensor percebe as modificações no meio e em contrapartida o atuador realiza a produção de um trabalho (OLIVEIRA, 2013). A presença destas propriedades confere adaptabilidade ao sistema. Esses materiais não apenas armazenam informações e executam tarefas, mas também percebem mudanças e se adaptam de acordo com elas. Nesse sentido, a possibilidade de controlar propriedades de um material dá ao mesmo um caráter não só estrutural, mas também funcional e justifica a sua influência significativa em inúmeras aplicações tecnológicas.

Os materiais inteligentes podem ser classificados de acordo com a natureza do acoplamento. Esses materiais têm a capacidade de mudar a sua forma, rigidez, entre outras propriedades, através da imposição de campos elétricos, eletromagnéticos, temperatura ou tensão. Fibras óticas, dispositivos eletromecânicos e materiais piezoelétricos são empregados como sensores. Já materiais como as cerâmicas piezoelétricas, os fluidos eletroreológicos/magneto-reológicos, os materiais magneto-constritivos e as ligas com memória de forma

podem ser utilizados como microatuadores e/ou sensores (SILVA, 2013). No entanto, variações desses materiais têm sido investigadas, podendo mencionar as ligas ferromagnéticas e polímeros com memória de forma. Além disso, deve-se ressaltar a combinação de diferentes tipos de materiais como compósitos híbridos.

A escolha do material adequado para cada aplicação depende de muitos fatores. Duas propriedades inerentes são importantes aos materiais ativos, são elas: a densidade de energia de atuação e a frequência de atuação do material. O ideal é que um atuador apresente valores altos para ambas as propriedades, no entanto, na prática isso não é observado. As ligas com memória de forma possuem alta energia de atuação, da ordem de 10^3 kJ/kg devido a capacidade de recuperar grandes deformações através de simples aquecimento, mesmo quando submetidas a grandes níveis de carregamento mecânico, porém, possui baixa frequência de atuação, limitada a um máximo de 10 Hz (LAGOUDAS, 2008).

Por fim, outro importante fator para o material ser considerado ativo é a reversibilidade do fenômeno que o classifica como tal. Assim, quando cessado o estímulo, um estado de referência será restaurado e um novo acionamento será possível sempre que houver a necessidade, ou seja, sempre que houver a presença do estímulo (GRASSI, 2014).

2.2 Sistemas Ativos e Passivos

Duas formas de sistemas de controle são propostas para aplicações dos materiais inteligentes, podendo ser classificadas como controle passivo ou ativo.

O sistema de controle passivo é aquele que não exige uma fonte de alimentação externa para que haja uma mudança na estrutura, eles dissipam a energia vibratória usando o próprio movimento da estrutura. Por outro lado, o sistema de controle ativo necessita de uma fonte de alimentação externa para haver modificações na sua estrutura (SANTOS, 2008).

As vantagens do sistema de controle passivo são a sua simplicidade, baixos custos de produção e alta infalibilidade, além de ser aceito como meio viável para reduzir vibrações em estrutura (MAJEWSKI, 1999). Ainda assim, os

sistemas de controle passivo são limitados, pois não podem se adaptar às variações das condições de operação e só são eficientes nas condições em que foram projetados. Já o sistema de controle ativo é uma alternativa bastante versátil, apresentando várias vantagens sobre o sistema de controle passivo, dentre elas se destacam (SANTIAGO & BOLIVAR, 2006):

- Fácil adaptação a diferentes condições de trabalho, sem modificar a estrutura do sistema;
- A energia pode ser fornecida ou dissipada sempre que for requisitada;
- A redução das vibrações pode ser conseguida sobre uma larga faixa de frequência de operação;
- Desempenho elevado para diferentes tipos de perturbação.

2.3 Ligas com Memória de Forma (LMF)

Diferentemente dos metais estruturais convencionais de engenharia, como o aço, as ligas de alumínio, de cobre, e outras, as ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas especiais, consideradas ativas, que se destacam por possuir duas propriedades funcionais: o Efeito de Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE), e por isso possui vasto potencial de aplicação. Essas ligas têm a capacidade de recuperar a forma original após sofrerem deformações aparentemente plásticas, apenas quando submetidas a um estímulo térmico (ou elétrico, devido à possibilidade de aquecimento por efeito Joule).

Tanto o comportamento de Efeito de memória de forma (EMF) quanto o de Superelasticidade (SE) destas ligas se devem à transformação de fase que ocorre no estado sólido, sem difusão, conhecida como transformação Martensítica. Essa transformação ocorre quando o material, muda a partir da austenítica, fase presente nas temperaturas mais altas, de maior rigidez e estrutura mais simétrica; para martensita, fase presente em temperaturas mais baixa facilmente deformável e de baixa simetria. A austenita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo

centrado, diferentemente da estrutura martensítica que apresenta uma estrutura ortorrômbica ou monoclinica (LESTER et al, 2015).

Uma grande quantidade de LMF é conhecida, porém, apenas aquelas que são capazes de recuperar quantidades apreciáveis de deformação ou que geram força significativa durante a recuperação da forma (8 a 10% de recuperação), são comercialmente viáveis. Dentre estas, estão às ligas de Níquel- Titânio (Ni-Ti), Cobre-Zinco-Alumínio (Cu-Zn-Al) e Cobre-Alumínio-Níquel (Cu-Al-Ni) (DIAS, 2005).

2.3.1 Transformação Martensítica Termoelástica em Ligas com Memória de Forma

A transformação martensítica termoelástica (TMT) é adifusional, ou seja, envolve um rearranjo controlado e limitado de átomos no espaço, os átomos movem-se cooperativamente, frequentemente por um mecanismo de cisalhamento, e não envolve transporte de matéria nem mudança de composição. A TMT pode ocorrer tanto pelo abaixamento da temperatura (EMF) quanto pela aplicação de tensão (SE).

Esta transformação é de primeira ordem que ocorre por um processo de nucleação e crescimento, libera calor quando a martensita é formada e apresenta uma histerese associada com a transformação (DUERIG et al, 1990).

Cristalograficamente, a transformação de austenita para martensita ocorre em duas partes: a deformação de Bain e a acomodação. Durante deformação de Bain, também conhecida como deformação de rede, a linha de interface entre as duas fases avança em uma linha de átomos onde cada átomo só se move num reduzido comprimento (STRANDBERG, 2006). Na Figura 1, observa-se em (a) uma estrutura completamente austenítica; em (b) e (c) uma estrutura bifásica com a progressão da transformação e em (d) a estrutura já está completamente martensítica. Em (c) observa-se que durante o avanço da interface martensita-austenita, cada camada de átomos é deslocado uma distância muito pequena. O resultado final de todos estes pequenos movimentos coordenados é a nova estrutura martensítica, com uma microestrutura diferente e conseqüentemente

com um volume diferente que a fase mãe austenítica, a distorção necessária para produzir esta nova estrutura é denominada deformação de Bain (DUERIG et al, 1990).

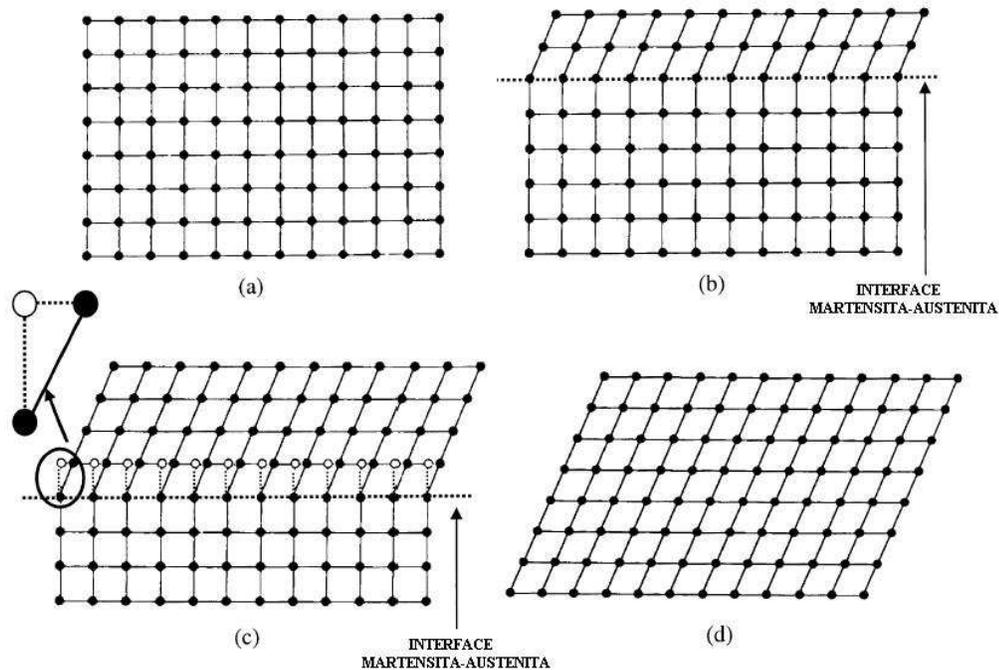


Figura 1- Transformação de austenita para martensítica mostrada em duas dimensões: (a) estrutura totalmente austenítica; (b) e (c) estrutura mista; (d) estrutura totalmente martensítica. (DUERIG et al, 1990).

Com a mudança de forma (deformação de Bain), deformações surgem ao redor da martensita quando esta é formada na fase mãe. Para se acomodar a esta mudança de forma, a rede é submetida a uma segunda sequência de transformação. Ilustra-se na Figura 2 duas maneiras de se alcançar esta acomodação: por deslizamento ou por maclação. Estes mecanismos de acomodação são também chamados de deformações invariantes de rede, pois não provocam mudança na rede cristalina da martensita. Seus efeitos formam a chamada subestrutura da martensita, caracterizada pela presença de discordâncias no interior das variantes quando a deformação invariante de rede

ocorre por deslizamento; ou por falhas de empilhamento, quando a deformação invariante de rede é produzida por maclação (STRANDBERG, 2006).

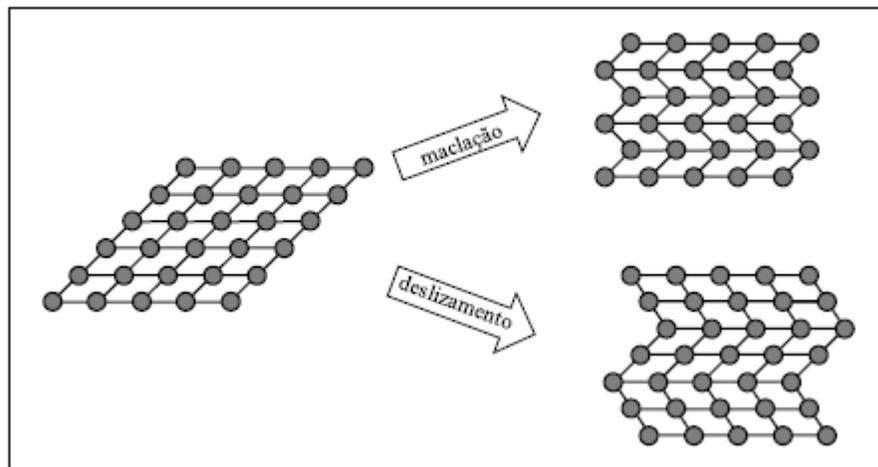


Figura 2- Acomodação por maclação e por deslizamento (STRANDBERG, 2006).

A TMT tem um início e um fim que ocorre ao longo de um intervalo de temperaturas no qual austenita e martensita coexistem. As transformações nas LMF são comumente conhecidas por *transformação direta*, quando se resfria o material (austenita \rightarrow martensita) e *transformação Inversa (TI)*, quando se aquece (martensita \rightarrow austenita). A temperatura abaixo da qual a energia livre da martensita é inferior à da austenita, designa-se por *temperatura crítica* (T_0). Durante o resfriamento, o material inicialmente na fase austenítica, inicia sua transformação de fase para a fase martensítica na *temperatura de início da transformação martensítica* (M_s), ligeiramente inferior a T_0 , e prossegue até se atingir a *temperatura de transformação final da martensita* (M_f), completando sua transformação. Ao reiniciar-se o aquecimento, o material inicialmente na fase martensítica, a partir de uma temperatura inferior a M_f , tem início a transformação inversa a uma *temperatura inicial de transformação da austenita* (A_s) e completa sua transformação quando atinge à *temperatura do fim da transformação da austenita* (A_f) (NASCIMENTO, 2009).

Além da indução por temperatura a TMT também pode ocorrer por indução de tensão mecânica. A transformação ocorre quando o material, submetido a um

carregamento mecânico, transforma-se da fase austenítica para martensítica. Da mesma forma, durante o descarregamento, ocorre a mudança da fase martensítica para austenítica. Este comportamento é conhecido como efeito pseudoelástico ou superelasticidade. Os valores de tensões mecânicas nas quais a TMT nas LMF se inicia e termina são chamados de *tensões críticas de transformação de fase*. Essas tensões, juntamente com as temperaturas críticas, são as propriedades mais importantes das LMF, pois são elas que definem o comportamento termomecânico desse material.

O esquema apresentado na Figura 3 representa o comportamento da mudança de fase por temperatura. Durante este processo de transformação de fase nota-se o surgimento de histerese, pois as curvas de resfriamento e aquecimento não se sobrepõem.

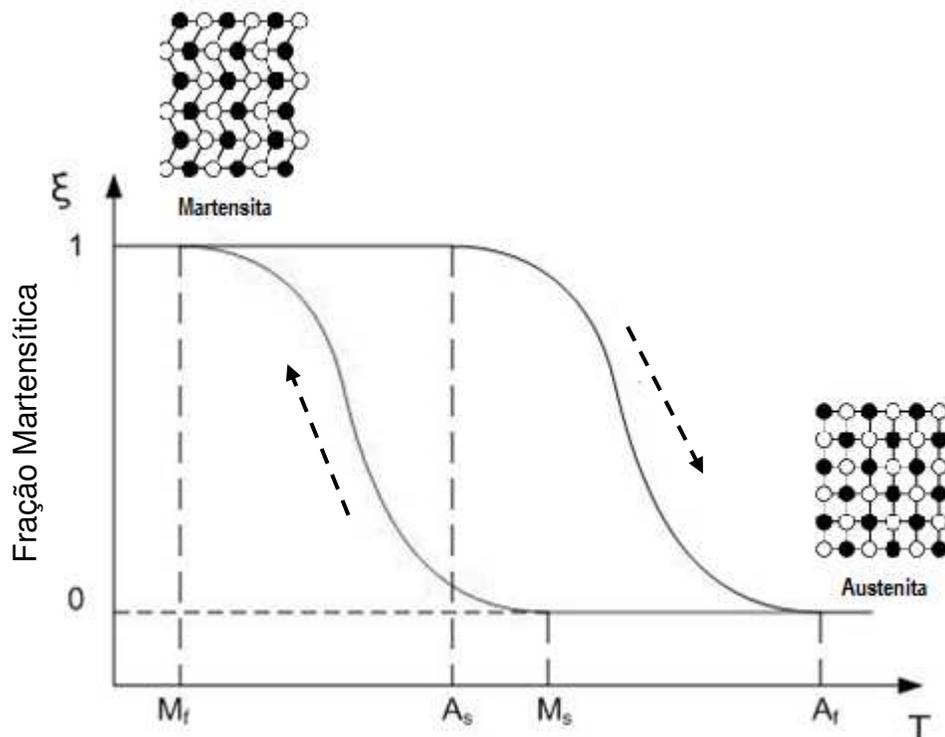


Figura 3-Representação esquemática da TMT, TI e suas temperaturas características, M_s , M_f , A_s e A_f (NASCIMENTO, 2009- adaptado).

A histerese pode ser analisada de duas formas: microscopicamente e macroscopicamente. Microscopicamente, a histerese pode ser pensada como o atrito interno associado ao movimento dos contornos de macla e das interfaces martensita-austenita. Macroscopicamente, a histerese é uma manifestação da energia dissipada no sistema durante o ciclo da transformação direta e inversa. Existem dois tipos de histerese, a mecânica e a térmica, que são provocadas pela aplicação de tensão (mecânica) ou pelo aquecimento e resfriamento (térmica) das ligas com memória de forma (ORTÍN & DELAEY, 2002; DUERIG et al, 1990).

Como já havia sido citado, o efeito de memória de forma e a superelasticidade ocorrem associados às transformações de fase martensita – austenita. Contudo, notou-se que, por vezes, esta transformação pode ainda ocorrer com um passo intermédio facilitado pela existência de tensões internas favoráveis. Neste passo intermédio forma-se entre a austenita e a martensita uma fase trigonal designada de *fase R*, que possui uma estrutura romboédrica (LAGOUDAS, 2008). A representação das estruturas cristalinas destas fases está apresentada na Figura 4.

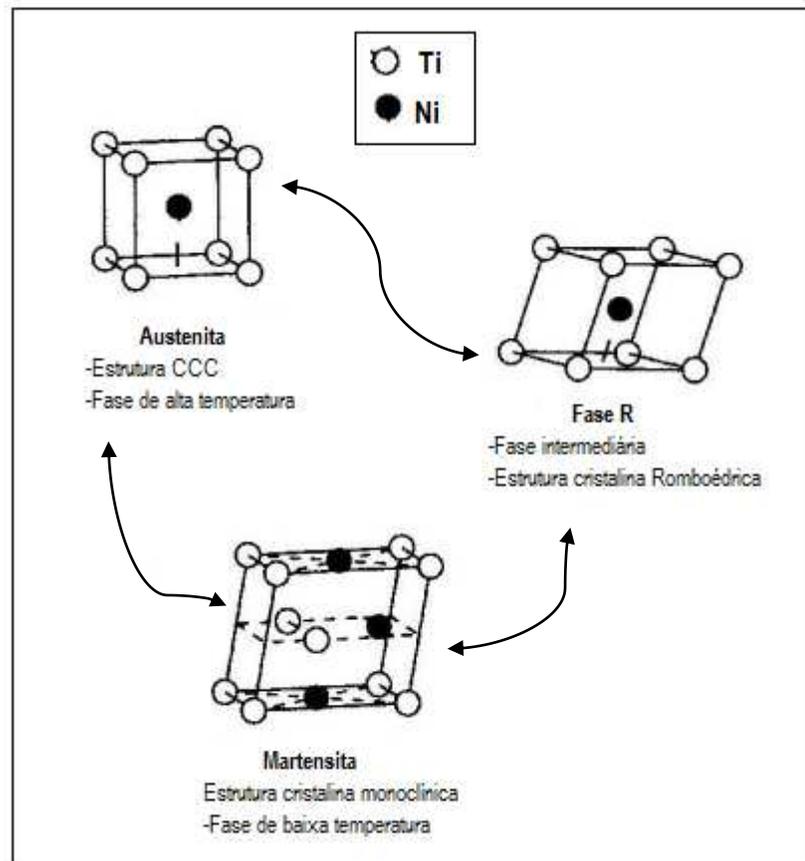
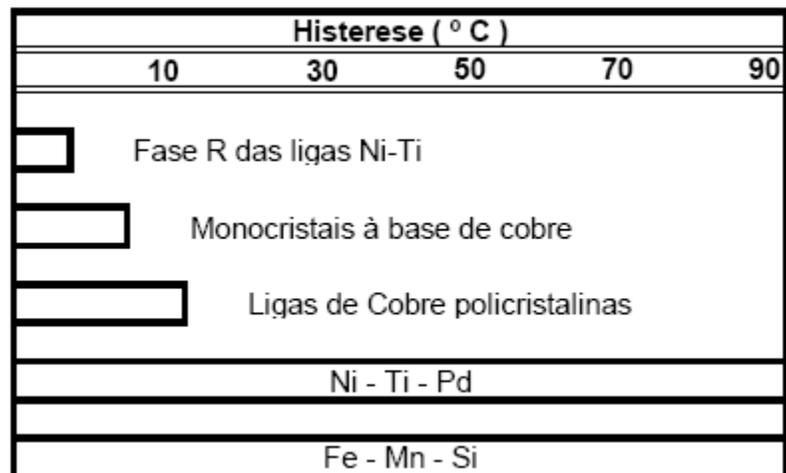
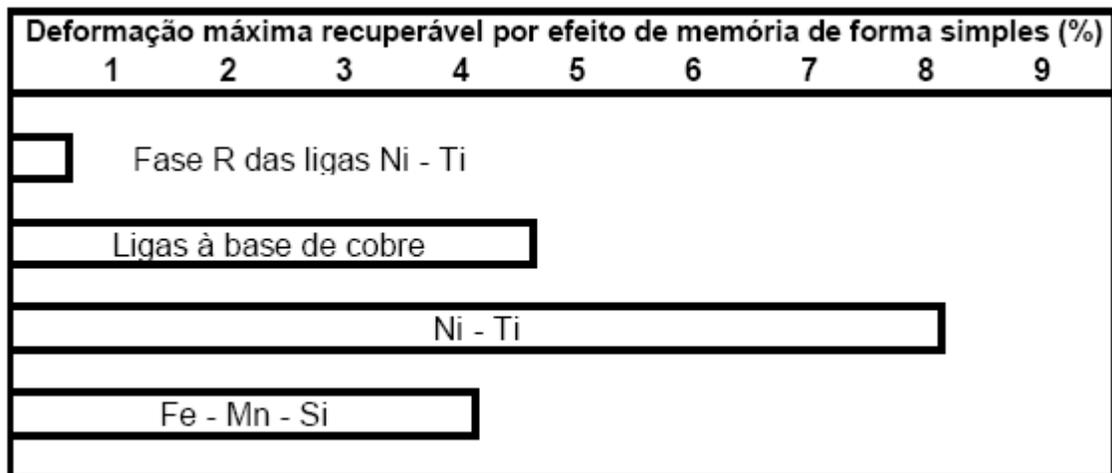


Figure 4- Representação da estrutura cristalina das fases: Austenita, Fase R e Martensita (SHAW, 2000- Adaptado).

O surgimento da fase R provoca uma diminuição da histerese e diminui a percentagem de deformação máxima recuperável, por efeito de memória de forma da liga (FERNANDES, 2006). A Figura 5 (a) e (b) representam a histerese e a deformação recuperável em diferentes ligas com memória de forma, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5- Representação de histerese (a) e a deformação recuperável (b) em diferentes ligas com memória de forma. (FERNANDES, 2006).

2.3.2 Efeito memória de forma

O efeito memória de forma (EMF), já mencionado anteriormente, é uma característica particular de alguns materiais que são capazes de recuperar completamente sua forma original. A liga, quando deformada na fase de baixa temperatura é capaz de recuperar sua forma original através do aquecimento

acima de uma determinada temperatura crítica chamada temperatura final de transformação reversa (OTSUKA & WAYMAN, 1998). Este fenômeno também é conhecido como Efeito Memória de Forma Simples (EMFS), ou unidirecional, do inglês *One Way Shape Memory Effect (OWSME)*. Na Figura 6 mostra-se uma ilustração do efeito memória de forma numa barra de LMF quando é imposto um aumento de temperatura.



Figura 6- Representação do EMFS em uma barra de LMF (REIS, 2001).

Já de acordo com a Figura 7, analisando o EMFS sob a perspectiva da tensão, deformação e temperatura, o fenômeno pode ser descrito da seguinte forma:

A–B: o material que se encontrava com estrutura austenítica passa a apresentar uma estrutura martensítica maclada de auto acomodação.

B: Submetendo o material a um carregamento, a estrutura martensítica maclada inicia seu processo de orientação a uma *tensão crítica inicial* (σ_s), dando lugar a uma estrutura martensítica não-maclada, que finaliza seu processo de orientação a uma *tensão crítica final* (σ_f).

C–D: A estrutura martensítica orientada permanece mesmo após o descarregamento, dando origem a uma deformação residual.

E–F: Submetendo o material a um aquecimento, tem início a transformação de fase reversa quando atinge uma temperatura A_s e finaliza na temperatura A_f , na

qual a estrutura passa a ser completamente austenítica, a deformação residual é completamente recuperada e o material retorna a sua forma inicial.

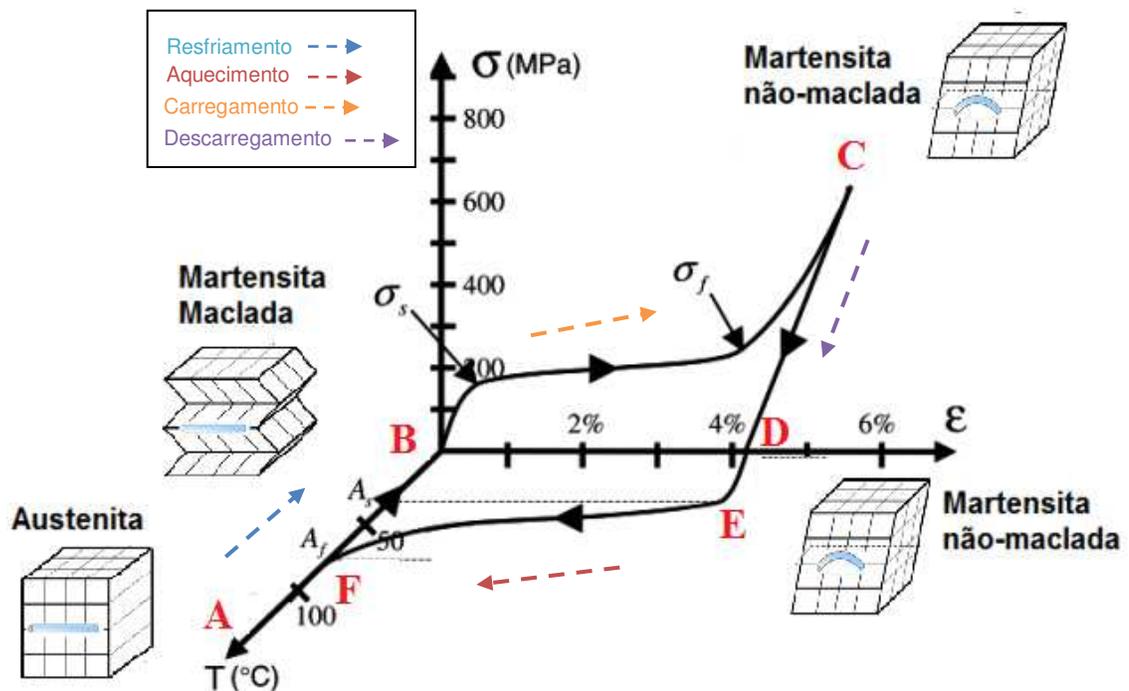


Figura 7- Curva Tensão-Deformação-Temperatura característica do EMFS de uma LMF. (LAGOUDAS, 2008- Adaptado)

Ao realizar um treinamento termomecânico cíclico no material, pode-se fazer evoluir do fenômeno do efeito memória de forma simples para um Efeito Memória de Forma Dupla (EMFD), ou bidimensional, do inglês *Two-Way Shape Memory Effect (TWSME)*. Esse fenômeno consiste por proporcionar uma mudança espontânea na forma da LMF, tanto de austenita para martensita, como vice-versa, sem que seja necessária a aplicação de tensões externa, dependendo apenas da temperatura.

Portanto, para realizar o EMFD, se faz necessário um “treinamento” do material para que o mesmo possa “lembrar” a forma que possui antes da

deformação. O método de treinamento consiste em submeter o material a ciclos termomecânicos e tem a característica fundamental de introduzir defeitos irreversíveis na fase austenítica, os quais permanecem no aquecimento e controlam o crescimento da variante de martensita quando o material é resfriado novamente (QUEIROGA, 2006).

2.3.3 Superelasticidade

A superelasticidade (SE), também denominado de pseudoelasticidade, é a capacidade da liga sofrer grandes deformações sem sair do regime elástico encontrado acima da temperatura final de transformação austenítica. A SE é outra propriedade das LMF em que a temperatura final de transformação reversa é menor ou próxima da temperatura de deformação. Isto significa que a recuperação da forma se dá logo após a interrupção da deformação e retirada da carga, sem necessidade de aquecimento (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Quando a LMF se encontra no estado de mais alta temperatura, estado austenítico, grandes deformações são também recuperadas, porém agora por meio de simples carregamento e descarregamento mecânico. Durante o carregamento até atingir um nível de tensão específico (σ_{Ms}) a única fase cristalográfica estável é a chamada martensita induzida por tensão, que é, cristalograficamente, semelhante a martensita orientada. Ao cessar o carregamento mecânico, ao atingir o nível de tensão (σ_{As}), a temperatura constante a T_I se inicia e a martensita começa a reverter para austenita, à fase estável volta a ser a austenita. Esta transformação de fase reversível não mais depende da variação da temperatura, apenas da tensão mecânica (LAGOUDAS, 2008). Na Figura 8 esquematiza-se uma curva típica de LMF superelástica.

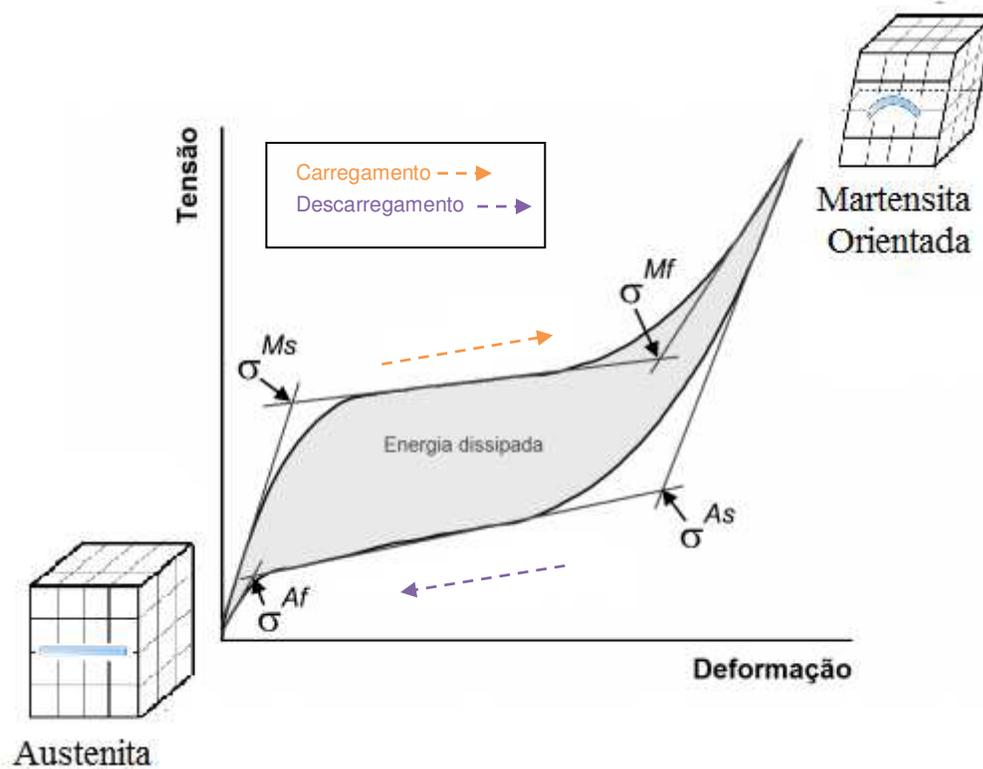


Figura 8- Curva superelástica de LMF destacando as tensões críticas (LAGOUDAS, 2008-Adaptado).

Já na Figura 9 pode-se ver um exemplo esquemático numa barra de NiTi, demonstrando sua característica de superelasticidade. Esta característica permite as LMF alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas e grandes limites elásticos não lineares.

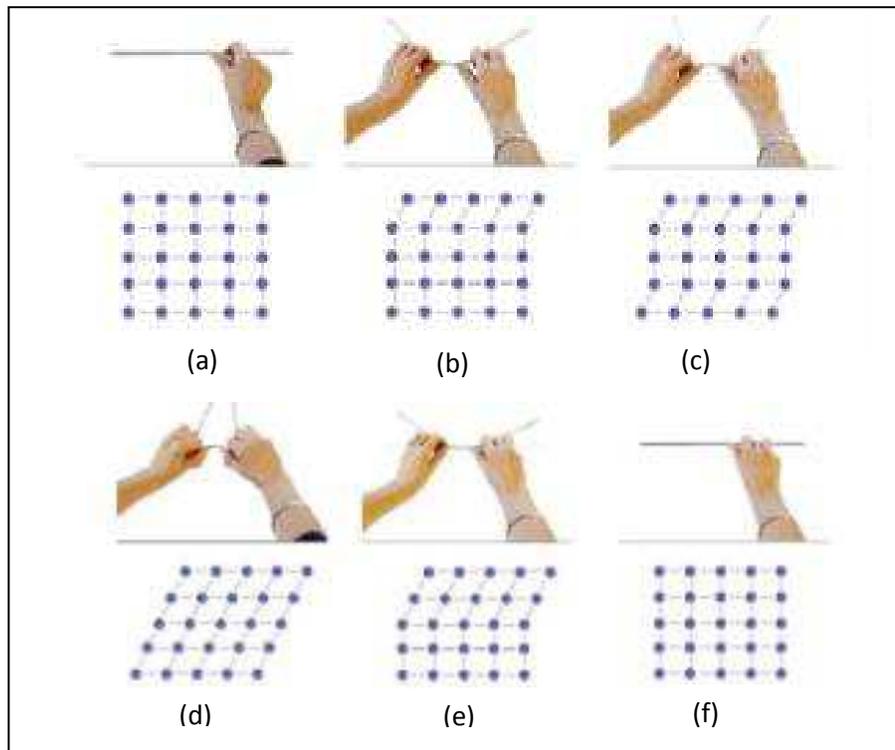


Figura 9 - Comportamento superelástico de uma barra de NiTi. (STRANDBERG, 2006-Adaptado).

Na Figura 9(a) a barra ainda sem sofrer nenhuma deformação permanece austenítica, de (b) para (c), após sofrer uma deformação, a barra passa por uma transição da fase austenita para martensita, sendo completada a transformação em (d) quando a barra se apresenta em um estado totalmente martensítico. Após o descarregamento em (e), a barra passa por uma transição da martensita para austenita, até voltar em (f) para sua forma original austenítica.

As LMF superelásticas são bastante usadas em aplicações passivas, quando se deseja manter um nível de força constante durante um longo período. Em algumas ligas as deformações pseudoelásticas podem chegar a 10%, sendo 8% um valor típico para as ligas NiTi (KRISHNAN et al, 1974). Ao comparar estas deformações recuperáveis da LMF à deformação recuperável típica dos materiais

convencionais de engenharia, que corresponde à deformação elástica destes materiais, pode-se ter uma ideia como é excepcional o comportamento das LMF (DUERIG et al, 1990).

2.3.4 Ligas NiTi

As ligas NiTi são um composto intermetálico. Este composto apresenta uma solubilidade moderada do Níquel (Ni) e do Titânio (Ti), assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas (KRISHNAN et al, 1974).

Essas ligas destacam-se, dentre muitas LMF conhecidas, devido suas propriedades funcionais específicas, tais como o EFMS, o EFMD, superelasticidade e a capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas superiores às demais ligas (HUMBEECK, 1999). Tais características permitem para estas ligas uma grande área de atuação como na medicina, odontologia, indústria automobilística, aeroespacial e engenharia civil. Na engenharia biomédica, por exemplo, a ligas NiTi se destacam por causa de sua resposta única de tensão-deformação, semelhante à materiais naturais como o osso, além de muitas aplicações *in-vivo* devido à sua excelente biocompatibilidade, capacidade de um material permanecer biologicamente inofensivo dentro de um organismo vivo durante o seu período funcional.

As propriedades das LMF são muito diferentes (FERNANDES, 2006):

- ✓ As ligas NiTi podem apresentar uma recuperação de cerca de 8% contra 4 a 5% das ligas de Cu;
- ✓ As ligas NiTi tem maior ductilidade;
- ✓ Nas ligas NiTi a resistência a corrosão é excelente, enquanto que as ligas de Cu possuem uma resistência média;
- ✓ As ligas de Cu são susceptíveis à corrosão sob tensão;
- ✓ As ligas de Cu são menos custosas, podendo ser fundidas e extrudadas ao ar.

As ligas NiTi podem determinar seu comportamento de acordo com a variação da proporção de Ti ou Ni presente nelas, podendo apresentar a superelasticidade com composições entre 49,0 e 49,4% de Ti e o efeito memória de forma quando a composição encontra-se entre 49,7 e 50,7% de Ti (DUERIG & PELTON, 1994). Ligas de NiTi superelástica são usadas em aplicações na qual demandam excelente flexibilidade. O NiTi tem a capacidade de absorver largas quantidades de energia de deformação e devolvê-la quando a deformação é removida. A elasticidade do NiTi é aproximadamente dez vezes maior que do aço, além disso, são capazes de manter a força constante em uma ampla faixa de deformação (FERNANDES, 2014).

Além da composição química da liga NiTi, os tratamentos termomecânicos também apresentam uma influência importante no comportamento das ligas. Tratamentos térmicos, como recozimento entre 300°C e 500°C, podem alterar drasticamente o comportamento de uma LMF de NiTi equiatômica, podendo até mesmo alterar suas propriedades de superelasticidade para EMF (OTSUKA & WAYMAN, 1998). Diante disto, as LMF de NiTi podem ser projetadas tanto para apresentar o seu EMF quanto a superelasticidade, permitindo que o projetista tenha controle adequado sobre seu comportamento termomecânico. Apresenta-se na Tabela 1, em resumo, algumas propriedades termomecânicas das LMF de NiTi.

Tabela 1-Valores de algumas propriedades básicas de LMF NiTi.

	NiTi (Superelástica)	NiTi (EMF)
Propriedades Físicas		
Densidade	6,45 g/cc	6,45 g/cc
Propriedades Mecânicas		
Tensão Máxima	754 - 960 MPa	754 - 960 MPa
Tensão Limite de Escoamento	560 MPa	100 MPa
Alongamento até ruptura	15,5 %	15,5 %
Módulo de Elasticidade	75,0 GPa	28,0 GPa
Coefficiente de Poisson	0,30	0,30
Módulo de Cisalhamento	28.8 GPa	10.8 GPa
Propriedades Elétricas		
Resistividade Elétrica	0,0000820 ohm-cm	0,0000760 ohm-cm
Susceptibilidade Magnética	0,0000038	0,0000025
Propriedades Térmicas		
Calor Específico	0,320 J/g-°C	0,320 J/g-°C
Condutividade Térmica	10,0 W/m-K	10,0 W/m-K
Ponto de Fusão	1240 - 1310 °C	1240 - 1310 °C

Fonte: MatWeb, 2014.

2.4 Compósitos Inteligentes Reforçados com LMF

A importância dos compósitos na engenharia deve-se ao fato de poder “criar” um novo material de acordo com a necessidade de cada aplicação. É através da junção de diferentes materiais que se obtém um conjunto de propriedades que nenhum dos materiais convencionais sozinho apresentaria, tais como baixa condutividade elétrica, módulo de elasticidade alto, baixa densidade, pode ser fabricada em diversas cores e formatos, baixo custo de manutenção, alta resistência à corrosão química, fácil instalação, alta resistência mecânica, entre

outras propriedades de modo a proporcionar aos materiais características ímpares.

Uma nova classe de compósitos ganha destaque dentro da engenharia. Os compósitos ativos, também conhecidos como compósitos inteligentes, podem ser obtidos com a incorporação de fios, fitas ou partículas de liga com memória de forma a uma matriz polimérica de interesse. A obtenção dessa classe de material permite um conjunto de novas oportunidades e de inovação tecnológica, uma vez que além de obter materiais mais resistentes e versáteis, surge a oportunidade de alcançar materiais com algum grau de funcionalidade controlada por parâmetros ambientais como campos de temperatura e magnetismo, abrindo diversas possibilidades de aplicações no campo industrial (LAU et al, 2002).

Os compósitos inteligentes devem ser separados dos compósitos estruturais, pois a sua aplicação primária não é estrutural (mais leve ou mais rígido), mas sim como um dispositivo de forma variável, capaz de reagir, de se adaptar a uma alteração de temperatura (JIANG & BATRA, 2001).

Cada vez mais estes compósitos fazem sentido sendo integrados em sistemas inteligentes, como por exemplo, para a resolução dos problemas associados ao desenvolvimento da futura geração de estruturas (RAMOS, 2006). Em aeronaves, os geradores de vórtice (VGs) ativos, utilizando LMF e matriz polimérica, têm sido desenvolvidos para aumentar a eficiência dos voos, superando os VGs comum (HUBLER et al, 2016). Segundo Mo (2004), existem concretos estruturais que conseguem suportar explosões de ataques terroristas ou desastres naturais e já podem ser encontrados em pesquisas mais recentes, como é o caso de “materiais inteligentes”, onde ligas de NiTi interagem com o concreto. A técnica de usar elementos enrijecidos em uma estrutura é uma solução para evitar a transmissão de energia dissipada, o que pode danificar a mesma, o que acontece, por exemplo, após um terremoto (BONCI et al, 2001).

Outro grande interesse é a utilização de matrizes flexíveis para a composição de compósitos inteligentes. No trabalho de Rey et al (2014), foi desenvolvida uma estrutura compósita tubular de matriz de silicone e fios LMF de

NiTi propondo satisfazer as necessidades específicas da área biomédica para fabricação de *stents*. Li et al (2016), desenvolveu um modelo de um dedo com rigidez ajustável por aquecimento com a finalidade de obter melhor desempenho no movimento, ao agarrar pesos e na interação com as pessoas. Outra aplicação para compósitos flexíveis são atuadores do tipo dobradiças, utilizados para implantar antenas, painéis solares e mastros de satélites. O trabalho de Wang et al (2016), descreve a fabricação de estruturas implementáveis, com movimento de dobradiça, combinando uma matriz flexível de silicone e LMF, produzindo um protótipo de espelho destacável usado para refletir a luz solar sobre um painel solar em pequena escala. Em outro trabalho, Wang et al (2016), desenvolveram um dispositivo de prensão que consiste de três dedos, em que cada dedo é constituído por um atuador de dobradiça, com duas dobradiças.

2.5 Adesão LMF/Polímero

Um compósito é caracterizado por possuir duas fases distintas, uma das fases é geralmente contínua, tem função estrutural, é mais fraca, denominada de matriz, já a outra é descontínua, mais forte e resistente, classificada como fase dispersa ou reforço, no caso de um compósito inteligente, essa fase deixa de ser apenas reforço e passa a ter uma nova função: dá funcionalidade ao sistema. Entre a matriz e a LMF forma-se uma região de contato entre os componentes, denominada interface. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para a LMF, por isso é imprescindível uma excelente adesão entre o polímero e a LMF, caso contrário, uma fraca adesão entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho do sistema.

A maioria das aplicações dos compósitos ativos requer transferência de tensão do material embebido para matriz. Nestas aplicações, o máximo de adesão interfacial entre a liga LMF e o polímero é desejável. Nesse caso, a forte ligação interfacial aumenta a integridade estrutural do compósito final. Um exemplo é a resistência mecânica dos compósitos reforçados com fibras, pois se um conjunto

de fibras for tracionado e uma fibra for danificada, esta deixará de contribuir como transportadora de forças, sendo a sua tensão suportada pelas restantes fibras. Ora tal não acontece se estas tiverem envolvidas por uma boa matriz, o que se deve ao fato das matrizes serem, geralmente, dúcteis.

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesão) nesta região. Estes fatores são interdependentes, pois, será difícil assegurar boa adesão entre a matriz e LMF se não houver suficiente área de contato entre os componentes (SANTOS, 2006). Devido à natureza destes mecanismos, uma falha na adesão normalmente procede em uma fraca zona de interface entre polímero/LMF.

Diante disto, é fundamental, que a força de adesão entre as LMF e a matriz seja elevada para que as ligas não sejam arrancadas com facilidade. A resistência dessa ligação é uma importante consideração na escolha da melhor combinação entre o material embebido e uma matriz.

Embora não se tenha êxito em termos de ligações químicas entre uma LMF e um polímero, a influência do comprimento do material hospedeiro é de primordial relevância para garantir os mais elevados valores de resistência e rigidez para o sistema. Quando se trata de fibras, por exemplo, as que são muito curtas resultam em uma transmissão pouco eficiente da carga externa aplicada sobre a matriz contínua. Há necessidade de um comprimento crítico mínimo da fibra para que exista uma efetiva transmissão de esforços (MONTEIRO & ALMEIDA, 2006), da mesma forma para as LMF, é necessária uma mínima fração volumétrica para que o sistema ativo obtido garanta resistência, rigidez e tenha funcionalidade.

Embora a literatura esteja repleta de estudos que tratam da adesão entre fibra e matriz em compósitos poliméricos, poucos trabalhos têm sido realizados sobre a adesão de materiais inteligentes incorporados. Paine e Rogers (1993) realizaram experimentos de arrancamento em compósitos para medir a resistência de união entre os fios de LMF e diferentes matrizes poliméricas. No presente trabalho, o teste de arrancamento também é adotado para medir a adesão de fios

e fitas LMF a uma matriz polimérica flexível. Ensaio de arrancamento, conhecidos como *pull out*, são realizados para determinar o comprimento crítico da liga, l_c , e a tensão cisalhante interfacial, associada à transferência de esforços entre a liga e a matriz de um material compósito (MONTEIRO et al, 2006).

2.6 Silicone

Por analogia com as cetonas, em 1901, Frederick Stanley Kipping, conhecido também como o “pai do silicone”, nomeia de “silicone” os compostos de fórmula química $[R_2SiO]_n$, onde R é preferencialmente o radical metila, mas que pode ser substituído por muitos outros grupos orgânicos, tais como fenila, vinila ou trifluoropropila. Assim, os silicones são polímeros heterogêneos que apresentam uma cadeia principal constituída de um esqueleto inorgânico silício-oxigênio (-Si-O-Si-O-Si-O-) com grupos laterais orgânicos ligados aos átomos de silício, conforme representa a Figura 10 (PEARCE, 1972).

Rapidamente estes compostos foram identificados como polímeros, sendo conhecidos também atualmente como polidialquilsiloxanos ou polisiloxanos. O nome silicone foi também adotado pela indústria e na maioria dos casos, devido à presença do radical metila, refere-se a ele por poldimetilsiloxano (GARCIA et al, 2004).

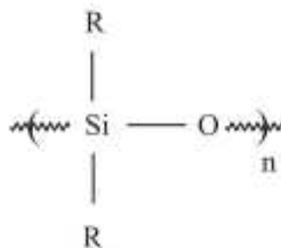


Figura 10 - Fórmula geral do polidialquilsiloxano (GARCIA et al, 2004).

Existe uma grande variedade de produtos a base de silicone, com diferentes composições e propriedades que serão determinadas a partir da síntese

dos silicones. Dependendo do comprimento da cadeia principal, do tipo dos grupamentos laterais e das ligações entre cadeias, os silicones podem se apresentar com uma consistência que varia do estado líquido (fluido) para a de gel ou de elastômero (borracha sintética, borracha de silicone) ou de resina (plástico duro) (PEARCE, 1972). Há três tipos de borracha de silicone: a vulcanizável a quente ou HTV (*high temperature vulcanizing*), a vulcanizável a frio ou RTV (*room temperature vulcanizing*) e a borracha de silicone líquida ou LSR (*liquid silicone rubber*). A vulcanização é um processo de reticulação, que visa tratar a borracha melhorando, assim, sua resistência.

2.6.1 *Ligações Intramoleculares*

Os polidimetilsiloxanos são caracterizados por ligações químicas fortes, não facilmente quebradas por cisão homolítica, devido à eletronegatividade do átomo de oxigênio que confere um grau de polaridade em cada siloxano (Si-O-Si). Apenas ácidos fortes ou bases fortes são capazes de despolimerizar a cadeia de siloxano. As ligações de siloxano são altamente estáveis, com 433 KJ/mol, a sua energia de ligação é superior à das ligações de carbono (C-C), 355 KJ/mol. Assim, em comparação com polímeros orgânicos comuns, borrachas de silicone têm maior resistência ao calor e estabilidade química, e proporcionam um melhor isolamento elétrico (COLAS, 1997).

2.6.2 *Ligações Intermoleculares.*

As moléculas de silicone são helicoidais e a força intermolecular é baixa, devido os grupos metil localizados no exterior da estrutura poder rodar livremente (Figura 11), resultando em alta elasticidade, alta compressibilidade e excelente resistência a baixas temperaturas. Além disso, esta característica dá ao silicone

propriedades interfaciais distintas, incluindo repelência à água (SHIN-ETSU, 2016).

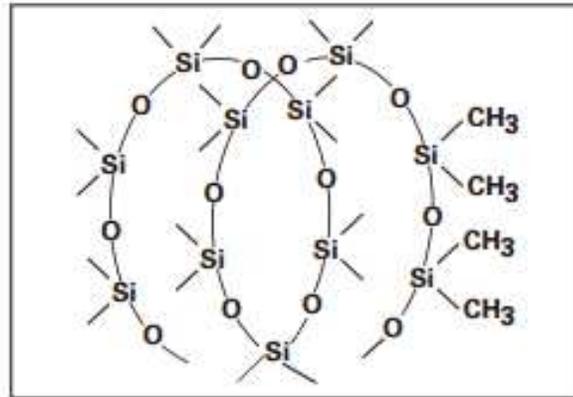


Figura 11-: A cadeia do siloxano forma um esqueleto extremamente flexível, móvel e permite a substituição simétrica de grupos metil (SHIN-ETSU, 2016).

2.6.3 Propriedades

Graças a sua formação estrutural, a presença simultânea de grupos orgânicos ligados a uma coluna inorgânica proporciona aos silicones uma combinação única de propriedades e possibilita a sua utilização em setores tão distintos da indústria, tais como aeroespacial (desempenho sob baixas e altas temperaturas), eletrônica (isolamento elétrico), saúde (excelente biocompatibilidade), mecânica (lubrificação) ou como material de construção (resistência ao intemperismo). Representa-se na Figura 12 a comparação de propriedades de diferentes borrachas usando a borracha natural como referência. O silicone possui diversas propriedades que o torna um material de grande importância para os mais diversos setores industriais, dentre elas estão (GARCIA et al, 2004):

- ✓ Excelentes propriedades físicas com alta resistência ao rasgo;
- ✓ Baixa viscosidade e facilmente vertida;
- ✓ Atividade superficial;

- ✓ Alongamento elevado;
- ✓ Pode ser usado em muitas aplicações de alta e baixa temperatura;
- ✓ Facilidade de cura;
- ✓ Transparência;
- ✓ Biocompatibilidade;
- ✓ Resistência química e a intempéries.

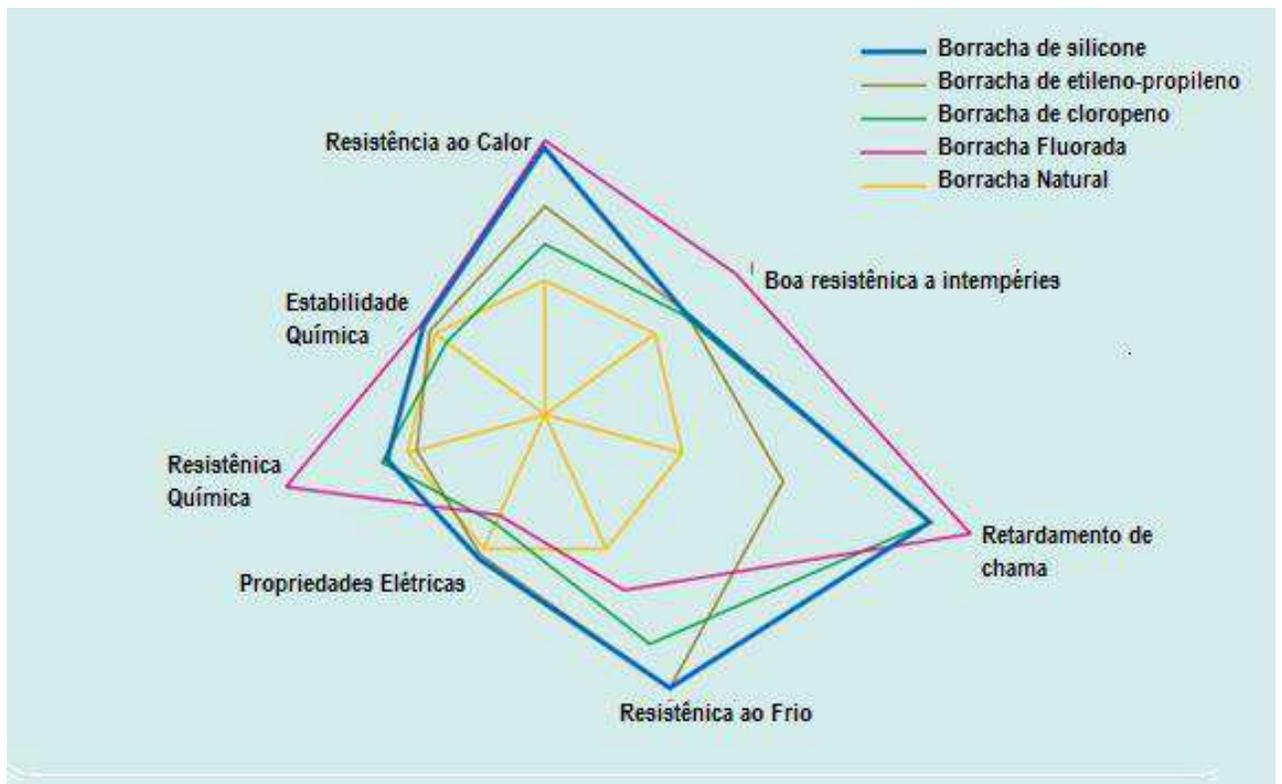


Figura 12-Comparação de propriedades de vários tipos de borrachas (SHIN-ETSU, 2016).

Quando se refere a propriedades térmicas, o silicone tem maior resistência às altas e baixas temperaturas do que borrachas orgânicas. Assim, em altas temperaturas pode ser usada a 150°C com quase nenhuma mudança em suas propriedades. Ele também resiste ao uso a 200°C por um grande período de tempo, e alguns produtos podem suportar o calor de 350°C por curtos períodos. Em baixas temperaturas o ponto de fragilização de borrachas orgânicas típicas está entre -20 e -30°C, em comparação com -60 a -70°C para borrachas de

silicone. Mesmo nas temperaturas às quais as borrachas orgânicas se tornam frágeis, a borracha de silicone permanece elástica. Alguns produtos resistem temperaturas extremamente baixas de -100°C (SHIN-ETSU, 2016).

Diante a sua boa resistência a intempéries, os silicones, que são quimicamente inertes e resistentes à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes, se caracterizam pela grande longevidade com uma vida útil de, no mínimo, 10 anos e pela compatibilidade com os meios de aplicação. Adicionalmente, por serem inertes, não prejudicam o meio ambiente, não contaminando o solo, a água ou o ar. Além disso, quando incinerados, não provocam reações químicas que possam gerar gases e poluir a atmosfera. Não produzem, também, reações alérgicas nos seres humanos, o que permite uma manipulação segura sem o risco de provocar poluição ou danos à saúde humana. (PEARCE, 1972; LAI, et al., 2005).

No entanto, o silicone apresenta baixa resistência mecânica, em especial a resistência à tração. O módulo de elasticidade também é baixo, exigindo, assim certo cuidado antes de emprega-lo em sistemas dinâmicos (OSMAN, et al., 2001). Assim, para se conseguir alguma melhora nas propriedades mecânicas em borrachas de silicone, é necessária a adição de elementos que sirva como reforço ou como cargas.

2.6.4 Efeito Mullins

Materiais do tipo borracha apresentam uma redução na resistência depois do primeiro ciclo de carregamento, conhecido como efeito Mullins, estudado em detalhes há mais de sessenta anos por Mullins (1948) e Mullins e Tobin (1957), e desde então tem sido observado em diferentes caminhos de deformação. O efeito Mullins é a diferença entre o primeiro e o segundo carregamento do material, que ocorre devido a uma diminuição de caráter permanente na rigidez do material. Em outras palavras, o efeito Mullins é um amaciamento que ocorre nas borrachas durante a primeira deformação.

Uma curva de tensão-deformação, do amaciamento gerado pelo efeito Mullins, típica para uma borracha preenchida por negro de fumo é mostrada na Figura 13. No primeiro estiramento a borracha segue a curva OFC. Após o relaxamento da borracha, agora se estende ao longo da curva OACD. Em um terceiro trecho, seguirá a curva OBEDG.

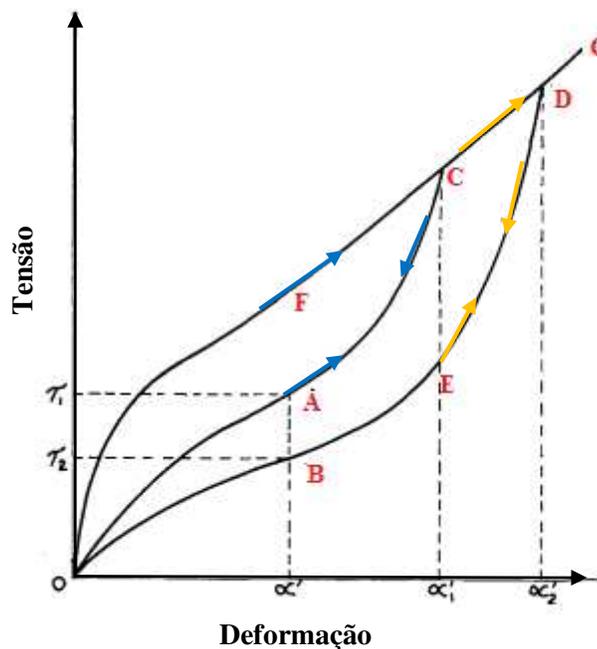
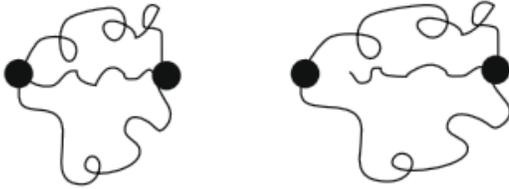
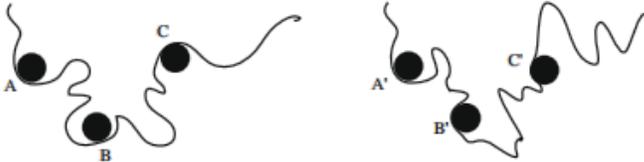
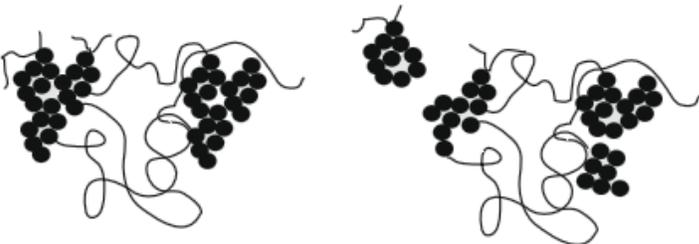
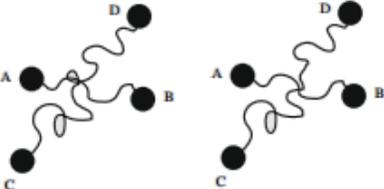


Figura 13- Curva esquemática tensão-deformação do amaciamento durante ciclagem (BUECHE, 1961- Adaptado).

Mullins propôs que o fenômeno físico relacionado a esse efeito é a modificação das fases no material. Segundo, Mullins e Tobin (1957), e Mullins (1969), dentro do material existem duas fases, uma dura e outra rígida, sendo que a proporção entre elas se modifica no material ao efeito do carregamento, como isso a fase dura se transforma em fase macia causando o amolecimento do material.

Outros autores sugeriram várias explicações físicas sobre o efeito de Mullins. Elas envolvem rupturas de microestruturas, escorregamento de moléculas, rupturas de cargas, desemaranhado de cadeias, entre outras teorias que são principalmente dedicadas a borrachas preenchidas. As várias interpretações propostas para o efeito Mullins mostram que ainda não há um acordo geral sobre a origem desse efeito nas escalas microscópicas. Algumas das principais teorias físicas e suas representações podem ser vistas, de forma resumida, na Tabela 2, onde as linhas indicam a cadeia polimérica e as esferas uma segunda fase em forma de carga.

Tabela 2- Interpretações físicas sugeridas para explicar o efeito Mullins

MODELO FÍSICO	ESBOÇO
Ruptura de ligações	
Escorregamento de moléculas	
Ruptura de carga	
Desemaranhamento	

Fonte: Diani, 2009- Adaptado.

Blanchard e Parkinson (1952), explicaram o efeito Mullins por rupturas de ligação. Em seu modelo, o módulo de cisalhamento está relacionado com o número de ligações cruzadas, que são definidas pela adição das reticulações introduzidas no processo de vulcanização, e as ligações borracha-partícula. Primeiro a pré-tensão induz a ruptura das ligações mais fracas (ligações físicas) na interface borracha-partícula, depois a pré-tensão rompe as ligações mais fortes (ligações químicas). Seguindo essa ideia, Bueche (1961), também interpretou o efeito de Mullins pela ruptura de correntes ligando duas partículas. Ele assumiu uma afinidade no deslocamento entre os centros das partículas, o que limita fortemente as cadeias mais curtas entre as partículas, quando completamente estendidas, estas correntes mais curtas quebra na superfície das partículas. Ainda, explicou a diferença entre as borrachas preenchidas e as não preenchidas, assumindo que nas borrachas não preenchidas, as junções se organizam de modo a não alongar em excesso as cadeias mais curtas.

Para Houwink (1956), a teoria da ruptura da ligação não se encaixa com a recuperação lenta do efeito Mullins à temperatura ambiente. Além disso, se quebrarem as ligações químicas da borracha preenchida, a ruptura seria permanente. Portanto, ele propôs que durante a primeira extensão, moléculas deslizam sobre a superfície das cargas e que novas ligações são instantaneamente criadas ao longo das cadeias. Os novos laços seriam da mesma natureza física que os originais, mas apareceriam em diferentes lugares ao longo das moléculas de borracha. Isto resultaria em uma mudança da entropia do material, que poderia ser restaurada por um aumento de temperatura. Mais tarde, Clément et al (2001), realizaram testes de tensão uniaxial e observações de microscopia de força atômica em PDMS cheio de sílica. Eles atribuíram o amolecimento à ruptura da ligação ou deslizamento da corrente ao longo da superfície de enchimento. Eles observaram mais efeito Mullins em materiais contendo distribuição não homogênea de sílica e explicaram-na por maiores

estirpes locais em regiões com altas concentrações de sílica, em relação à alta rigidez de sílica.

Kraus et al (1966), realizaram alguns testes de inchaço para determinar a extensão da ruptura da ligação em pré-esticadas de borrachas preenchidas. Eles concluíram que a quantidade de rupturas de ligação na interface borracha-partícula é moderada e não pode ser a principal fonte do amolecimento de Mullins. Além disso, eles analisaram a expansão de volume que poderia ser causada pela separação do polímero e os enchimentos criando vácuos. Enquanto o material é esticado até 300%, o volume expande apenas algumas percentagens, o que permitiu aos autores rejeitar a formação de vácuos como a principal causa do amaciamento pré-tensão. Como consequência, admitindo-se a ocorrência de rupturas de ligação e formação de vácuos no material durante a pré-deformação, os autores propuseram atribuir a principal fonte do estresse-amolecimento à ruptura do enchimento, especialmente para materiais altamente reforçados.

Hanson et al (2005), propôs uma outra interpretação do amolecimento de Mullins, que acomoda a anisotropia induzida. Eles assumiram que a remoção de emaranhados associados ao eixo de deformação causa o estresse-amaciamento. Presume-se que o número de cadeias ativas permanece constante; Apenas a densidade de emaranhamento muda em relação à extensão. A recuperação é fornecida por movimentos térmicos, que podem produzir novos emaranhados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados na Síntese da Matriz e Hospedeiro

Para a realização desse trabalho foram adquiridos fios originalmente superelásticos de uma LMF NiTi com seção transversal circular (0,5mm de diâmetro), na forma de arco ortodôntico, comercializados pela empresa brasileira Dental Morelli (São Paulo, SP).

Os fios NiTi foram submetidos a um processo de conformação mecânica, por laminação a frio, gerando fitas com dimensões de seção transversal de 0,75x0,20mm. Posteriormente, as fitas obtidas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, aliviando os efeitos de encruamento causado pelo processo de conformação para depois serem embebidas na matriz.

A matriz polimérica flexível selecionada para receber as fitas de NiTi laminadas e tratadas termicamente foi o silicone do tipo RVT615A, fabricado pela empresa *Momentive* (Nova York, EUA). Este silicone é utilizado para aplicações em proteção de equipamentos eletrônicos, componentes e conjuntos contra choques, vibração, umidade, ozônio, poeira, produtos químicos e outras. A sua escolha ocorreu por possibilitar a obtenção de um compósito ativo flexível capaz de reagir aos estímulos térmicos e mecânicos gerados pelas fitas LMF e também permitir uma inspeção visual do alinhamento das mesmas. O silicone RVT615A é transparente, incolor e possui baixa viscosidade. Portanto, necessitou-se de um agente de cura (catalisador), fornecido pela mesma empresa, denominado RVT615B. Ressalta-se que este silicone foi empregado recentemente por Bezerra (2014) em um estudo sobre revestimento de isoladores elétricos.

3.2 Metodologia

Todas as atividades desenvolvidas nesse trabalho foram realizadas nas instalações do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A metodologia adotada para o desenvolvimento desse trabalho foi dividida em quatro etapas. A primeira etapa consiste na obtenção das fitas de LMF NiTi e análise térmica das mesmas. A segunda etapa consiste na fabricação dos corpos de prova de Silicone – NiTi e ensaios mecânico-dinâmico e quase-estáticos. Na terceira etapa é feita uma análise da adesão entre matriz/LMF por meio de ensaios de *pull out* e microscopia eletrônica de varredura. Por fim, a quarta etapa se dá pela funcionalidade do sistema ativo flexível desenvolvido. A Figura 14 mostra, de forma sucinta, um fluxograma com a metodologia experimental adotada.

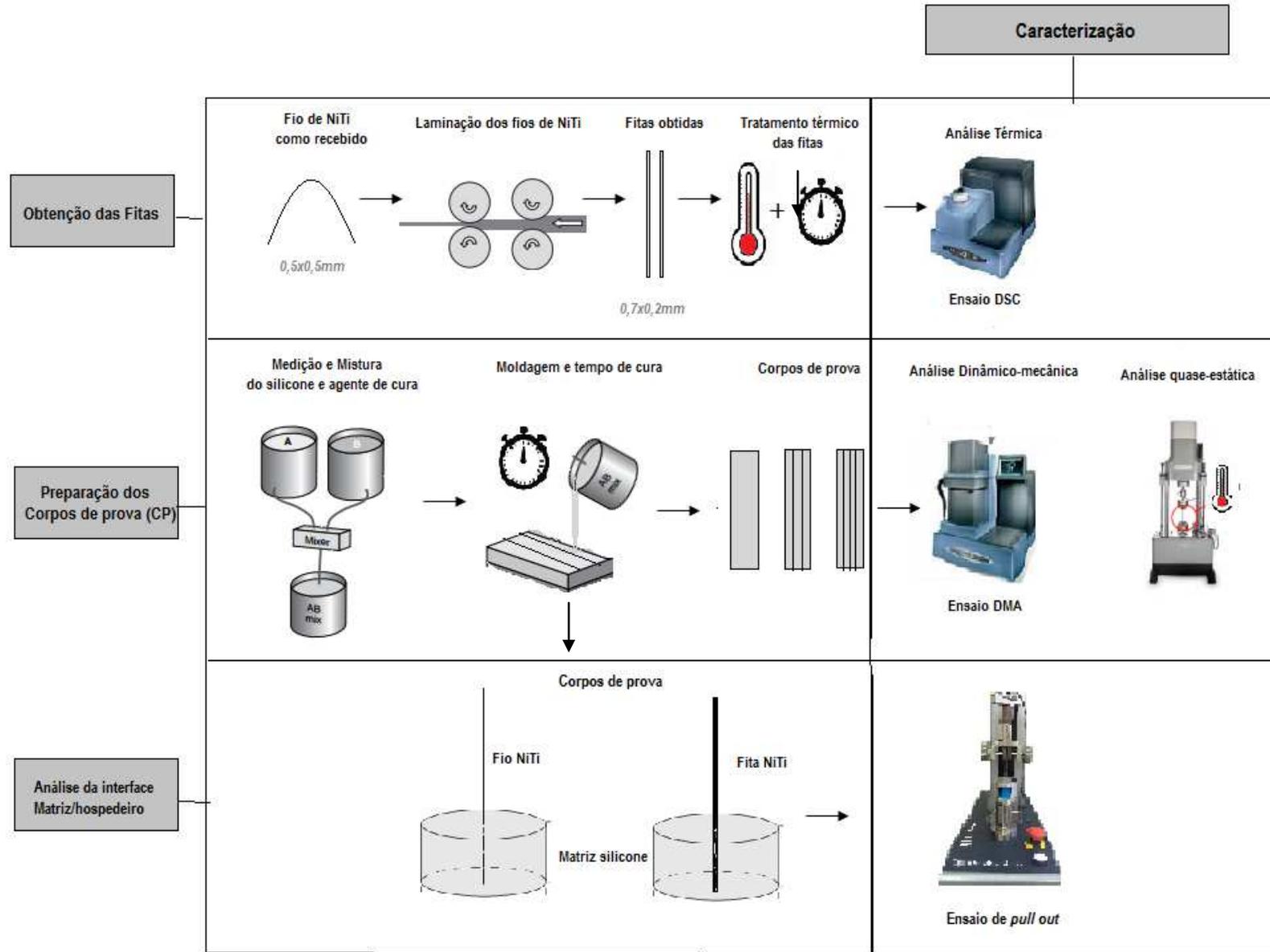


Figura 14- Fluxograma da metodologia adotada para o trabalho (Autor).

3.3 Processo de obtenção das fitas (Laminação a frio)

A laminação é um processo de deformação do metal que pode ser quente ou a frio, com a finalidade de alterar as suas propriedades mecânicas. Consiste em fazer passar o material por entre dois rolos que exercem uma elevada pressão, fazendo com que seja alterada a sua geometria, ou seja, reduz significativamente a sua seção transversal. Nesse trabalho foi utilizada a laminação a frio no processo de obtenção das fitas LMF.

Com o intuito de produzir fibras mais finas, com o aspecto de fitas e assim aumentando a área superficial de contato da LMF, em relação á superfície da matriz, decidiu-se laminar os fios de NiTi obtidos, alcançando assim uma menor espessura. Neste caso, os fios de NiTi na forma de arco, foram submetidos a um processo de laminação a frio, que envolveu vários passes em um laminador elétrico do tipo duo, reduzindo a espessura para 40% do valor inicial (0,5mm, geometria circular), obtendo assim fitas com 0,20 mm de espessura e 0,75 mm de largura.

Na Figura 15 visualiza-se o processo de obtenção das fitas utilizadas para a obtenção do compósito ativo silicone - NiTi.

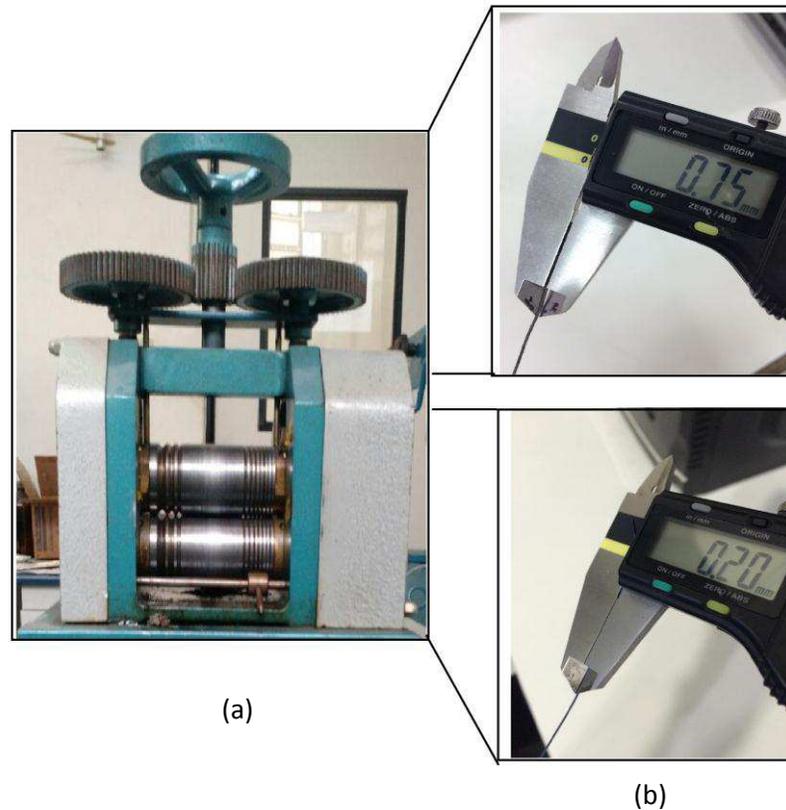


Figura 15- Processo de laminação a frio dos fios de LMF NiTi com diâmetro de 0,5mm. (a) Redução da espessura utilizando um laminador do tipo duo e (b) Fita com seção transversal final de 0,75x0,20mm (Autor).

3.4 Tratamento térmico nas fitas de NiTi

O processo de conformação mecânica, principalmente a frio, afeta o material aumentando o campo de tensões internas. É normal que durante a conformação haja encruamento nas fitas de NiTi. Assim, o efeito de memória de forma deixa de existir, não havendo transição de martensita para austenita e vice-versa.

Diante disso, a realização de tratamentos térmicos para alívio de tensões, também chamados de tratamentos de recozimento intermediário, aliviam os campos de tensão gradualmente com a temperatura, recuperando a mobilidade atômica, produzindo uma redução em propriedades como dureza, tensão de escoamento e nível de encruamento (SADIQ et al, 2010). Além disso, dependendo

da temperatura e tempo, o recozimento pode também reduzir a resistência, aumentar a ductilidade ou tenacidade, ou ainda produzir microestruturas específicas. Esse tratamento ocorre em três estágios: aquecimento até a temperatura desejada, manutenção nesta temperatura durante um tempo determinado e finalmente o resfriamento a temperatura ambiente. Os tratamentos selecionados, variando temperatura e tempo, foram: 450°C/20min e 550°C/3h. Estes tratamentos foram escolhidos em acordo com o trabalho de Grassi (2014), também com o objetivo de converter os fios de LMF NiTi em estado superelástico para fitas que apresentem o efeito de memória de forma por aquecimento a partir da temperatura ambiente, de aproximadamente 27°C.

3.5 Análise Térmica: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Em se tratando de LMF as temperaturas de transição de fase têm grandes influencia no comportamento mecânico das mesmas. Por isso, é de suma importância conhecer as temperaturas de transição de fases austenítica (A_s e A_f), martensítica (M_s e M_f) e eventualmente da fase R.

As temperaturas de transformação de fase dos fios e das fitas com diferentes tratamentos térmicos (450°C/20min e 550°C/3h), bem como propriedades térmicas do silicone, foram determinadas por meio do ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando um equipamento DSC modelo Q20, da marca *TA Instruments*, seguindo a norma ASTM F2004-05. A análise foi conduzida sob fluxo de nitrogênio (50ml/min), com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C.min⁻¹ numa faixa de temperatura de -60 a 120°C para os fios e fitas LMF e numa faixa de temperatura de -100 a 400°C para o silicone. Diferentes regiões ao longo das fitas foram escolhidas para retirada das amostras para realização dos ensaios de DSC. Cada amostra para DSC teve cerca 10mg e para cada tratamento de recozimento realizado, três amostras para DSC foram preparadas. As temperaturas de transformação foram obtidas aplicando o método de cruzamento das tangentes nos picos exotérmicos

(resfriamento) e picos endotérmicos (aquecimento), de acordo com a norma ASTM F2082-06. Na Figura 16 apresenta-se o equipamento utilizado para o ensaio.

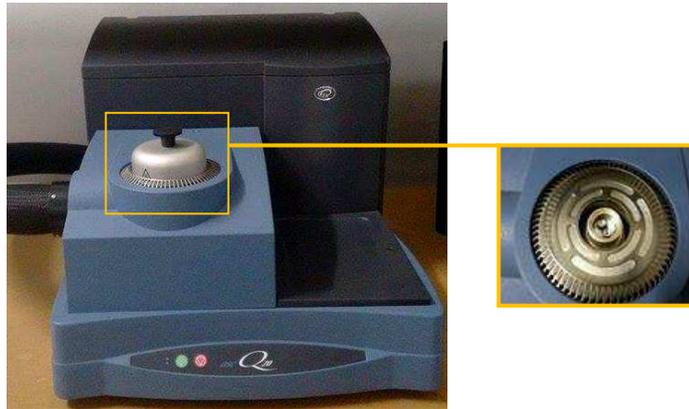


Figura 16-Calorímetro DSC modelo Q20 da TA Instrument com ampliação da parte interior (Autor).

3.6 Preparação dos Corpos de Prova

Para obter os corpos de prova dos compósitos ativos de silicone-NiTi, foi confeccionado um molde do tipo macho (encaixe) e fêmea (base) em ABS, por meio de prototipagem rápida (impressão 3D). Estes moldes possuem cavidades retangulares de 60,0x12,8x3,2mm. Essas dimensões foram selecionadas considerando o formato de corpos de prova para análise dinâmico-mecânica no modo *dual cantilever*, utilizado no equipamento de DMA modelo Q800, da *TA Instruments*. Esse molde permite a passagem e o alinhamento das fitas de NiTi, além de estanqueidade e abertura, de modo a garantir a integridade do corpo de prova, conforme ilustrado na Figura 17.

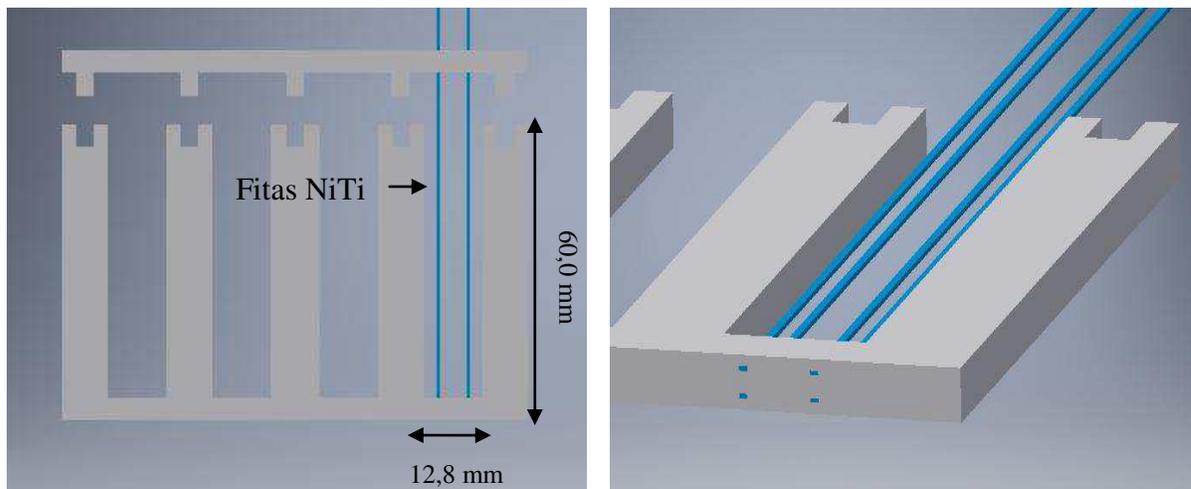


Figura 17- Esquema do molde em ABS confeccionado para preparação dos sistemas compostos ativos silicone-NiTi, destacando as fitas alinhadas para o CP4 (Autor).

As fitas de NiTi tratadas termicamente foram introduzidas no sentido longitudinal no molde, variando seu número, que pudessem gerar funcionalidade a matriz, em 4 e 6, equivalentes a uma fração volumétrica de 1,83% e 2,75%, respectivamente,. Em ambos os casos, as fitas foram distribuídas acima e abaixo do plano neutro dos corpos de prova, em configurações 2x2 (4 fitas) e 3x3 (6 fitas). Em seguida, o silicone foi misturado ao agente de cura numa proporção de 10:1 em massa, em baixa velocidade de agitação para evitar a formação de bolhas que pudessem vir a prejudicar as propriedades da matriz. Posteriormente, a mistura foi vertida no molde contendo as fitas de NiTi alinhadas. A cura do sistema silicone-NiTi foi realizada a temperatura ambiente durante 24h. Por fim, foram obtidos corpos de prova do silicone puro (matriz) e corpos de prova com 4 e 6 fitas embebidas na matriz (para cada tratamento térmico), denominados CPS, CP_{4T1} e CP_{4T2}, CP_{6T1} e CP_{6T2}, respectivamente, como descrito na Tabela 3. Na Figura 18 apresentam-se os corpos de prova obtidos.

Tabela 3- Descrição dos Corpos de prova fabricados

Descrição	N° Fitas	Tratamentos térmicos
CPS	0	Nenhum
CP₄T₁	4	450°C/ 20min
CP₄T₂	4	550°C/ 3h
CP₆T₁	6	450°C/ 20min
CP₆T₂	6	550°C/ 3h

(Autor)

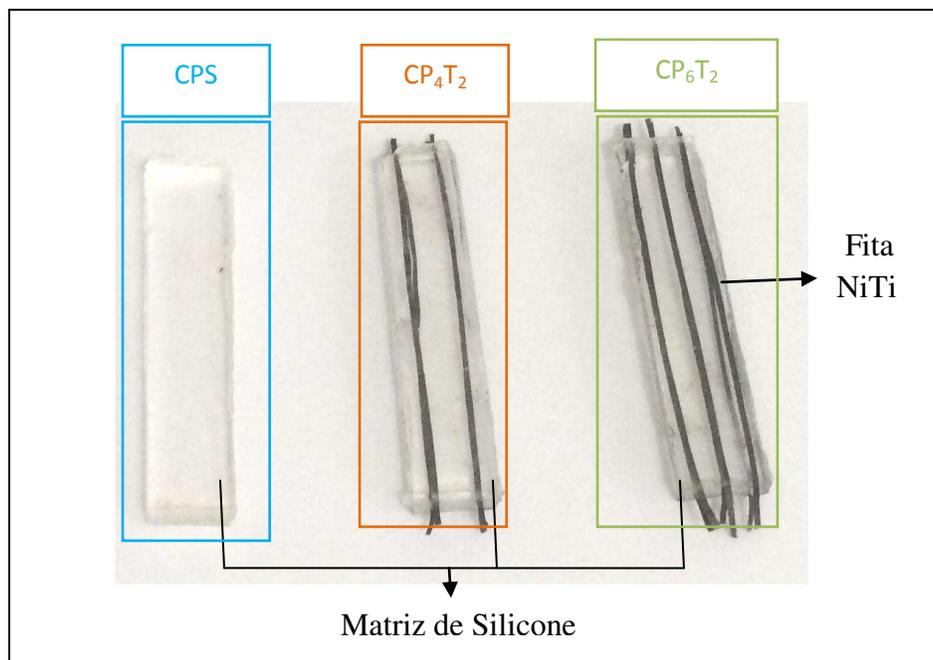


Figura 18-Corpos de prova (CP) obtidos (Autor).

3.7 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os fios de NiTi originais e as fitas laminadas, assim como o CPS, os compósitos ativos CP₄T₁, CP₄T₂, CP₆T₁, CP₆T₂ foram caracterizados por DMA (Análise Dinâmico-Mecânica), verificando o módulo de elasticidade (E) e fator de perda ou amortecimento ($Tan \delta$). Para os ensaios em DMA, os fios e fitas foram testados em modo tração, enquanto os CP's foram testadas em modo de viga bi engastada (*dual cantilever*), aplicando uma frequência de 1Hz com uma amplitude de 15 μ m a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, numa faixa de temperatura entre 30°C e 120°C, por não ter disponibilidade de nitrogênio líquido, limitando o equipamento em operar com temperaturas inferiores a 30°C. Para a realização da análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento DMA, modelo Q800, da TA Instruments, conforme Figura 19.

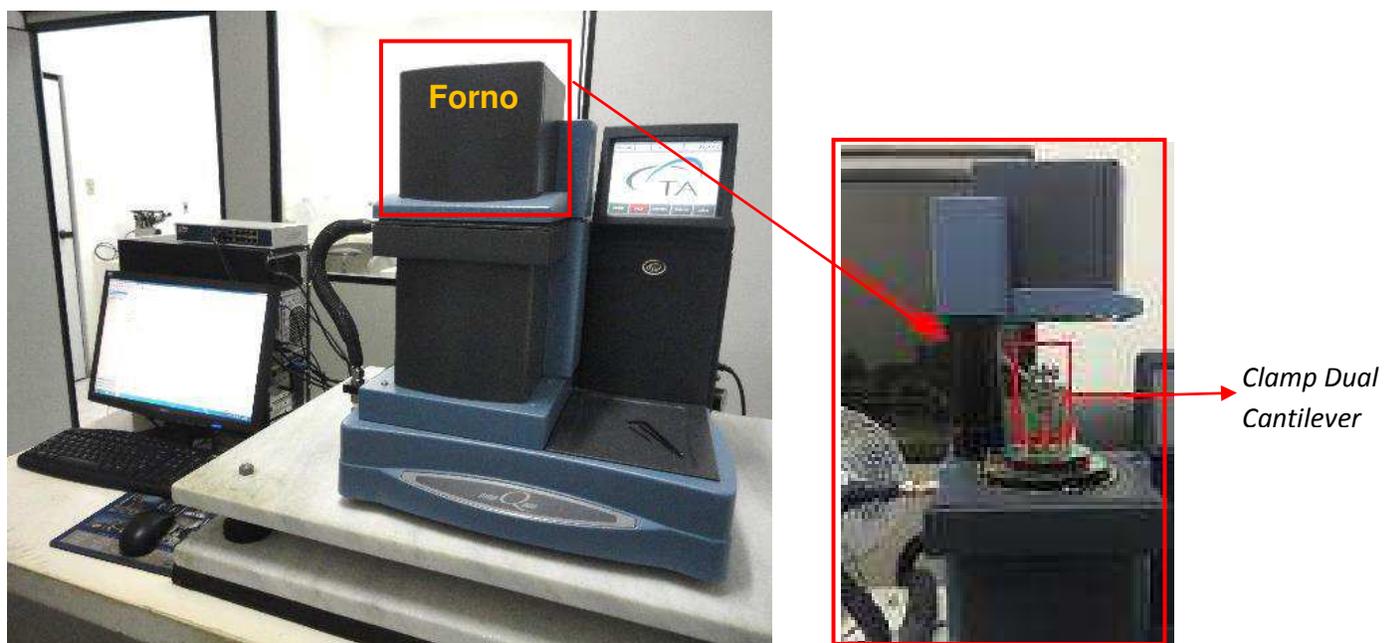


Figura 19-Equipamento de DMA com detalhe do forno e o clamp utilizado (Autor).

Esta técnica consiste em aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante,

respectivamente, sobre variação de frequência ou de temperatura. (WETTON, 1986).

No modo *Dual Cantilever*, a amostra é fixada em ambas as extremidades e, ou flexionada no meio. Flexão em *Cantilever* é um bom modo de uso geral para avaliar materiais termoplásticos altamente amortecidos, por exemplo, elastômeros (TA INSTRUMENTS, 2010). A Figura 20 ilustra as solicitações para os modos de tração (a) e *dual cantilever* (b) usado no DMA.

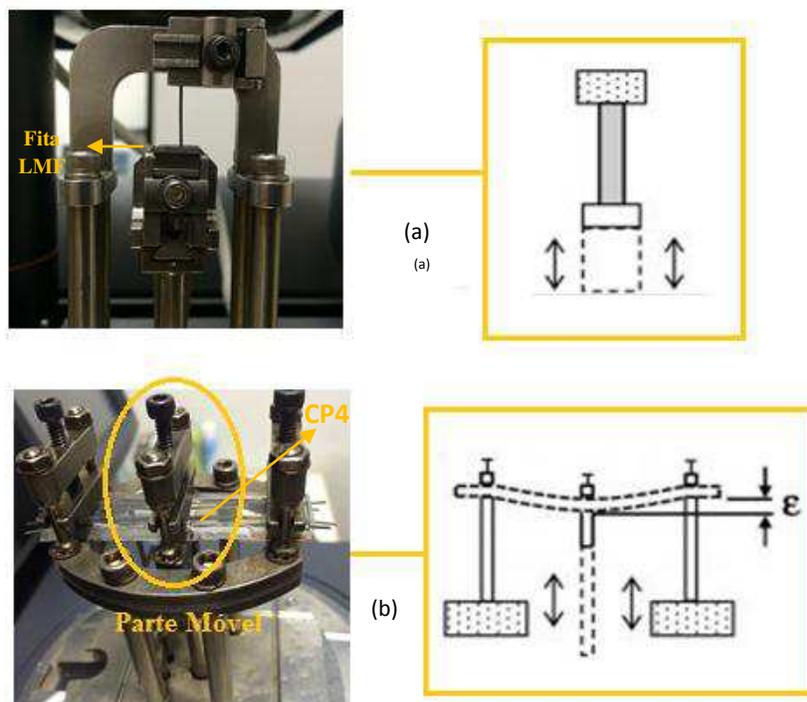


Figura 20-Esquema das solicitações no DMA usadas nesse trabalho. Em (a) Tração e em (b) *Dual Cantilever* (Autor).

3.8 Teste de *Pull-out*

Proposto por Kelly e Tyson (1965), o ensaio de *pull out*, também conhecido como ensaio de arrancamento, corresponde à maneira como se obtém o valor do comprimento crítico (l_c), ou outros possíveis parâmetros, a partir do gráfico experimental da variação da tensão com o comprimento embutido. Nesse ensaio,

como mostrado esquematicamente na Figura 21, a fibra é embutida até um comprimento (L) em uma cápsula do material que simularia a matriz do compósito. O conjunto seria submetido à tração, Figura 21(a), com as garras da máquina prendendo tanto a ponta livre da fibra quanto a outra extremidade da cápsula. Para valores relativamente baixos de L , a LMF simplesmente escorrega de dentro da cápsula. Estes valores estariam abaixo de l_c . A partir de $L = l_c$, a fibra se romperia sem escorregar. Na Figura 21 (b) ocorre as etapas de descolamento da fibra, seguido do arrancamento.

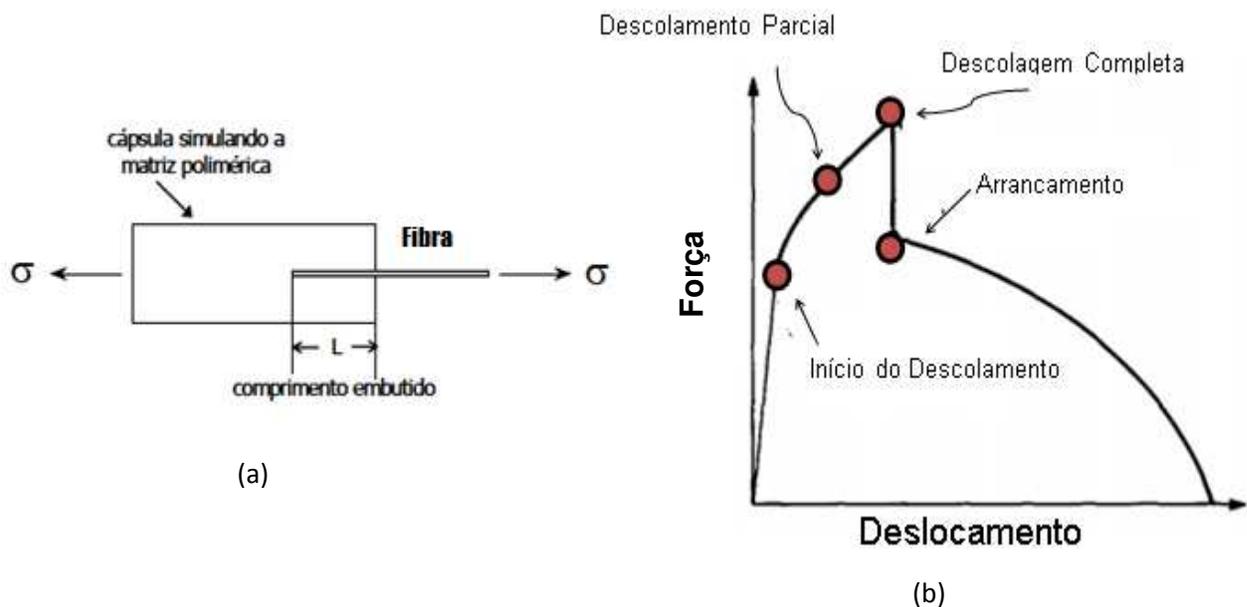


Figura 21-(a) Esquema do ensaio de pull-out e (b) Curva Força-Deslocamento típica de um ensaio de pull-out (KELLY & TYSON, 1965- HSUEH, 1990 - Adaptado).

Diante disso, esse tipo de teste é utilizado classicamente na literatura para avaliar a resistência mecânica das interfaces. Por isso, a fim de investigar a aderência entre a matriz de borracha de silicone e o fio e fita de NiTi incorporado, bem como um comparativo entre fio e fitas embutidos, foram realizados ensaios de arrancamento. Para esse teste, o aumento da força de adesão é definida pelo aumento da força máxima necessária para puxar para fora a liga de NiTi a partir

da matriz de silicone. Foram realizados os ensaios de arrancamento utilizando uma máquina de ensaio Oswaldo Filizola BME-10kN, com capacidade da célula de carga de 10kN.

Uma nova forma de corpo de prova foi necessária para esse ensaio. Para isso, foi confeccionado um molde cilíndrico de 15mm de diâmetro, em ABS, por meio de prototipagem rápida (impressão 3D), considerando o formato de corpos de prova para o ensaio de arrancamento. A Figura 22 ilustra o esquema do molde utilizado para esse ensaio.

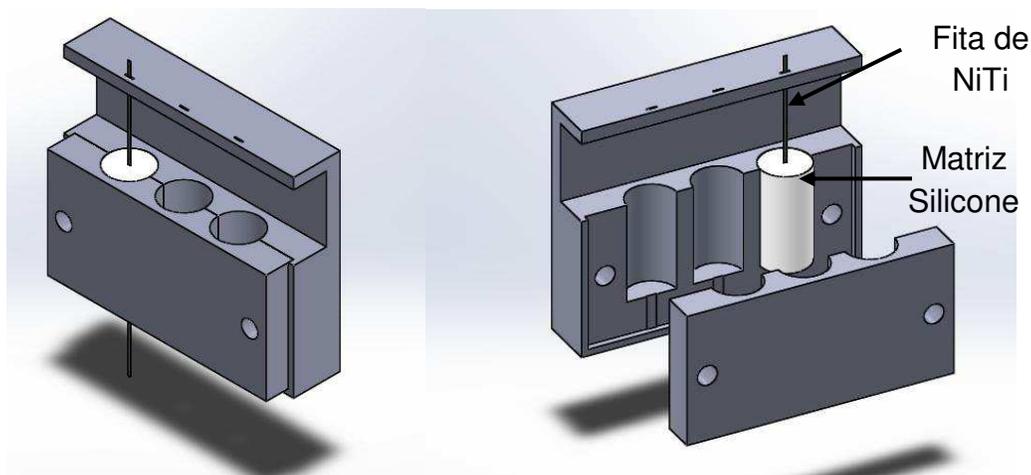


Figura 22- Esquema do molde cilíndrico utilizado na fabricação dos CP para o ensaio de pull out (Autor).

Para esse trabalho, dois tipos de ensaios *pullout* foram realizados: fio NiTi/matriz silicone e fita NiTi/matriz silicone. O comprimento embutido dos fios e fitas foi de cerca de 30mm. Durante o ensaio o/a fio/fita foi colocado na mandíbula, conforme Figura 23, e foi, em seguida, removido a partir do cilindro de silicone na direção vertical, à temperatura ambiente e com uma taxa de deslocamento de 0,5mm/mim.

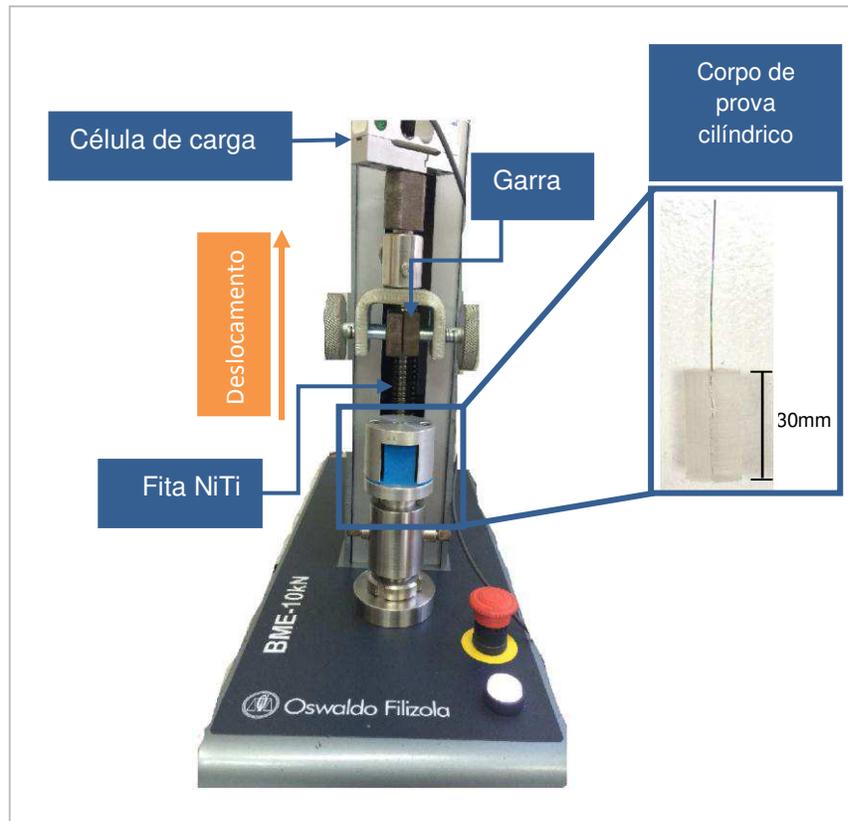


Figura 23-- Montagem para o ensaio de pull out destaque para o corpo de prova usado (Autor).

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando verificar a qualidade superficial dos materiais e a qualidade da interface entre a fita e a matriz, foram realizadas micrografias utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca TESCAN, modelo Vega3T no fio, na fita laminada e no CP₄T₂. As amostras para o CP₄T₂ foram feitas a partir de um corte transversal no centro do corpo de prova utilizando a máquina de corte modelo VH 20.000 RPM, da marca Polimax. Para a realização dessa micrografia foi necessário metalizar a amostra.

3.10 Testes Termomecânicos Quase-Estáticos

As fitas com tratamento térmico a 550°C/3h proporcionam alcançar melhores propriedades em temperaturas mais elevadas, sendo assim, para este ensaio se trabalhou com os corpos de prova com fitas a esse tratamento.

Então, para monitorar os deslocamentos e/ou deformações em função da força aplicada e da temperatura, o CPS, e os CP₄T₂ e CP₆T₂, contendo fitas que também tiveram o mesmo tratamento térmico, foram submetidos a ensaios termomecânicos quase-estáticos, no modo tração, utilizando a máquina de ensaios eletrodinâmica Instron, modelo Electropuls E10000, equipada com uma célula de carga de 10 kN, que conta com uma câmera para o controle da temperatura do ensaio. Na Figura 24 mostra-se o equipamento e a montagem realizada para a realização dos ensaios.

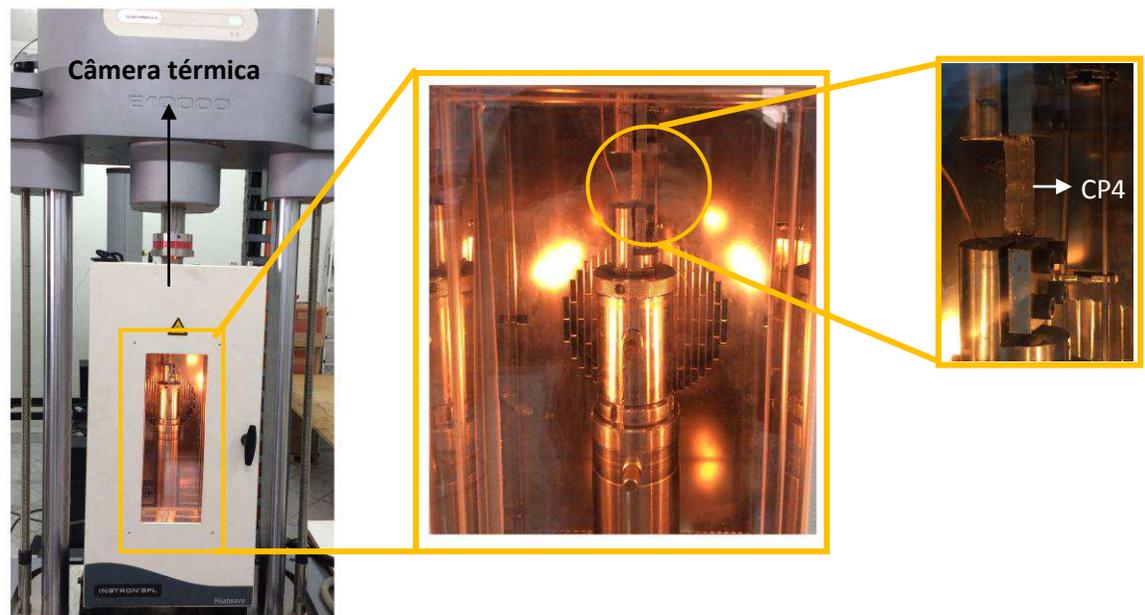


Figura 24-- Montagem do ensaio quase estático com controle de temperatura com destaque para dentro da câmera térmica da garra e do CP₄T₂ instalado (Autor).

Durante o ensaio, as amostras foram testadas em diferentes temperaturas (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C) em vários ciclos de carregamentos e descarregamento, com deformações variando em 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%, utilizando uma taxa de 5mm/min.

3.11 Funcionalidade do Compósito Ativo

Selecionou o, por nesse tratamento térmico as fitas apresentarem melhores propriedades em temperaturas mais elevadas e sua temperatura A_f , fase de maior rigidez, está bem acima da temperatura ambiente. Então, com o auxílio de uma câmara e um soprador térmico, o CP_6T_2 foi submetido a uma deformação pseudoplástica seguido de aumento da temperatura a fim de verificar a funcionalidade do compósito, ou seja, produzir uma mudança controlada de forma do compósito ativo silicone – NiTi por meio de uma mudança controlada de temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica (DSC)

Nesta etapa foram realizados ciclos térmicos no fio e nas fitas de NiTi submetidas aos diferentes tratamentos térmicos (450°C/20min e 530°C/3h), monitorando a variação do fluxo de calor em função da temperatura. A partir das curvas de DSC obtidas foi possível determinar as temperaturas de transformação de fase, R_s , R_f , A_s e A_f , assim como as temperaturas de pico da transformação, R_p e A_p , conforme apresentado na Figura 25.

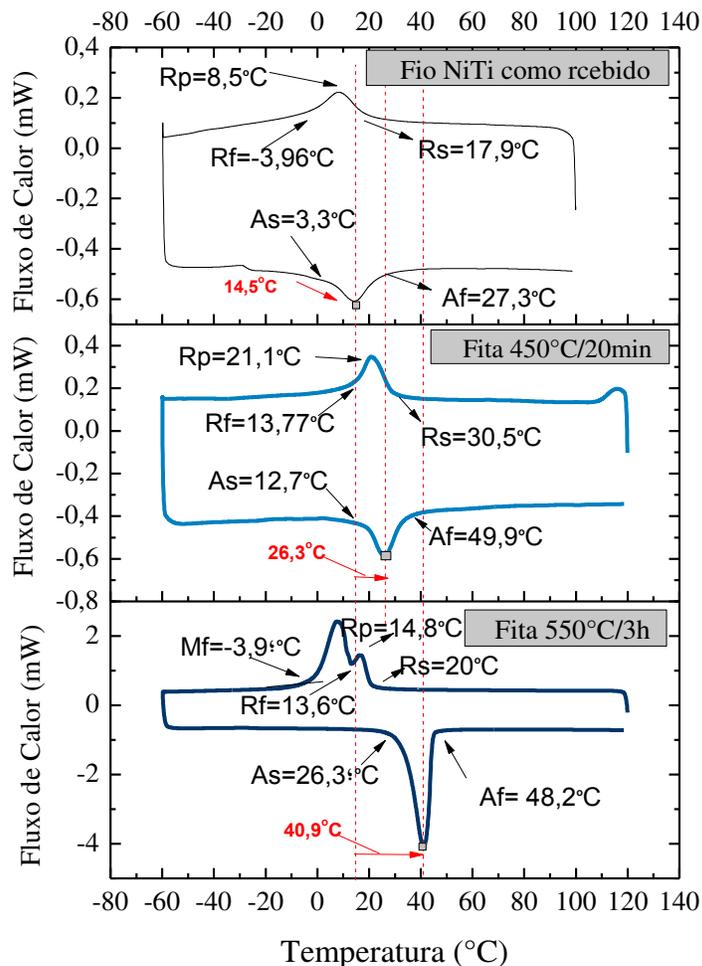


Figura 25- Caracterização em DSC do fio NiTi (Superelástico) e das fitas com tratamento térmico a 450°C/20min e 550°C/3h (Autor).

De acordo com as curvas apresentadas é possível notar que os picos de transformação de fase para as duas diferentes fitas se deslocam para faixas de temperaturas mais altas. Na fita NiTi com tratamento térmico a 450°C/20min, há um pequeno deslocamento dos picos, decorrente do tratamento aplicado. Tomando como referência o aquecimento, constata-se um aumento das temperaturas de transformação da ordem de 11,8°C destas fitas com relação ao fio NiTi. Já para a fita com tratamento térmico a 550°C/3h ocorre um maior deslocamento dos picos, da ordem de 26,4°C. Além disso, para essa fita em

particular é possível identificar o surgimento de mais um pico de transformação de fase no resfriamento, característico da fase martensita, o tratamento térmico realizado foi de longa duração (3h). À medida que a LMF NiTi é tratada termicamente em temperaturas mais elevadas, durante um longo período de tempo, as temperaturas da fase martensita (M_s e M_f) tendem a aumentar enquanto aquelas da fase R (R_s e R_f) tendem a diminuir, fazendo os picos de transformação associados a estas fases se aproximarem ou se sobrepor, devido a formação de precipitados ricos em Ni (MENARD, 2007)

Na Figura 26 é possível verificar a curva de DSC obtida para o silicone RVT615A, com a identificação da sua temperatura de transição vítrea (T_g), da ordem de -47°C . O gráfico mostra uma boa estabilidade térmica após a T_g .

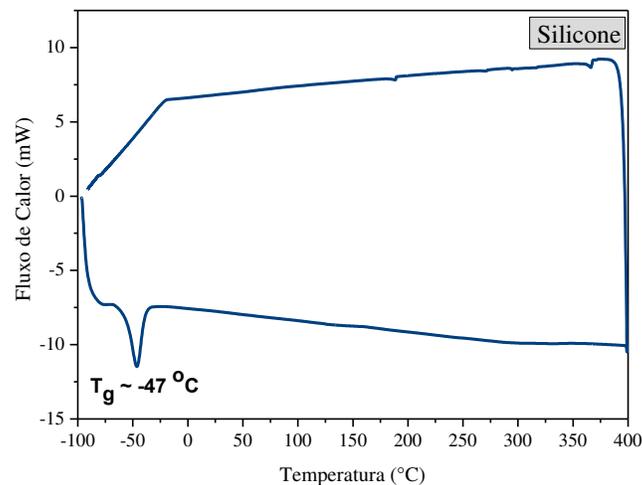


Figura 26- Caracterização térmica da matriz de silicone RVT615A em DSC (Autor).

4.2 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compósitos Ativos e dos Constituintes isolados (DMA)

Os resultados obtidos por DMA para os fios e as fitas tratados termicamente a 450°C/2h e 550°C/3h estão apresentados na Figura 27.

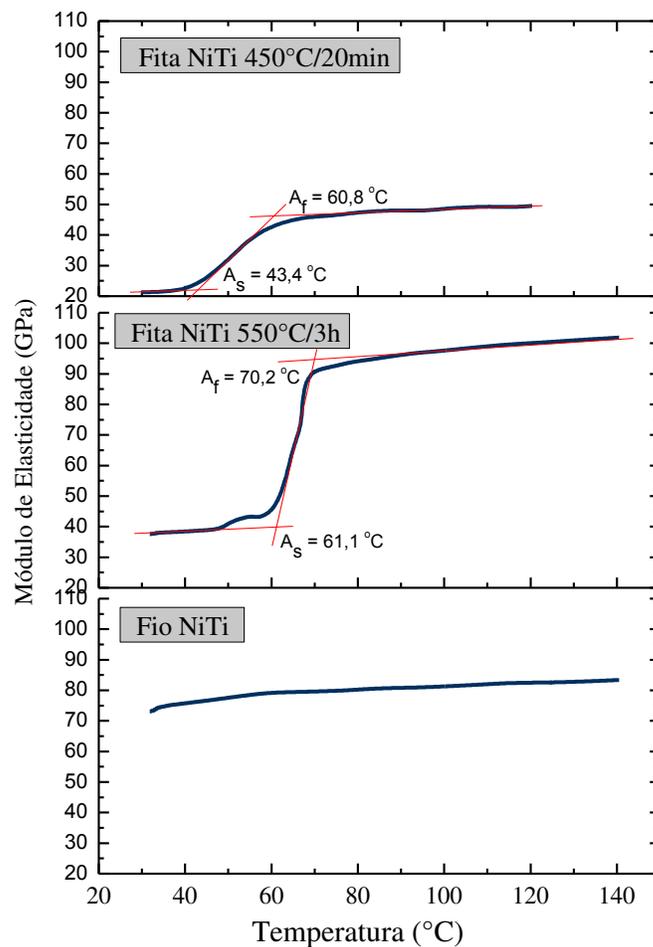
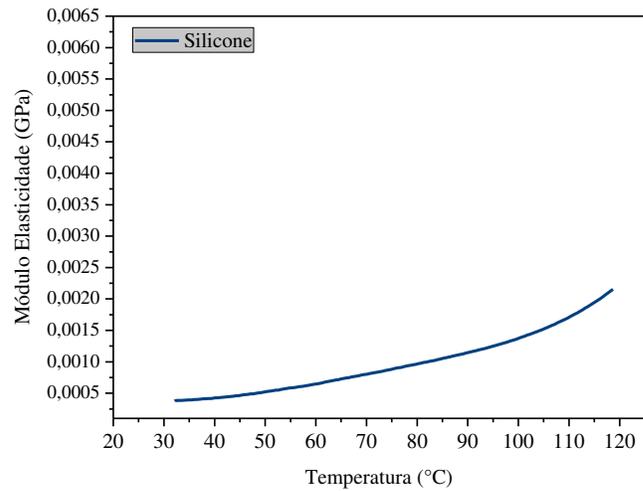


Figura 27-Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura durante o aquecimento do fio NiTi (superelástico) e das fitas de NiTi com tratamentos térmicos a 450°C/20min e 550°C/3h (Autor).

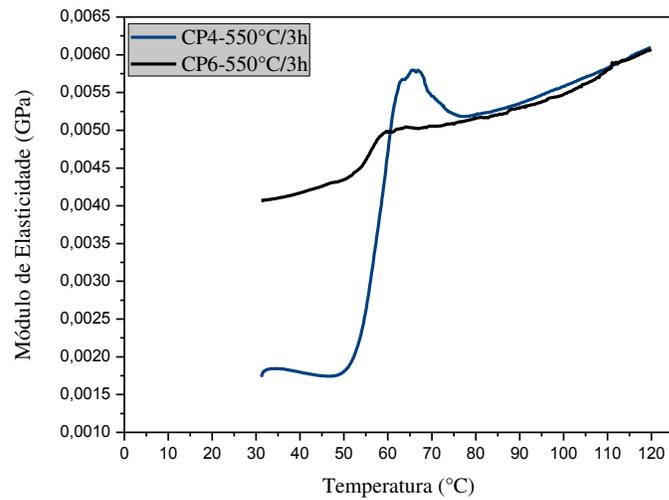
A partir das curvas obtidas, observa-se um importante aumento do módulo de elasticidade durante o aquecimento das fitas NiTi. Para a fita com tratamento de 450°C/20min o módulo passa de 21GPa a 30°C para 49GPa a 120°C. Já para a fita submetida ao tratamento de 550°C/3h o aumento do módulo é maior, de 37GPa a 30°C para 95GPa a 120°C. Para o fio, nota-se, ainda no início do ensaio, um elevado valor do módulo de elasticidade, devido ao fio já se encontrar no estado austenítico, não havendo um aumento significativo do módulo de elasticidade e o não aparecimento da curva em S esperada para esse teste. Em uma comparação entre o fio original e as fitas laminadas a frio e tratadas termicamente, é importante notar que as fitas com tratamento de 550°C/3h apresentaram maior módulo de elasticidade após a transformação de fase, em altas temperaturas. Sendo assim, trabalhar com essas fitas é mais propício quando se deseja alcançar melhores propriedades em temperaturas mais elevadas.

É possível também constatar, a partir da Figura 27 em comparação com a Figura 25, da seção 5.1, que as temperaturas da transformação direta (aquecimento, A_s e A_f) medidas em DMA são superiores, em aproximadamente 20°C, às obtidas por DSC. Essa diferença ocorre devido a uma inércia de transferência de calor no DMA quando se trabalha com materiais metálicos, levando a uma diferença entre a leitura do termopar do equipamento e a real temperatura da amostra em análise. Esse comportamento foi estudado por Vilar (2010).

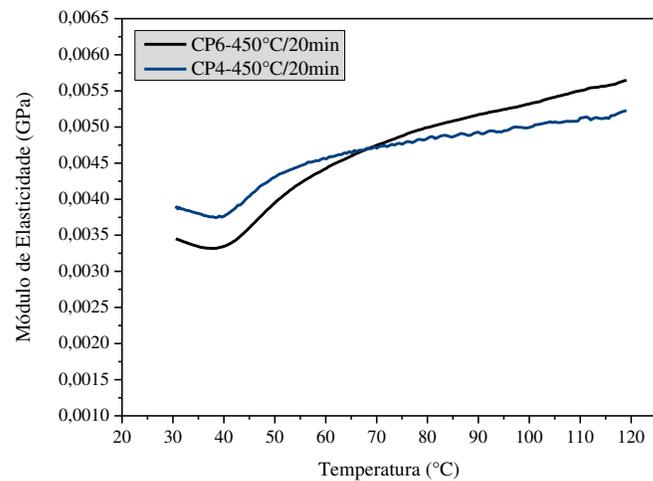
Na Figura 28 podemos ver a influência da incorporação de diferentes quantidades de fitas da LMF NiTi no módulo de elasticidade dos sistemas ativos.



(a)



(b)



(c)

Figura 28-Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura durante o aquecimento para os corpos de prova de (a) Silicone (b) dos CP4 e CP6 com fitas de tratamento a 550°C/3h e (c) a 450°C/20min (Autor).

Conforme mencionado na seção 4.6, as frações volumétricas das fitas LMF NiTi foram de apenas 1,83% e 2,75%. Verifica-se, como esperado, que o módulo de elasticidade do silicone é afetado pela introdução dessa fração volumétrica de fitas de LMF. Para as fitas com tratamento térmico de 550°C/3h (Figura 29(b)), na temperatura de 30°C, a introdução de 4 fitas NiTi (1,83%) quadruplica o módulo de elasticidade do sistema ativo silicone-NiTi, enquanto que para 6 fitas (2,75%) o valor do módulo nessa temperatura sofre um aumento de quase 10 vezes. Para o tratamento térmico de 450°C/20min (Figura 29(c)), praticamente não se observou influência da quantidade de fitas NiTi, de modo que na temperatura de 30°C o aumento de módulo foi de aproximadamente 8 vezes, possivelmente porque para esse tratamento o ensaio inicia-se praticamente na fase austenítica. Já no tratamento de 550°C/3h houve um aumento significativo da A_f , permitindo uma maior variação do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura e da fração volumétrica.

Durante o aquecimento dos compósitos silicone/NiTi, observa-se na Figura 28 um crescimento gradativo do módulo de elasticidade já a partir de aproximadamente 40°C, como resultado da mudança de fase martensita-austenita das fitas, para ambos os tratamentos térmicos. O aumento do módulo de elasticidade com a temperatura indica um acréscimo na rigidez do material, resultando em uma menor dissipação de energia pela estrutura correspondente a altas temperaturas. Ao final do aquecimento, a uma temperatura de 120°C, as fitas NiTi na fase austenítica se encontram mais rígidas (Figura 28) contribuindo para o aumento no módulo de elasticidade, ou seja, levando a um melhoramento das propriedades mecânicas de todo o compósito ativo. Na temperatura de 120°C os sistemas silicone/NiTi tem módulos de elasticidade aumentados, respectivamente, de 2,5 e 3 vezes, para os tratamentos de 450°C/20min e 550°C/3h, independentemente da quantidade de fitas e com relação ao silicone puro. Estes aumentos são inferiores aqueles observados na temperatura de 30°C, pois o silicone puro também aumenta de rigidez durante o aquecimento.

Na Figura 29 é possível observar a variação de $\tan \delta$ (amortecimento) em função da temperatura dos CP4 e CP6 em comparação com a matriz de silicone.

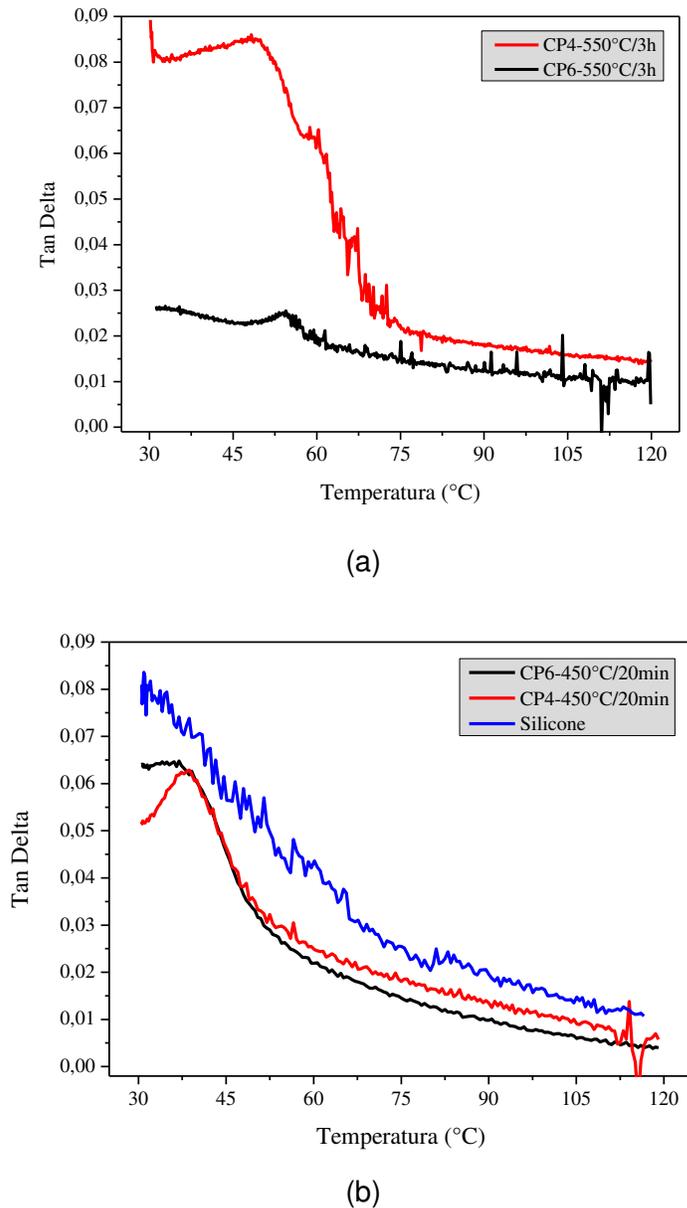


Figura 29-Variação de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o silicone e os (a) compósitos CP4 e CP6 com fitas NiTi submetida aos tratamentos a 550°C/3h e (b) CP4 e CP6 com fitas tratadas a 450°C/20min (Autor).

Como esperado, constata-se que o comportamento é inverso aquele observado para o módulo de elasticidade (Figura 28). Percebe-se que o silicone inicia com maiores valores de $\text{Tan}\delta$ devido sua mais alta ductilidade na temperatura de 30°C. No geral, nessa temperatura, os valores de amortecimento situam-se entre 0,06 e 0,08. Verifica-se também que os valores de $\text{Tan}\delta$, tanto para o CP4 quanto para o CP6 (450°C/20min), diminuem juntos e que quanto maior a fração volumétrica de fitas, maior a perda no fator de amortecimento, conseqüentemente, mais rígido o sistema silicone/NiTi. No final, na temperatura de 120°C, todos os CP's tendem para um mesmo valor de amortecimento, situado em torno de 0,01.

4.3 Teste de *Pull out*

Foi possível, através dos ensaios de arrancamento dos fios e fitas de NiTi (tratamento a 550°C/3h) na matriz, obter curvas Força-Deslocamento conforme apresenta Figura 30.

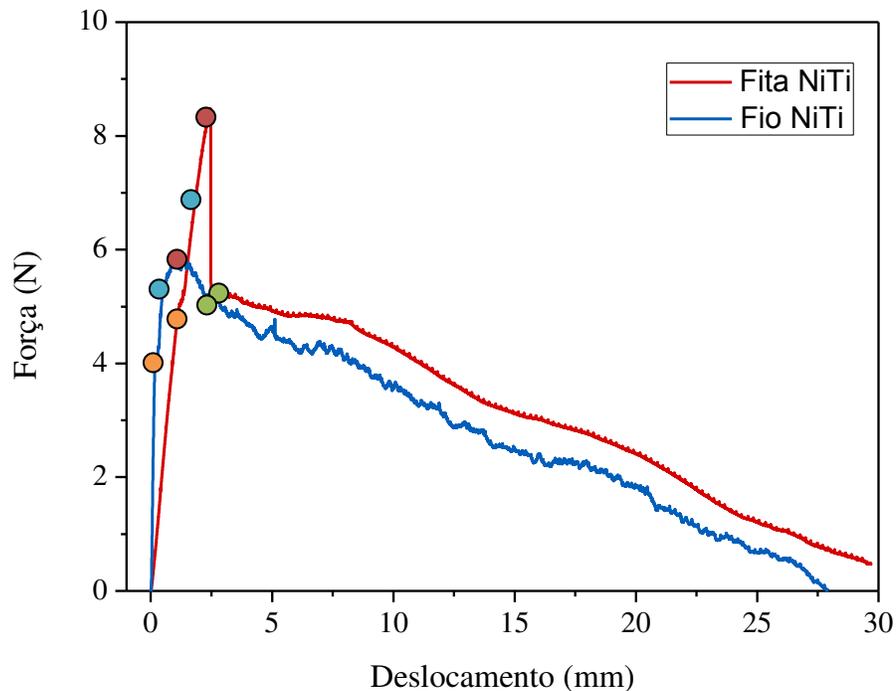


Figura 30-Curva Força- Deslocamento do teste de pull-out realizado em Fitas e Fios de NiTi a temperatura ambiente. (●) Início do descolamento. (●) Descolamento parcial. (●) Descolamento completo. (●) Arrancamento da fibra.

De acordo com a Figura 30, podemos observar, por meio dos valores de forças, que a fita possui mais resistência ao arrancamento, cerca de 30% a mais que o fio. A fita alcançou uma força máxima de aproximadamente 8,43N, enquanto o fio obteve uma força máxima por volta de 5,73N. Esse fato pode ser explicado pelo formato da fita. A geometria retangular da fita permite uma maior superfície de contato da liga com a matriz polimérica, no entanto, suas seções transversais podem agir como uma “lâmina” durante o arrancamento, facilitando o descolamento da fita na matriz, já o fio, por possuir uma geometria circular, esse

descolamento não seria facilitado. Ainda assim, por ter uma região mais rugosa, uma vez que a mesma passou pelo processo de laminação, a fita gera mais atrito que o fio durante o arrancamento na matriz.

Durante o ensaio de *pull-out* as ligas passam pelo processo de descolamento e arrancamento da matriz, os valores obtidos durante essas etapas estão apresentados na Tabela 4. É no processo de descolamento que a fita apresenta mais significância de adesão na matriz em relação ao fio, já que é necessária menos força para descolar o fio da matriz, fazendo com que o fio inicie sua etapa de descolamento antes que a fita. Após o processo de descolamento, inicia-se o processo de arrancamento da liga na matriz, como pode ser observado, a fita e o fio iniciam essa fase bem próxima, porém o atrito gerado pela fita a faz resistir mais ao arrancamento e permaneça sendo necessária mais força para arrancá-la da matriz, em comparação ao fio. Portanto, pode-se dizer que a fita apresenta melhores resultados de adesão entre liga e matriz do que os fios, ou seja, a fita possibilita uma melhor interface com a matriz.

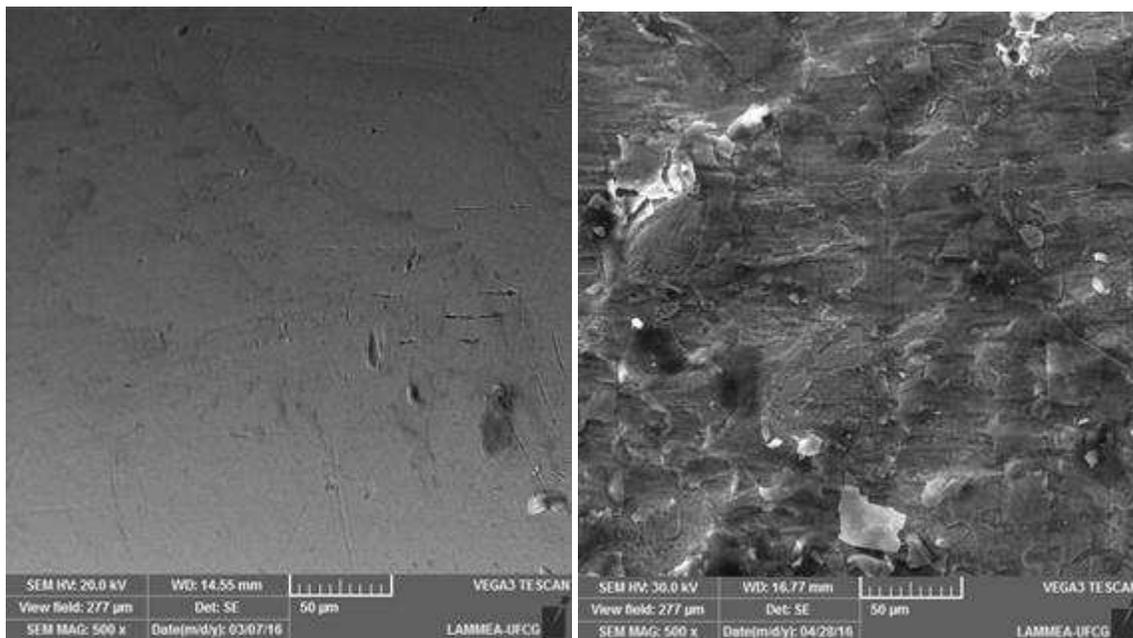
Tabela 4- Valores de força e deformação obtidos durante as fases ocorrentes no ensaio de *pull-out*

	Início do Descolamento 		Descolamento Parcial 		Descolamento Completo 		Arrancamento da Liga 	
	Força (N)	Desloc. (mm)	Força (N)	Desloc. (mm)	Força (N)	Desloc. (mm)	Força (N)	Desloc. (mm)
Fita	5,10	1,30	7,2	1,88	8,43	2,46	5,20	2,62
Fio	3,98	0,076	5,2	0,56	5,73	1,55	5,0	2,54

(Autor)

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies dos fios NiTi, juntamente com a fita laminada e tratada termicamente a 550°C por 3h foram analisadas em MEV com aumentos de 500x. Já a amostra do compósito ativo CP₄T₂ foi avaliada qualitativamente com aumentos de 15x, 17x e 150x. As imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 31 e 32.



(a)

(b)

Figura 31-Imagens de superfícies obtidas em MEV. (a) Fio NiTi. (b) Fita NiTi após laminação e tratamento térmico a 550°C por 3h. Ambos com aumento de 500x (Autor).

Na Figura 31 é perceptível a diferença de rugosidade superficial entre o fio (Figura 31a) e a fita (Figura 31b) NiTi laminada e tratada termicamente. Qualitativamente, constata-se que o processo de laminação causa maior rugosidade na fita em comparação com o fio devido aos esforços mecânicos resultantes da interação entre os rolos de laminação e o material.

Nas imagens do CP₄T₂ apresentadas na Figura 32 observa-se uma região de descolamento na parte lateral (espessura) de uma das fitas NiTi, provavelmente originada durante a operação de corte. No entanto, a adesão da

área superficial no sentido da largura da fita NiTi na matriz é mais importante, sugerindo uma boa qualidade da interface entre fita e matriz, gerada pela alteração da rugosidade superficial e da geometria na forma de fitas embebidas no silicone.

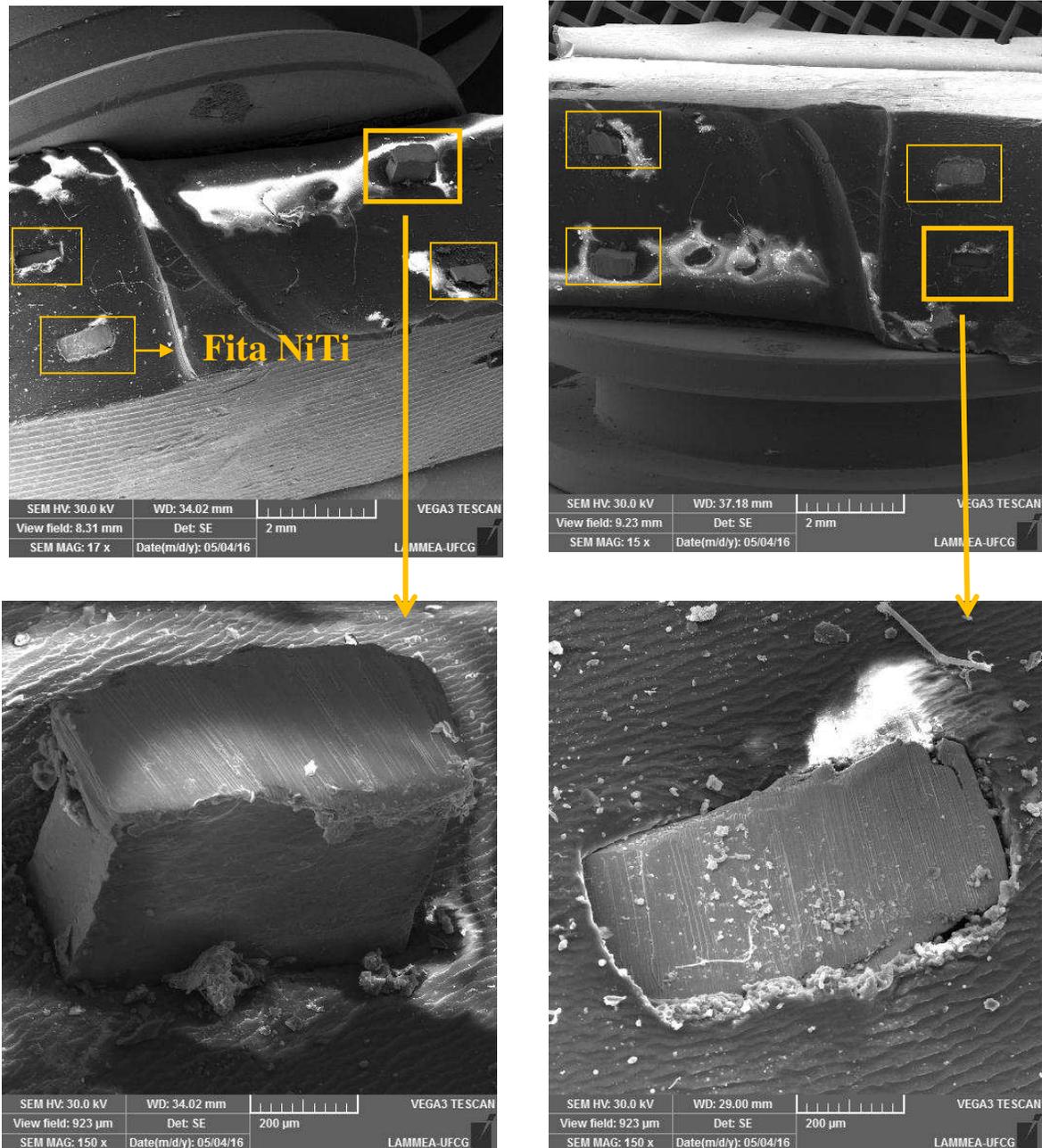


Figura 32-- Imagens da seção transversal dos sistemas silicone-NiTi (CP4) obtidas em MEV com aumento de 150x (Autor).

4.5 Testes Termomecânicos Quase-Estáticos

Na Figura 33 verifica-se o comportamento da força imposta em função do deslocamento durante o ensaio de tração em regime quase estático para o silicone puro.

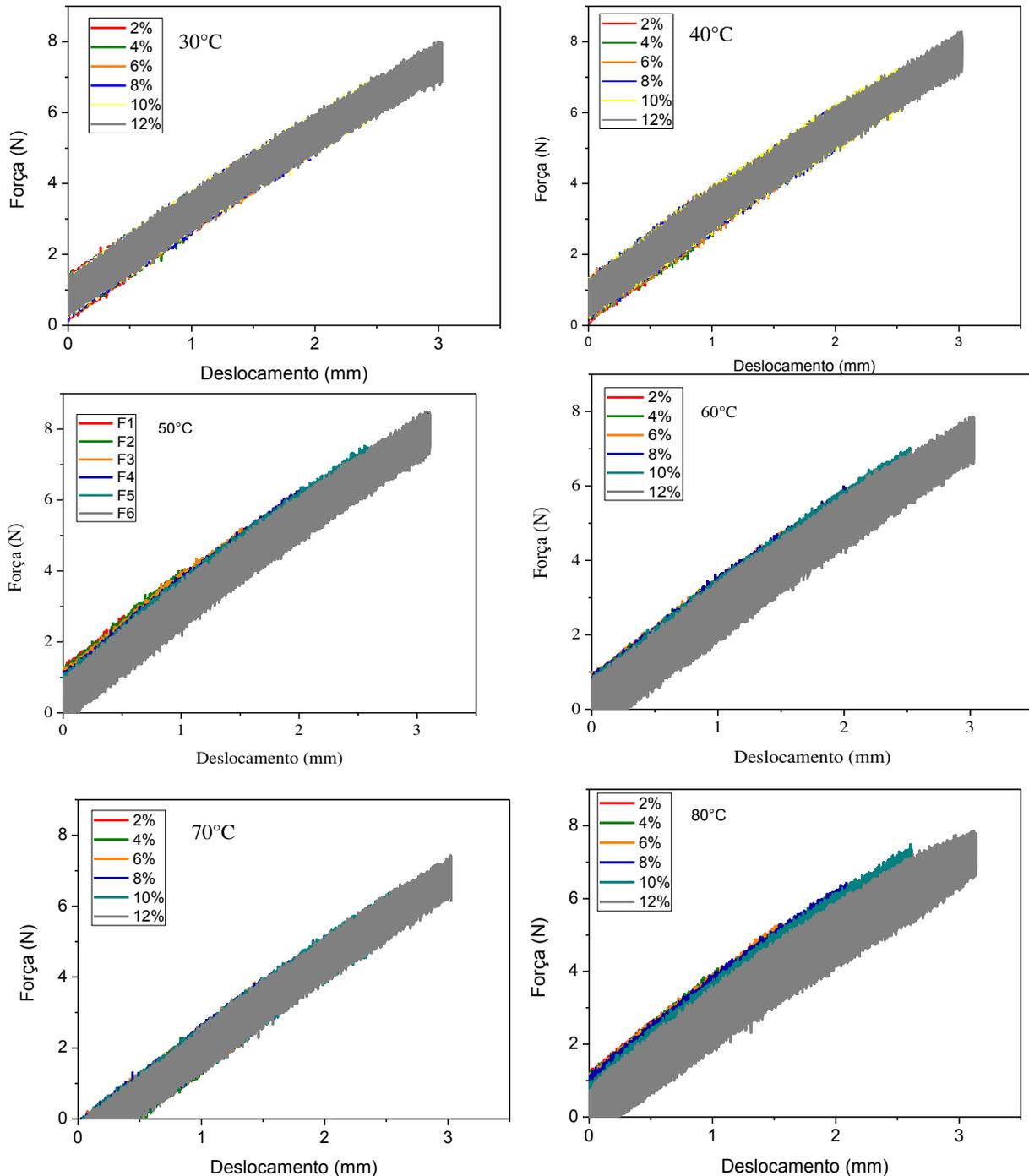


Figura 33- Curvas força-deslocamento do silicone com variação de temperaturas para diferentes deformações (Autor).

De acordo com as curvas apresentadas nota-se que os níveis de deformação não estão bem separados para o silicone. Isso ocorre devido ao fato de as forças envolvidas na deformação do silicone puro serem baixas, inferiores a 10 N, muito próxima ao limite da resolução da célula de carga (1 kN). Mesmo com esse comportamento “ruidoso”, verifica-se que a força para atingir a deformação máxima de 12 % variou muito pouco com a temperatura na faixa estudada (30°C a 80°C), situando-se em torno de 8 N.

No entanto, foi possível observar que a adição das fitas de LMF NiTi na matriz modificou sensivelmente o comportamento termomecânico do silicone, aumentando os níveis de força em mais de cinco vezes, e resultando na acumulação de deformação plástica ao final de cada ciclo de carregamento e descarregamento, quando se ultrapassa 2 % de deformação.

Nas Figuras 34 e 35, verifica-se o comportamento da força imposta em função do deslocamento para o CP₄T₂ e CP₆T₂, respectivamente. Tanto para o CP₄T₂, quanto para o CP₆T₂ observa-se um decréscimo nos níveis de força com o aumento da temperatura. Esse comportamento já era esperado, tendo em vista que tanto o silicone quanto as fitas de LMF Ni-Ti dentro da matriz ganham rigidez. Nesse caso, o aumento de rigidez proporcionado pela transformação de fase martensita-austenita (que ocorre a aproximadamente 40°C de acordo com o ensaio de DMA) das fitas, passando para a fase de maior rigidez, dificultando os níveis de deformação.

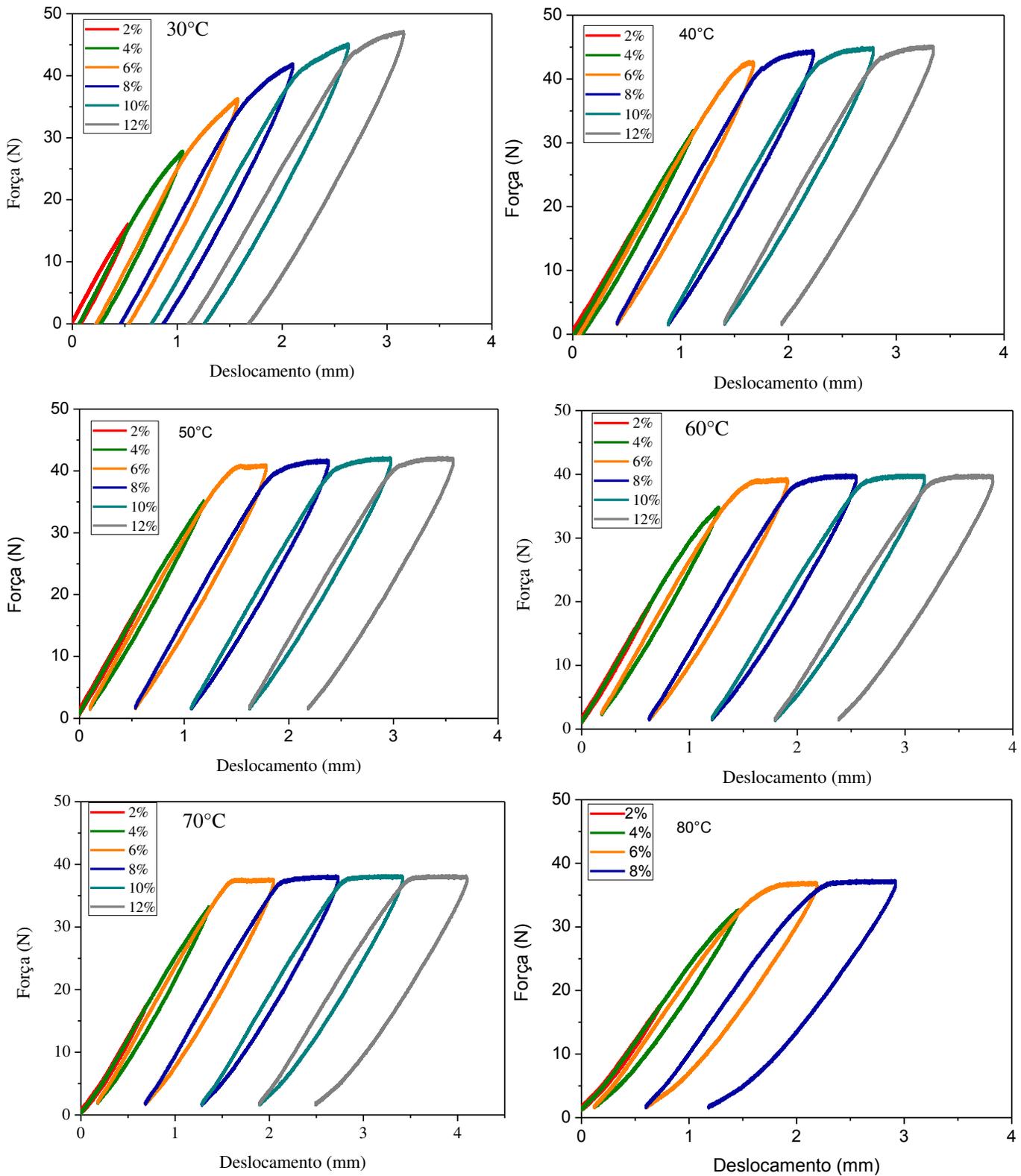


Figura 34- Curvas força-deslocamento do CP4 com variação de temperaturas para diferentes deformações (Autor).

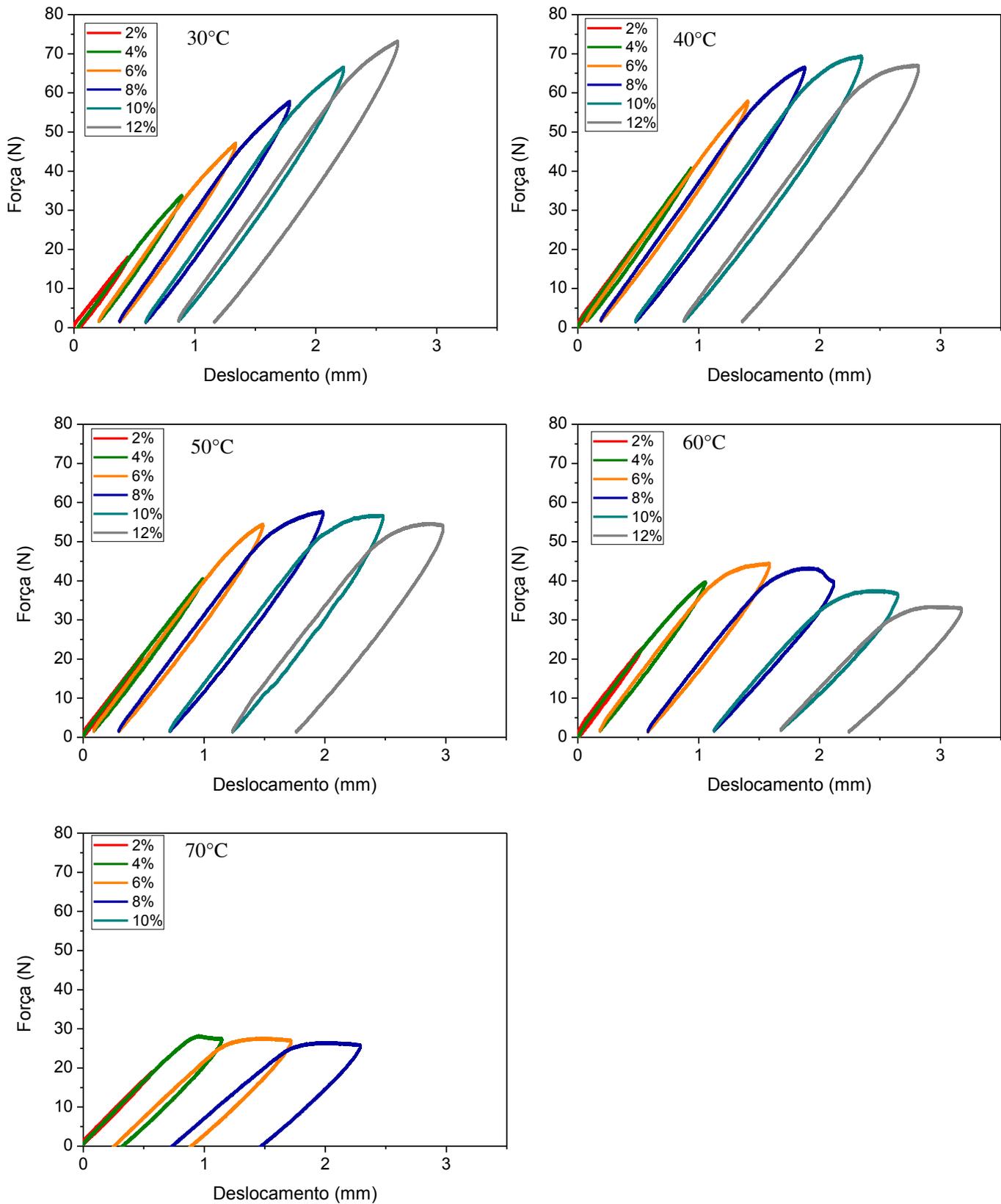


Figura 35- Curvas força-deslocamento do CP6 com variação de temperaturas para diferentes deformações (Autor).

Para o CP₄T₂ (Figura 34), a partir de 40°C, observa-se praticamente uma similaridade entre os níveis de força para as diferentes deformações. Porém, em 80°C, o aumento da rigidez do sistema impede o alcance de deformações superiores a 8%, havendo o rompimento do material. Já para o CP₆T₂ (Figura 35), a partir de 40°C, além do aumento da temperatura, os níveis de força também diminuem conforme o aumento da deformação, alcançando em 70°C uma rigidez elevada, fazendo com que o mesmo se rompa com deformação inferior a 10%. Nesse sentido, vale ressaltar que a quantidade de fitas embebidas na matriz tem forte influencia nos níveis de força. O CP₆T₂, por possuir uma maior quantidade de fitas embebidas na matriz (6 fitas) origina maiores níveis de força para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C. Para temperaturas acima de 60°C, aparentemente a resistência mecânica do silicone tende a diminuir até chegar a ruptura. Já o CP4 possui valores de força inferiores ao CP6 nas temperaturas abaixo de 60°C, enquanto que acima de 60°C, apresenta valores maiores.

É possível observar ainda que tanto o CP4 quanto o CP6 apresentaram uma boa capacidade recuperação de deformação com níveis de força consideráveis em praticamente todas as temperaturas estudadas, alcançando deformações de até 12%.

4.6 Funcionalidade do compósito ativo

Ressalta-se que com esses compósitos, é possível conferir funcionalidade ao silicone embebendo uma pequena fração volumétrica de fitas de LMF NiTi. Assim, torna-se possível produzir uma mudança controlada de forma do sistema silicone – NiTi por meio de uma mudança controlada de temperatura. Na Figura 36, com auxílio de uma câmera térmica e um soprador térmico, pôde-se obter uma sequência de imagens com medição de temperatura, revelando esse comportamento funcional para o CP₆T₂, indicando a criação de uma espécie de “pele artificial” sensível ao calor. Ressalva-se que esse comportamento mostrado na Figura 36 de recuperação de forma do sistema silicone/NiTi após imposição de uma deformação pseudoplástica seguida de aquecimento subsequente, pode

também ser obtido por passagem de corrente elétrica nas fitas NiTi, provocando o aumento de temperatura por efeito Joule.

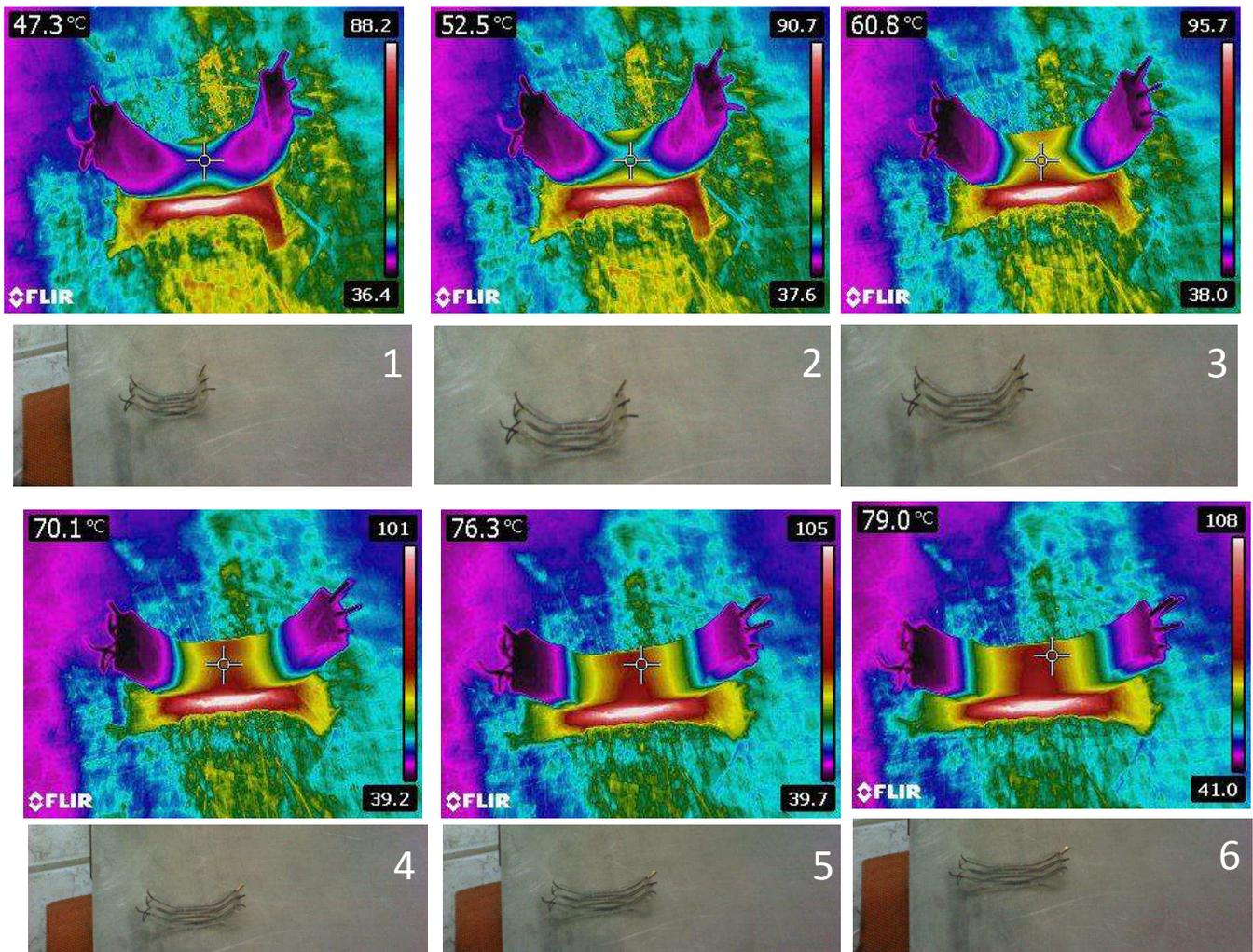


Figura 36- Ativação do composto ativo Silicone-NiTi (CP6, 550°C/3h) com estímulo de temperatura, utilizando um soprador térmico (Autor).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, a fabricação de compósitos ativos por meio da incorporação de fitas NiTi, tratadas termicamente a 450°C/20min e 550°C/3h, em uma matriz de silicone, foi relatada e discutida. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que as características de rigidez (módulo de elasticidade) dos sistemas ativos com matriz de silicone, durante o aquecimento até uma temperatura máxima limitada, podem ser melhoradas mesmo para uma pequena fração volumétrica de fitas inseridas, de 1,83%. Quando 2,75% de fração volumétrica de fitas NiTi são incorporados a matriz de silicone observa-se um efeito mais reduzido da capacidade de amortecimento ($Tan \delta$), devido a maior rigidez do compósito ativo gerado pelo número de fitas.

Notou-se ainda que os compósitos ativos apresentaram uma boa capacidade de recuperação de deformação com níveis de força consideráveis em praticamente todas as temperaturas estudadas (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C) alcançando deformações de até 12%.

Vale ressaltar que, os compósitos silicone-NiTi apresentaram uma boa adesão entre as fitas e a matriz, devido à maior rugosidade e maior área superficial da fita, promovida durante o processo de laminação. Essa adesão possibilitou um bom nível de funcionalidade ao sistema ativo desenvolvido.

Finalmente, este estudo permitiu verificar que os compósitos ativos obtidos utilizando matriz flexível em silicone, representam uma opção de desenvolvimento de material para aplicação em projetos aeronáuticos ou biomédicos, podendo ser aplicados como atuadores térmico ou elétrico (efeito Joule) para controles de rigidez, de amortecimento e conseqüentemente de vibração, além de controle de forma, dentre outras aplicações específicas que podem requerer o potencial ativo que estas estruturas podem fornecer.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões obtidos nesse trabalho, é possível sugerir as seguintes contribuições para trabalhos futuros:

Realizar um estudo com base na adesão fita/matriz, verificando técnicas de otimização da interface, como tratamentos superficiais ou utilização de um promotor de adesão, a fim de garantir melhores propriedades ao compósito.

A mesma metodologia pode ser utilizada para testar corpos de prova com quantidades menores de fitas, porém variado as dimensões da fita, verificando a influência dessa variação nas propriedades com do compósito.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM **F2004-05**: Standard test method for transformation temperature of Nickel-Titanium alloys by thermal analysis. 2005

BEAUCHAMP, C.H., NADOLINK, R. H., DICKINSON, S.C., DEAN, L. M. **Shape memory alloy adjustable camber (SMAAC) control surfaces**, in: Proceedings of the First European Conference on Smart Structures and Material, Glasgow. p 189-192, 1992.

BEZERRA, D. C. **Revestimento de isoladores elétricos utilizando Borracha de silicone/albumina trihidratada/nanosílica**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande.

BLANCHARD, A.F., PARKINSON, D. Breakage of carbon-rubber networks by applied stress. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, p. 799-812, 1952.

BODAGHI, M., SHAKERI, M., AGHDAM, M.M. Thermo-mechanical behavior of shape adaptive composite plates with surface-bonded shape memory alloy ribbons. **Composite Structures**, v. 119, p. 115-133, 2015.

BONCI, A., CARLUCCIO, G., CASTELLANO, M. G., CROCI, G., INFANTI, S., VISKOVIC, A. **Use of Shock Transmission Units and seismic Protection of Monuments**. University of Roma La Sapienza, 2001.

BUECHE, F. Mullins Effect and Rubber-Filler Interaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p. 271-281, 1961.

CHEN, P. E., LEWIS, T.B., Stress analysis of ribbon reinforced composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 10, n 1, p. 43-47, 1970.

CLÉMENT, F., BOKOBZA, L., MONNERIE, L. On the Mullins effect in silica- filled polydimethylsiloxane networks. **Rubber Chemistry Technology**, v. 74, p. 846-870, 2001.

COLAS, A. DOW CORNING. **Silicones in Pharmaceutical Applications**. Bélgica, 1997.

DIANI, J., FAYOLLE, B., GILORMINI, P. A review on the Mullins effect. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 601-612, 2009.

DIAS, R. F. **Efeito da deformação cíclica nas propriedades mecânicas de uma liga níquel-titânio superelástica**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DUERIG, T. W., PELTON A. R. Ti-Ni Shape Memory alloys. *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*. **Advanced Materials**, p. 1035-1048, 1994.

DUERIG, T. W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C. M. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. Butterworth- Heinemann Ltd, 499p, 1990.

FAVIER, D., LIU, Y., ORGEAS, L., SANDEL, A., DEBOVE, L., COMTE-GAZ, P. Influence of thermomechanical processing on the superelastic properties of a Ni-rich nitinol shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 429, p. 130–136, 2006.

FERNANDES, F. G. **Construção e caracterização de mola helicoidal com memória de forma aplicada em um atuador linear termoativado**. 2014. TCC Trabalho de conclusão de curso. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas com memória de forma**. Departamento de ciência dos Materiais-CENIMAT, 2006.

GARCIA, M. H. F., FARIAS, S. B., FERREIRA, B. G. Determinação Quantitativa da Concentração de Silicone em Antiespumantes por Espectroscopia FT-IR / ATR e Calibração Multivariada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 322-325, 2004.

GILEWSKI, W., SABOUNI-ZAWADZKA, A. A. On possible applications of smart structures controlled by self-stress. **Archives of civil and mechanical engineering**, v. 5, p. 469-478, 2015.

GRASSI, E. N. D. **Comportamento Termomecânico de Minimolas Superelásticas de NiTi: Influência de Tratamentos Térmicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande.

HANSON, D. E., HAWLEY, M., HOULTON, R., CHITANVIS, K., RAE, P., ORLER E.B., WROBLESKI, D. A. Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect. **Polymer**, v. 46, p. 1989-1995, 2005.

HOUWINK, R. Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber. **Rubber Chemistry Technology**, v. 29, p. 888-893, 1956.

HSUEH, C. H. Interfacial Debonding and Fiber Pull-out Stresses of Fiber-reinforced Composites. **Materials Science and Engineering**, A 123, p. 1-11, 1990.

HUBLER, M., NISSELE, S., GURKA, M., WASSENAAR, J. Active vortex generator deployed on demand by size independent actuation of shape memory alloy wires integrated in fiber reinforced polymers. **Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies**, v. 9801, 2016.

HUMBEECK, J. V. Non-medical applications of shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 273, p.134-148, 1999.

JIANG, B., BATRA, R. C. Micromechanical Modeling of a Composite Containing Piezoelectric and Shape Memory Alloy Inclusions. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 12. p. 165, 2001.

KELLY, A., TYSON, W.R. High Strength Materials. Nova York, Wiley, 1965.

KRAUS, G., CHILDERS, C.W., ROLLMAN, K.W. Stress softening in carbon black reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects. **Journal Applied Polymer Science**, v. 10, p. 229-240, 1966.

KRISHNAN, R.V., DELAEY, L., WARLIMONT, H. Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations, Part. 1 Structural and microstructural changes. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 1521-1535, 1974.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys– Modeling and Engineering Application**. Springer, Texas-USA, 2008.

LAI, S.K., BATRA, A., COHEN, C. Characterization of polydimethylsiloxane elastomer degradation via cross-linker hydrolysis. **Polymer**, v. 46, p. 420–421, 2005.

LAU, K., ZHOU, L., TAO, X. Control of natural frequencies of a clamped–clamped composite beam with embedded shape memory alloy wires. **Composite Structures**, v. 58, p.39-47, 2002.

LESTER, B. T., BAXEVANIS, T., CHEMISKY, Y., LAGOUDAS, D. C. Review and Perspectives: Shape Memory Alloy Composite Systems, **Archive ouverte HAL**, p. 60, 2015.

LI, J., ZU, L., ZHONG, G., HE, M., YIN, H., TAN, Y. Stiffness characteristics of soft finger with embedded SMA fibers, **Composite Structures**, v. 160, p. 758-764, 2016.

MAJEWSKI, T. Synchronous Elimination of Vibration in the Plane, Part 1: Analysis of Occurrence of Synchronous Movements. **Journal of Sound and Vibration**, v. 232, n. 3, p. 553-570, 1999.

MATWEB. Disponível em: <<http://www.matweb.com/index.aspx>>. Acesso em: 15 Nov. 2015.

MENARD, K P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. 2. ed. CRC Press, Boca Raton, 2007.

MO, Y. L., KAIRY, OTERO, K., SONG, G. **Desenvolvimento and Testing of a Proof-of-Concept Smart Concrete Structure**. 2004. Department of Civil Engineering and Department of Mechanical Engineering, University of Houston, Texas.

MONTEIRO, S. N., ALMEIDA, J. R. M. Ensaio de *Pullout* em Fibras Lignocelulósicas – Uma Metodologia de Análise. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 189–196, 2006.

MULLINS, L. Effect of stretching on the properties of rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 21, n. 2, p. 281-300, 1948.

MULLINS, L. Softening of rubber by deformation. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 42(1), p. 339-362, 1969.

MULLINS, L., TOBIN, N. Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 30(2), p. 555-571, 1957.

NASCIMENTO, R. L. E. **Produção e Caracterização de Compósitos Inteligentes**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

OLIVEIRA, S. DE A., SAVI, M. A. Os materiais inteligentes e suas aplicações. **RMB4°T**, p. 39-56, 2013.

ORTÍN, J., DELAEY, L. Hysteresis in shape-memory alloys. **International Journal of Non-Linear Mechanics**, v.37, p.1275-1281, 2002.

OSMAN, M.A., ATALLAH, A., MULLER, M., SUTER, U.W. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes. **Polymer**, v. 42, p. 6545–6556, 2001.

OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, 1998. ISBN 0 521 663849.

PAINE, J., ROGERS, C. Characterization of Interfacial Shear Strength between SMA Actuators and Host Composite Material in Adaptive Composite Material Systems. **Adaptive Structures and Material Systems**, v. 35, p. 63-70, 1993.

PEARCE, C.A. **Silicon chemistry and applications - Monographs for teachers**. Londres: The chemical society, 1972.

QUEIROGA S.L.M.: **Estudo de Uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma Visando Aplicações em Sistema de Proteção Contra Sobrecargas Elétricas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, Campina Grande.

RAMOS, C. A. X. **Materiais Compósitos inteligentes**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

REIS, T. Q. W. P. **Caracterização de ligas de Níquel-Titânio para ortodontia**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro.

REY, T., CHAGNON, G., LE CAM, J-B., FAVIER, D. Influence of the temperature on the mechanical behavior of filled and unfilled silicone rubbers. **Polymer Testing**, v. 32. p. 492–501, 2014.

REY, T. **Contribution to the elaboration, experimentation and modeling of architecture shape memory alloy Nickel-Titanium/silicone rubber composites**. Tese, Universidade de Grenoble. França, 2014.

ROGERS, C. A., LIANG, C. BAKER, D. K. **Dynamic control concepts using shape memory alloy reinforced plates**. Smart Materials, Structures and Mathematical Issues, Technomic Publishing Company, Inc., 1989.

SADIQ, H., WONG, M. B., AL-MAHAIDI, R., ZHAO, X. L. The effects of heat treatment on the recovery stresses of shape memory alloys. **Smart Materials and Structures**, v. 19, .n. 3, p. 1-7, 2010.

SANTIAGO, O. L., BOLIVAR, M. R. On a Dynamic Variable Structure Control Approach for the Active Control of Mechanical Vibrations. **Journal of Vibration and Control**, v. 12, n. 3, p. 217-231, 2006.

SANTOS, A. M. **Estudo de Compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SANTOS, R. B. **Controle Ativo de Vibrações em Estruturas Flexíveis Utilizando Desigualdades Matriciais Lineares (LMIs)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira.

SHAW, J. A. Simulations of localized thermo-mechanical behavior in a NiTi shape memory alloy. **International Journal of Platicity**, v.16, p.541-562, 2000.

SHAW, J. A., KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of Ni-Ti. **Journal of Mechanics and Physics of Solids**, v.43, n.8, p.1243-1281, 1995.

SHERIF, M. D., OSMAN, E. O. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading. **Materials & Design**, v. 111, p. 504–512, 2016.

SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. **Characteristic properties of Silicone Rubber Compounds**. Japão, 2016.

SILVA, K. C. A., **Caracterização de compósitos de matriz polimérica com ligas com memória de forma para aplicação em microatuadores**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife.

STRANDBERG, E. **Caracterización de aleaciones de titanio con bajo módulo elástico y memoria de forma para aplicaciones biomédicas**. Disertación, Universat Politècna de Catalunya, 2006.

TA INSTRUMENTS. DMA Q800, Catálogo de Equipamentos, 2010. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>>. Acesso em: 19 Nov. 2015.

VILAR, Z. T. **Uma análise crítica da utilização de um analisador dinâmico-mecânico (DMA) no estudo de ligas com memória de forma**. 2010. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

WANG, W. RODRIGUE, H. AHN, S-H. Deployable Soft Composite Structures. **Scientific Reports** 6, 20869, doi: 10.1038/srep20869, 2016.

WANG W., RODRIGUE H., KIM H-I., HAN M-W., AHN S-H., Soft composite hinge actuator and application to compliant robotic gripper. **Composites Part B**, v. 98, p.397-405, 2016.

WETTON, R. E. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems in **Developments in Polymer Characterization**, Editado por DAWKINS, J. V. Elsevier Applied Science, cap. 5, p 179-221, Londres, 1986.