

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MINIMOLAS SUPERELÁSTICAS DE
NiTi: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Estephanie Nobre Dantas Grassi

Campina Grande/PB
Agosto de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MINIMOLAS SUPERELÁSTICAS DE
NiTi: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Estephanie Nobre Dantas Grassi

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
como requisito parcial à obtenção do título
de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Orientador: Dr. Carlos José de Araújo
Agência Financiadora: CAPES/CNPq

Campina Grande
Agosto de 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G769c Grassi, Estephanie Nobre Dantas.
Comportamento termomecânico de minimolas superelásticas de NiTi :
influência de tratamentos térmicos / Estephanie Nobre Dantas Grassi. –
Campina Grande, 2014.
114 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Carlos José de Araújo".
Referências.

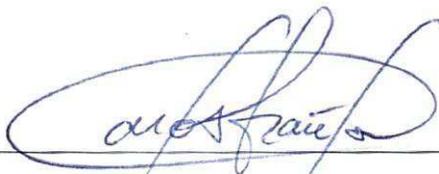
1. Ligas com Memória de Forma. 2. Minimolas. 3. Nitinol. 4.
Recozimento. 5. Planejamento Experimental. I. Araújo, Carlos José de.
II. Título.

CDU 621(043)

**COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MINIMOLAS SUPERELÁSTICAS DE
NiTi: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Estephanie Nobre Dantas Grassi

Dissertação aprovada em 01 de Agosto de 2014, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Carlos José de Araújo

Orientador

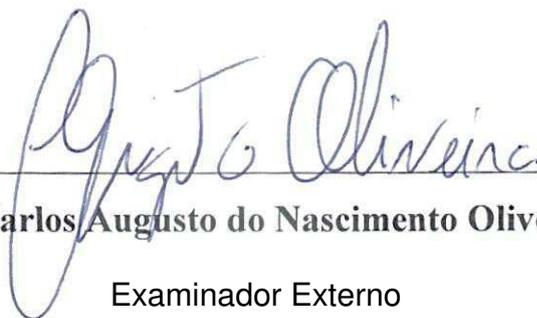
PPGEM/UAEM/CCT/UFCG



Dr. Walman Benício de Castro

Examinador Externo

UAEM/CCT/UFCG



Dr. Carlos Augusto do Nascimento Oliveira

Examinador Externo

UFPE

“Tudo é do Pai”.
Mas dedico esta minha conquista também
aos meus pais, à minha irmã e à Henrique.

AGRADECIMENTOS

Em reconhecimento de que nenhum mérito é obra solitária, venho agradecer:
À Deus, pelas bênçãos, oportunidades, e pelas pessoas certas que encontrei no caminho;

Aos meus pais dedicados Joseiza e Eugênio Pacelli, pelo muito que sempre fizeram e ainda fazem por mim.

À minha irmã Karolie por tanto me incentivar e aconselhar.

À Henrique Martinni, por todo apoio técnico trocado no aperfeiçoamento da profissão que compartilhamos, mas principalmente pelo amor e companheirismo.

À Francisco Fernando, Suelene Araújo e Daniella Cibelle pela prontidão com que me ajudaram, tirando dúvidas, realizando experimentos e quebrando galhos.

Aos colegas de mestrado, que ao final desta etapa posso chamar de amigos, por toda contribuição direta ou indireta.

Ao Professor Carlos José de Araújo pela excelente orientação, não apenas nos trabalhos acadêmicos mas também na vida profissional; e pela disponibilidade, mesmo quando o tempo esteve apertado.

Aos Professores Joao Baptista e Walman da UA de Engenharia Mecânica da UFCG, pela disponibilidade e ajuda.

Aos órgãos CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

“Quando Deus criou o mundo e os homens para nele viverem - um projeto que, de acordo com a ciência moderna, tomou muito tempo - eu poderia bem imaginar que Ele pensou com Ele mesmo assim: "Se eu fizer tudo previsível, esses seres humanos, os quais dotei com cérebros consideravelmente bons, não vão, sem dúvida, ter motivos para fazer nada, porque eles vão reconhecer que o futuro é totalmente determinado e não pode ser influenciado por nenhuma ação humana. Por outro lado, se eu fizer tudo imprevisível, eles vão gradualmente descobrir que não há base racional para nenhuma decisão e, como no primeiro caso, eles não terão motivos para fazer nada. Nenhum destes esquemas faria sentido. Eu devo, portanto, criar uma mistura dos dois. Que algumas coisas sejam previsíveis e outras imprevisíveis. Eles irão, assim, entre tantas outras coisas, ter a importante tarefa de descobrir quais são quais.”

(E. F. Schumacher)

Citado por Box, Hunter e Hunter (2005) em uma extração do livro Small is Beautiful: Economics as People Mattered, de E. F. Schumacher

COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MINIMOLAS SUPERELÁSTICAS DE NiTi: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

RESUMO

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são um importante grupo de materiais metálicos ativos que respondem a estímulos termomecânicos por meio dos fenômenos do Efeito Memória de Forma (EMF) e da Superelasticidade (SE). Ambos os efeitos permitem recuperar grandes níveis de deformações por meio de aquecimento, no primeiro caso, ou do descarregamento mecânico, no segundo. As LMF de NiTi são facilmente encontradas no mercado médico e odontológico em forma de ferramentas e acessórios para tratamentos específicos. Um destes elementos são minimolas helicoidais ortodônticas de NiTi, que alcançam deformações algumas centenas de vezes maiores que elementos unidimensionais de LMF, como fios. Por outro lado, é de amplo conhecimento que uma técnica adequada para manipular propriedades mecânicas de produtos metálicos acabados, além de variar-se a configuração geométrica, é a realização de tratamentos térmicos de recozimento. Principalmente após a realização de trabalho a frio, os recozimentos são capazes de recuperar parcial ou totalmente a mobilidade atômica no metal, o que, no caso das LMF, afeta diretamente o seu comportamento termomecânico. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é estudar a influência de tratamentos térmicos de recozimento sobre a resposta termomecânica de minimolas de LMF NiTi, originalmente superelásticas. Um planejamento fatorial foi usado para avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo de recozimento sobre algumas das principais propriedades termomecânicas das minimolas: constante de mola (rigidez), módulo de elasticidade transversal, capacidade de dissipação de energia, temperaturas de transformação, histere térmica e a entalpia de transformação. Foi demonstrado que tratamentos térmicos a temperaturas na faixa de 500 °C a 600 °C são capazes de converter as minimolas de LMF NiTi do estado superelástico para o estado de atuador, pelo aparecimento do efeito memória de forma.

Palavras-chave: Ligas com Memória de Forma, Minimolas, Nitinol, Recozimento, Planejamento Experimental.

THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF NiTi SUPERELASTIC MINI COIL SPRINGS: HEAT TREATMENTS INFLUENCE

ABSTRACT

Shape Memory Alloys (SMA) are an important group of metallic active materials that respond to thermomechanical stimuli through the Shape Memory Effect (SME) or the Superelasticity (SE) phenomena. Both these effects are capable of retrieving large amounts of strain by simple heating, in the former case, or simple mechanical unload, in the latest case. The SMA of the NiTi family composition exhibit superior properties when compared to other compositions, including biocompatibility, what brings this alloy to be widely used in medical and orthodontic fields in the form of tools and accessories to specific treatments. As an example, mini coil springs of NiTi SMA presenting superelasticity reach strain levels hundreds of times higher than one-dimensional elements, such as wires. However, a more suitable technique to manipulate mechanical properties of metallic finished products is the use of heat treatments like annealing. Mainly after experiencing cold working processes, annealing treatments are capable of partially or totally recover the atomic mobility, witch directly affects thermomechanical response of SMA. In this context, this dissertation work aims to study the influence of annealing heat treatments over thermomechanical behavior of SMA NiTi mini coil springs originally presenting the SE. A factorial design was used to evaluate the influence of temperature and time of annealing over some of the main thermomechanical springs' properties: spring constant (stiffness), shear modulus, energy dissipation capacity, phase transformation temperatures, thermal hysteresis and transformation enthalpy availability. It was demonstrated that heat treatments between 500°C and 600°C are capable of converting the superelastic state of the mini coil springs to an actuator state, as a result of the shape memory effect appearance.

Key-words: Shape Memory Alloys, Mini Coil Springs, Nitinol, Annealing, Factorial Design.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama comparativo da frequência e densidade de energia de atuação de vários materiais ativos.	25
Figura 2 – Sistemas cristalinos observados nas ligas com memória de forma.	27
Figura 3 – Microscopias óticas da fase martensítica de auto-acomodação em uma liga CuAlNi, mostrando sua estrutura maclada, em forma de agulha, em uma matriz austenítica.	28
Figura 4 – Representação esquemática das estruturas cristalinas da austenita e martensita: a) LMF em transformação de fase na ausência de tensão mecânica, formando martensita de auto-acomodação ou maclada; b) martensita maclada sob tensão mecânica em processo de orientação; c) estrutura martensítica completamente orientada após aplicação contínua de carga mecânica.	28
Figura 5 – Fases e comportamentos termomecânicos experimentados pelas LMF.	30
Figura 6 – Esquema do processo de orientação das maclas martensíticas (1→2) e demonstração do efeito memória de forma (2'→3→4).	31
Figura 7 – Curva esquemática do efeito memória de forma simples.	31
Figura 8 – Esquema de uma curva superelástica clássica em LMF, destacando as tensões críticas de transformação martensítica.	34
Figura 9 – Diagrama de equilíbrio da LMF binária NiTi. (a) diagrama completo; (b) detalhe do diagrama de equilíbrio, em porcentagem atômica de níquel.	36
Figura 10 – Esquema ilustrando o efeito da adição de Ni (%at) no comportamento de LMF binárias NiTi.	37
Figura 11 – Resultado esquemático típico de um ensaio DSC em uma LMF NiTi. As temperaturas de transformação de fase são determinadas pelas intersecções das tangentes aos picos.	38
Figura 12 – Exemplo de curva obtida em ensaio RET realizado em banho termoregulável com as temperaturas de transformação indicadas pelo método das tangentes.	39
Figura 13– Esquema de uma mola helicoidal carregada axialmente e diagrama de corpo livre sobre carregamento.	41
Figura 14 – Esquema da distribuição da tensão de cisalhamento na seção transversal do fio de uma mola de LMF superelástica sob carregamento axial.	43
Figura 15 – Efeito da curvatura de uma mola helicoidal sobre uma distribuição de tensão de cisalhamento na seção transversal. (a) Resultado de simulação mostrando a seção transversal de uma mola helicoidal submetida a uma força axial onde o efeito da curvatura foi considerado. (b) Resultado para o caso de uma barra, onde as tensões são radialmente simétricas.	43
Figura 16 – Efeito do enrijecimento causado pelos grandes níveis de deformação em molas helicoidais. (a) Curva clássica força-deslocamento de uma mola helicoidal. (b) Curva tensão-deformação de um fio de 1,8 mm de diâmetro submetido a tração.	45
Figura 17 – Microscopia eletrônica de transmissão em amostra de NiTi após recozimento a 500°C por 1h, com destaque para os precipitados de Ti ₃ Ni ₄	47
Figura 18 – Distribuição de áreas de aplicação de elementos de LMF no mercado global em 2011.	48

Figura 19 – Esquema do atuador linear de LMF estudado por COSTANZA et al (2010).....	51
Figura 20 – (a) Lagarta em um régua milimétrica, esquema do projeto do minirobô Omegabot e protótipo final do Omegabot. (b) Esquema do design da roda segmentada deformável com molas de LMF como atuadores; fabricação e testes da roda.	52
Figura 21 – Perspectiva para o desenvolvimento de miniatuadores de LMF, comparando o limite de desempenho atingido atualmente com o de um miniatuador de LMF idealizado.	54
Figura 22 – Exemplos de utilização comercial de válvulas TRV de NiTi.....	55
Figura 23 – Esquema da distribuição de F.	62
Figura 24 – Fotografia das minimolas superelásticas de LMF NiTi usadas no trabalho. (a) Proporção comparativa. (b) Dimensões principais.	63
Figura 25 – Configuração estrela com os tempos e temperaturas selecionados para realização dos tratamentos térmicos, mais o ponto T1 para fins de teste do modelo obtido.....	66
Figura 26 – Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) Q800 da TA Instruments utilizado como mini máquina de ensaios termomecânicos. (a) Visão geral do equipamento. (b) Minimola helicoidal de NiTi fixada na garra de tração para realização dos ensaios.	68
Figura 27 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.	69
Figura 28 – Exemplo de uma curva superelástica típica da minimola de NiTi mostrando a metodologia usada para calcular a rigidez (K) e a energia dissipada (ED).....	70
Figura 29 – Curvas de ensaio DSC para a minimola de LMF de NiTi tratada a diferentes temperaturas por 20 min.	71
Figura 30 – Curvas de ensaio DSC de um fio de LMF NiTi rica em Ni e tratada termicamente a várias temperaturas por 30 min.	73
Figura 31 – Comportamento térmico da minimola de NiTi superelástica. (a) Histerese térmica da minimola medida pela diferença entre as temperaturas de pico R_p (transformação direta) e A_p' (transformação reversa). (b) Entalpias de transformação de fase direta e reversa.	73
Figura 32 – Temperaturas de transformação de fase em função da temperatura de recozimento.	74
Figura 33 – Comportamento termomecânico da minimola de LMF NiTi superelástica usada na etapa 1 em função da temperature de recozimento.	76
Figura 34 – Valores absolutos da constante de mola no carregamento superelástico, K_c , em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento.....	77
Figura 35 – (a) Variação percentual do valor de K_c em relação a menor temperatura de ensaio (30°C). (b) Variação percentual de K_c em relação ao valor de K_c da amostra como recebida.	78
Figura 36 – Capacidade de dissipação de energia da minimola de NiTi superelástica em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento. (a) Valores absolutos.	79
Figura 37 – Capacidade de dissipação de energia da minimola de NiTi superelástica em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento. (a) Variação percentual de ED em relação a menor temperatura de ensaio (30°C). (b) Variação percentual de ED em relação ao valor de ED da amostra como recebida.....	79

Figura 38 – Valores de módulo de cisalhamento a 30°C em função da temperatura de recozimento.	81
Figura 39 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do resfriamento para todas as condições de tratamento térmico realizadas.	82
Figura 40 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do aquecimento para todas as condições de tratamento térmico realizadas.	82
Figura 41 – Valores de entalpia de transformação de fase para todas as condições de tratamento térmico estudadas em função (a) do tempo de recozimento e (b) da temperatura de recozimento.	85
Figura 42 – Valores de histerese térmica para todas as condições de tratamento térmico estudadas em função (a) do tempo de recozimento e (b) da temperatura de recozimento.	86
Figura 43 – Comportamento termomecânico das minimolas de NiTi em função da temperatura de ensaio e da condição de tratamento térmico (T,t). (a) Constante da molam K_c em N/m. (b) Módulo de cisalhamento G em GPa, obtidos com os valores de K_c	88
Figura 44 – Comportamento termomecânico das minimolas de NiTi em função da temperatura de ensaio e da condição de tratamento térmico (T,t). (a) Constante da molam K_c em N/m. (b) Módulo de cisalhamento G em GPa, obtidos com os valores de K_c	89
Figura 45 – Curvas de resposta termomecânica das minimolas de NiTi ao deslocamento até 500% de deformação linear (12,5 mm) em função da temperatura de tratamento térmico (T,t). (a) Temperatura de ensaio de 35°C. (b) Temperatura de ensaio de 55°C.	90
Figura 46 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental linear para a constante de mola K_c (N/m).	97
Figura 47 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental linear para o módulo de cisalhamento G (GPa).	98
Figura 48 – Comportamento da energia dissipada (ED) das minimolas em função da temperatura de ensaio para todas as condições de tratamento térmico.	100
Figura 49 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental linear para a energia dissipada no carregamento termomecânico, ED (MJ/m ³).	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre métodos para conduzir experimentos para 2 variáveis estudadas.....	59
Tabela 2 – Matriz de planejamento experimental utilizada.....	65
Tabela 3 – Valores de histerese térmica e entalpia de transformação para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 1.....	72
Tabela 4 – Temperaturas de transformação de fase obtidas de ensaio DSC para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 1.....	75
Tabela 5 – Diferentes valores de módulo de cisalhamento (G, GPa) da LMF de NiTi superelástica das minimolas após recozimentos a diferentes temperaturas.....	80
Tabela 6 – Temperaturas de transformação de fase obtidas de ensaio DSC para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 2.....	83
Tabela 7 – Entalpias de transformação de fase e histereses térmicas para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 2.....	86
Tabela 8 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a constante da mola (Kc). ...	87
Tabela 9 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a o módulo de cisalhamento (G).....	88
Tabela 10 – Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 3$ aplicado às respostas Kc (constante da mola no carregamento) e G (módulo de cisalhamento) para as cinco temperatura de ensaio.....	94
Tabela 11 – Valores de F tabelado em vários níveis de significância.....	94
Tabela 12 – Modelos obtidos com o planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a resposta Kc (constante de mola) para as cinco temperaturas de ensaio.....	95
Tabela 13 – Modelos obtidos com o planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a resposta G (módulo de cisalhamento) para as cinco temperaturas de ensaio.....	96
Tabela 14 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a a energia dissipada (ED). 99	
Tabela 15 – Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 4 + 3$ aplicado à ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.	101
Tabela 16 – Valores de F tabelado em vários níveis de significância.....	101
Tabela 17 – Modelos obtidos com o planejamento experimental quadrático $2^2 + 4 + 3$ para a resposta ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.....	102

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

- Af – Temperatura final de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
- Af' – Temperatura final de transformação de fase R reversa (aquecimento)
- ANOVA – Analysis of Variance (Análise de Variância)
- As – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
- As' – Temperatura inicial de transformação da fase R reversa (aquecimento)
- Ap – Temperatura de pico da transformação de fase reversa para formação da fase austenita ($B19' \rightarrow B2$ ou $R \rightarrow B2$)
- Ap' – Temperatura de pico da transformação de fase direta para formação da fase R ($R \rightarrow B2$)
- B19' – Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita
- B19 – Designação para estrutura cristalina ortorômbica da martensita
- $B19' \leftrightarrow B2$ - Transformação martensítica entre as fases austenita cúbica de corpo centrado e martensita monoclinica
- $B19' \leftrightarrow R$ - Transformação martensítica entre as fases martensita monoclinica e martensita romboédrica
- B2 – Designação para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da austenita
- $B2 \leftrightarrow R$ – Transformação martensítica entre as fases austenita cúbica de corpo centrado e martensita romboédrica
- DMA – Dynamic Mechanical Analyser (Analisador Dinâmico Mecânico)
- DSC – Differential Scanning Calorimeter (Calorímetro Diferencial de Varredura)
- EMF – Efeito Memória de Forma
- EMFD – Efeito Memória de Forma Duplo
- EMFS – Efeito Memória de Forma Simples
- ENDO – Endotérmico
- EXO - Exotérmico
- GC – Grau de confiança de um resultado estatístico
- H_0 – Hipótese nula de um estudo estatístico
- H_1 – Hipótese alternativa à hipótese nula em um estudo estatístico
- LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas

LMF – Ligas com Memória de Forma

Mf – Temperatura final de transformação de fase martensítica direta

MMF – Materiais com Memória de Forma

Ms – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica direta

Mp – Temperatura de pico da transformação de fase direta para formação da fase martensita ($B2 \rightarrow B19'$ ou $R \rightarrow B19'$)

R – Designação para estrutura cristalina romboédrica da fase intermediária

RET – Resistência Elétrica-Temperatura

Rf – Temperatura final de transformação da fase R direta (resfriamento)

Rs – Temperatura inicial de transformação da fase R direta (resfriamento)

Rp – Temperatura de pico da transformação de fase reversa para formação da fase R ($B19' \rightarrow R$)

SE – Superelasticidade/Superelasticity

SMA – Shape Memory Alloys

SME – Shape Memory Effect

TM – Transformação Martensítica

TRV – Razão Termovariável

UAEM - Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Gregas

α – Ângulo de espira

δ – Deflexão linear da mola

ΔT_h – Histerese térmica

ΔH – Entalpia de transformação de fase

ε – Deformação linear da mola

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

Outros

C – Índice de mola

D – Diâmetro da mola

d – Diâmetro do fio da mola

Df – Diâmetro final da mola após a aplicação de F

Di – Diâmetro inicial da mola antes da aplicação de F

D_R – Razão diâmetro/volume

E – Módulo de elasticidade longitudinal

ED – Energia dissipada

F – Força longitudinal na mola

Fa – Força de reação axial

Fc – Força de reação cisalhante

F_{calc} – Valor F calculado para uma variável de saída usado no teste de significância estatística (teste F)

$F_{m\acute{a}x}$ – Força máxima atingida pela mola a deformação de 500%

$F_{plateau}$ – Força de início de transformação de fase induzida por tensão

F_R – Razão força/volume

F_{tab} – Valor F tabelado para um dado nível de significância

G – Módulo de elasticidade transversal/de cisalhamento

K – Fator de curvatura da mola

k – Número de fatores de um planejamento experimental

Kc – Constante da mola no carregamento

m – Massa

M – Momento fletor de reação

n – Número de espiras ativas

N – Número de ensaios realizados no planejamento experimental

R² – Coeficiente de determinação

T – Temperatura de tratamento térmico de recozimento

t – Tempo de tratamento de recozimento

Tr – Torque de reação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. JUSTIFICATIVA	23
3. OBJETIVOS	23
3.1 Geral.....	23
3.2 Específicos	23
4. REVISÃO DA LITERATURA	24
4.1 Materiais Ativos	24
4.2 Ligas com Memória de Forma (LMF)	25
4.3 Aspectos Cristalográficos da Transformação Martensítica.....	26
4.3.1 Efeito Memória de Forma Simples (EMFS).....	30
4.3.2 Efeito Memória de Forma Duplo (EMFD).....	32
4.3.3 Superelasticidade (SE)	33
4.4 Características das LMF do Sistema Binário NiTi	35
4.5 Caracterização Termomecânica de LMF	37
4.6 Comportamento Mecânico de Molas de LMF.....	40
4.7 Efeito de Tratamentos Térmicos em LMF NiTi.....	46
4.8 Aplicação de LMF como Elementos Senso-Atuadores	48
4.8.1 Tendência à Miniaturização de Sistemas Mecânicos.....	49
4.8.2 Aplicações Estáticas e Dinâmicas	49
4.8.3 Micro e Mini Atuadores	50
4.8.4 Sensores	54
4.9 Planejamento Experimental como Ferramenta na Otimização de Processos	56
4.9.1 Técnicas para Avaliação e Validação dos Modelos Produzidos pelo Planejamento Fatorial: Breve Revisão da ANOVA.....	60
5 MATERIAIS E MÉTODOS	63
5.1 Minimolas de Nitinol.....	63
5.2 Tratamentos Térmicos de Recozimento: Metodologia	64
5.2.1 Etapa 1: Estudo Preliminar sobre a Influência da Temperatura em Recozimentos de Curta Duração	64
5.2.2 Etapa 2: Estudo da Influência Simultânea da Temperatura e do Tempo de Recozimento Utilizando um Planejamento Experimental	64
5.3 Testes Termomecânicos Quase-Estáticos.....	66
5.3.1 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	66
5.3.2 Ensaios Superelásticos Uniaxiais no DMA	67

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1 Influência da Temperatura em Recozimentos de Curta Duração (Etapa 1)	71
6.1.1 Análise Térmica (DSC)	71
6.1.2 Análise Termomecânica (DMA)	75
6.2 Influência da Temperatura e do Tempo de Recozimento (Etapa 2)	81
6.2.1 Análise Térmica (DSC)	81
6.2.2 Análise Termomecânica (DMA)	87
7. SÍNTESE DOS RESULTADOS	104
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1. INTRODUÇÃO

Atualmente vivencia-se uma crescente demanda por sistemas inteligentes que tenham a capacidade de sentir e reagir, se adaptando a mudanças no ambiente em que estejam inseridos. Apesar de esta ser a característica essencial que um sistema inteligente deve apresentar, outros pré-requisitos como baixo consumo energético, reduzido espaço ocupado, alta confiabilidade, e custo relativamente baixo devem ser respeitados para se alcançar a viabilidade comercial (JANI et al, 2014). Este tipo de sistema avançado é demandado em áreas tão diversas quanto biomédica (WANG et al, 2009; KHMELEVSKAYA et al, 2008; CAMPISTA, 2005), aeroespacial (HOLSCHUHA e NEWMAN, 2014; MATOVICA E REICHENBERGERB, 2010; SCHETKY, 1991), robótica (KOH e CHO, 2013; KOH et al, 2012), automobilística (STOECKEL, 1992) e micro sistemas eletromecânicos (MEMS - do inglês, *Micro Electro Mechanical Systems*) (CHOUDHARY et al, 2013; PAN e CHO, 2007).

Em resposta a esta demanda, constata-se um grande interesse no desenvolvimento de materiais e estruturas conhecidas como *multifuncionais*, cuja função ultrapassa aquelas somente estruturais (LAGOUDAS, 2008). Os materiais multifuncionais são a solução para problemas de restrição de espaço, volume e peso “morto” em sistemas eletro mecânicos de engenharia. Atualmente, para cumprir objetivos múltiplos são necessárias múltiplas estruturas/sistemas, o que apenas é viável enquanto existir capacidade para a operação e manutenção destes sistemas. Porém, à medida que o número de objetivos e restrições aumenta, esta capacidade não será suficiente para manter o funcionamento normal com os recursos disponíveis. Como consequência, subsistemas projetados para promover adaptabilidade estrutural e funcional estão em pleno desenvolvimento em diversos laboratórios no mundo (MOMODA, 2004).

Dentre os materiais multifuncionais mais estudados existem aqueles classificados como *ativos* ou *inteligentes*, pois funcionam como sensores ou atuadores. Os Materiais com Memória de Forma, MMF (SMM - do inglês, *shape memory materials*), fazem parte da classe de materiais ativos. Dentre os MMF mais estudados estão:

- as **Ligas com Memória de Forma, LMF** (SMA - do inglês, *shape memory alloys*), que são ligas metálicas a base, principalmente, de níquel-titânio, cobre ou ferro;
- Polímeros com Memória de Forma, PMF (SMP - do inglês, *shape memory polymers*);
- Ligas com Memória de Forma de Alta Temperatura, LMFAT (HTSMA - do inglês, *high temperature shape memory alloys*);
- e Ligas Magnéticas com Memória de Forma, LMMF (MSMA - do inglês, *magnetic shape memory alloys*).

As Ligas com Memória de Forma (LMF) apresentam sua funcionalidade através de dois efeitos principais: o Efeito de Memória de forma (EMF), onde uma deformação aparentemente plástica é totalmente recuperada através do aquecimento acima de uma temperatura crítica; e a Superelasticidade (SE), quando a LMF se encontra acima desta temperatura crítica e então o carregamento e descarregamento mecânico é suficiente para que ocorra a total mudança e recuperação da forma.

O nível da deformação totalmente recuperável pode chegar a valores tão altos quanto 10% em elementos de LMF unidimensionais (fios), cerca de cinquenta vezes maior que o limite elástico convencional para metais clássicos de engenharia (CALLISTER, 2008). A reversibilidade do fenômeno ocorre graças à natureza da transformação de fase cristalográfica responsável pelos fenômenos de EMF e SE. Esta transformação é do tipo martensítica termoelástica, isto é, ativada pela variação da temperatura, ocorrendo no estado sólido sem que haja quebra das ligações atômicas, apenas a distorção reversível dos planos cristalográficos. Esta última característica é responsável pela reversibilidade da transformação.

Dentre os MMF, as LMF a base de NiTi são preferíveis na maioria das aplicações por apresentarem melhores propriedades funcionais (EMF e SE), além de ser um sistema de liga resistente à corrosão e biocompatível, propriedades que as tornam adequadas para o uso na área biomédica. De fato, é nesta área onde os maiores avanços são observados no sentido de ultrapassar a barreira ainda existente entre a pesquisa e o usuário final de uma aplicação. Entre as áreas aeroespacial, automotiva, robótica e biomédica, uma pesquisa recente revelou que a

maior parte das aplicações desenvolvidas utilizando LMF se concentra nesta última. Nos Estados Unidos, cerca de 61% das patentes registradas sobre LMF entre 1990 e 2013 são na área biomédica (JANI et al, 2014).

Principalmente na ortodontia, o ciclo de desenvolvimento de produtos fabricados com LMF já é completo, de modo que elementos como molas, arcos e brocas já são amplamente utilizados para o tratamento mais rápido e eficaz de pacientes. Especificamente no caso de molas ortodônticas, há disponível no mercado pelo menos 9 marcas que comercializam estes elementos fabricados com LMF NiTi: 7 americanas (GAC, 3M, American Orthodontics, Rocky Mountain Orthodontics, Ormco, G&H Wire e Acme Monaco) e 2 brasileiras (Orthometric e Morelli).

Molas helicoidais são tipos muito comuns de molas mecânicas, as quais, ao serem deformadas, exercem força, armazenando energia mecânica sem sofrer deformação plástica (BUDYNAS E NISBETT, 2011). Estes elementos são recorrentes em sistemas mecânicos, desempenhando diversas funções, tais como: promover movimento relativo, manter constante um dado nível de força, permitir o retorno a uma posição de equilíbrio, absorver impactos e reduzir vibração em sistemas dinâmicos (AYADI e HADJ-TAÏEB, 2008). Quando fabricadas com metais clássicos, as molas helicoidais são projetadas para resistir elasticamente a deformações cisalhantes de até 1%, enquanto as fabricadas com LMF permitem de 6% a 8% de deformação cisalhante totalmente recuperável (AN et al, 2012).

Nas molas helicoidais fabricadas com LMF o nível de deformação linear totalmente recuperável pode chegar a 1600% em relação ao comprimento inicial da mola para uma razão de mola de 12 (razão entre o diâmetro da mola e do fio com o qual foi fabricada). Já em fios e barras, as LMF experimentam até 10% de deformação reversível, devido ao tipo de solicitação mecânica se restringir a um carregamento uniaxial puro. No caso de molas helicoidais, elementos tridimensionais, a solicitação mecânica é de cisalhamento puro. Como resultado da combinação do uso de um material ativo e da fabricação de um elemento que trabalha sob torção, é possível o uso deste tipo de elemento em uma faixa de deformação antes não atingida.

Além de modificar a configuração geométrica do material, existem outras técnicas para ajustar e controlar as propriedades mecânicas das LMF. De fato as

propriedades mecânicas e funcionais destas ligas especiais estão intimamente ligadas a fatores como composição química e processamento termomecânico.

Molas helicoidais são geralmente fabricadas a partir do trabalho a frio ou a quente em fios, e sabe-se que o nível de conformação mecânica induz uma quantidade de defeitos no reticulado cristalino que afeta a mobilidade atômica. Por sua vez, os fenômenos experimentados pelas LMF (EMF e SE) serão também afetados por este processo, no sentido de serem inibidos pelo excessivo nível de encruamento gerado na fabricação.

Se por um lado trabalhos mecânicos realizados no material tentem a atenuar a funcionalidade das LMF, tratamentos térmicos são capazes de recuperar parcial ou totalmente a mobilidade atômica comprometida. Trabalhos anteriores mostraram que tratamentos térmicos de recozimento permitem a manipulação de propriedades como rigidez, capacidade de dissipação de energia e módulo de elasticidade ao cisalhamento em molas helicoidais (GRASSI et al, 2012). Estes tratamentos consistem em aquecer o material a temperaturas relativamente moderadas, abaixo da temperatura de recristalização da LMF. Durante este processo os átomos se movem para posições mais estáveis no reticulado cristalino, além de defeitos como vazios e discordâncias serem eliminados (KOPELIOVICH, 2012).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho de dissertação é de apresentar um mapeamento das propriedades termomecânicas de minimolas de LMF NiTi, originalmente superelásticas, disponíveis no comércio nacional para aplicações ortodônticas de reposicionamento dentário. A exposição das minimolas ao tratamento térmico foi feita em diferentes temperaturas e tempos, em acordo com uma rotina específica de planejamento experimental, com o intuito de avaliar a influência destas duas variáveis sobre o comportamento termomecânico destes elementos mecânicos. As respostas termomecânicas medidas após os tratamentos térmicos foram obtidas a partir de ensaios de tração uniaxial usando um analisador dinâmico mecânico (DMA) como mini máquina universal de ensaio. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também foram realizadas para avaliar a influência dos tratamentos térmicos sobre as temperaturas de transformação de fase das minimolas estudadas.

2. JUSTIFICATIVA

Este trabalho deve contribuir para a expansão das áreas de aplicação das minimolas estudadas, que já são fabricadas em larga escala e estão disponíveis no mercado odontológico nacional, visando sua utilização também em mini sistemas eletro mecânicos baseados em ligas com memória de forma.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Realizar um estudo experimental da influência de tratamentos térmicos de recozimento sobre o comportamento termomecânico de minimolas ortodônticas superleásticas de liga com memória de forma NiTi.

3.2 Específicos

– Avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo de tratamento de recozimento sobre o comportamento termomecânico das minimolas de NiTi;

– Realizar um mapeamento do comportamento de propriedades como constante de mola (rigidez), módulo de cisalhamento e capacidade de dissipação de energia das minimolas em função da temperatura e o tempo de tratamento térmico;

– Utilizar a técnica de planejamento experimental para análise da dependência do fenômeno (comportamento termomecânico das molas) com as variáveis estudadas (temperatura e tempo), assim como a validação dos modelos obtidos;

– Gerar uma base de dados experimentais para ser utilizada em trabalhos de modelagem físico-matemática específicos para molas helicoidais de ligas com memória de forma.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Materiais Ativos

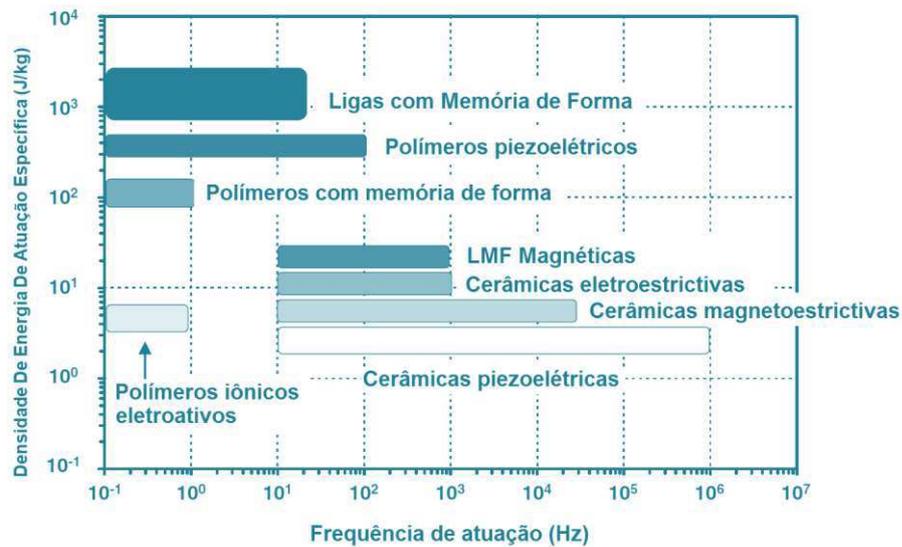
Considerados como um subgrupo dos materiais multifuncionais, os *materiais ativos* apresentam a capacidade de agir como sensores, transformando estímulos mecânicos (deformação e tensão mecânica) em respostas não mecânicas (térmica, magnética, elétrica, etc); e atuadores, transformando estímulos não mecânicos em respostas mecânicas. Um exemplo bem difundido são os materiais piezoelétricos que podem ser sensores, transformando deformação em tensão elétrica; ou atuadores, transformando tensão elétrica em deformação. A natureza do acoplamento entre determinado estímulo e resposta será determinada pelo tipo de material ativo (e.g. piezoelétrico, ligas com memória de forma, polímeros com memória de forma, etc).

Outro fator que delimita a fronteira entre um material ativo e outro convencional é a ordem de grandeza da resposta do material. Para ser considerado ativo esta resposta deve ser algumas vezes maior que a resposta de um material convencional submetido ao mesmo estímulo (e.g. metal clássico) (LAGOUDAS, 2008). Por fim, para que possam ser considerados materiais ativos, é necessária a reversibilidade do fenômeno que os 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.

Duas propriedades importantes inerentes aos materiais ativos são a densidade de energia de atuação, entendida como a quantidade de trabalho mecânico realizado por unidade de volume do material, e a frequência de atuação. Idealmente, um atuador deve apresentar valores altos para ambas estas propriedades (LAGOUDAS, 2008). Contudo, não é isto que é observado na prática, como pode ser verificado no gráfico mostrado na Figura 1.

Por serem capazes de recuperar grandes deformações através de simples aquecimento, mesmo quando submetidas a grandes níveis de carregamento mecânico, as LMF possuem alta energia de atuação, da ordem de 10^3 kJ/kg.

Figura 1 – Diagrama comparativo da frequência e densidade de energia de atuação de vários materiais ativos.



(Fonte: LAGOUDAS, 2008 - adaptado).

A baixa frequência de atuação, limitada a um máximo de 10 Hz no gráfico da Figura 1, é devido à natureza térmica do fenômeno, o que limita a velocidade de atuação de acordo com fatores como massa e propriedades de transferência de calor com o ambiente. Como resultado, as LMF vêm sendo usadas principalmente como atuadores em sistemas de pequena escala, onde maiores frequências de atuação são alcançadas.

4.2 Ligas com Memória de Forma (LMF)

Contrariamente aos 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, e por isso possuem vasto potencial de aplicação. Esses materiais têm a capacidade de converter um estímulo térmico (ou elétrico, devido a possibilidade de aquecimento por efeito Joule) em respostas mecânicas (forças ou deslocamentos).

Conforme mencionado anteriormente, a origem do comportamento diferenciado desses materiais é uma transformação martensítica termoelástica, que ocorre em estado sólido, sem difusão. As fases sólidas em questão são a *austenita*,

fase presente nas temperaturas mais altas, apresentando maior rigidez; e a *martensita*, presente em temperaturas mais baixas, e facilmente deformável. A presença estável destas fases sólidas é separada por uma faixa relativamente estreita de temperatura, de cerca de 40°C para LMF de NiTi (OTSUKA e WAYMAN, 1998), que depende da composição da liga e das condições de carregamento (LAGOUDAS, 2008). Desta transformação de fase, devido aos mecanismos cristalográficos experimentados pelas LMF, decorre o Efeito de Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE). Estes efeitos e sua origem macromecânica serão discutidos nas seções que seguem.

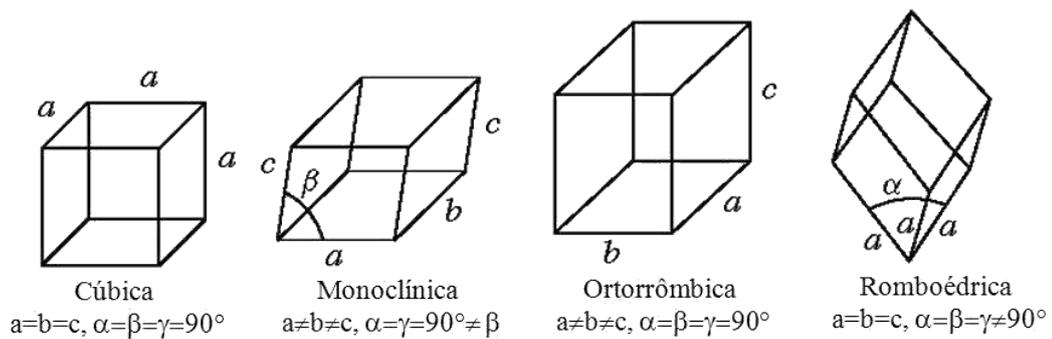
4.3 Aspectos Cristalográficos da Transformação Martensítica

A transformação martensítica (TM) experimentada pelas LMF é qualitativamente semelhante àquela observada em aços comuns, ambas ocorrendo rapidamente e sem difusão, envolvendo uma mudança ordenada de um grande número de átomos, e cujo grau de transformação é dependente da temperatura (CALLISTER, 2008). Porém, existem particularidades das TM observadas nas LMF que tornam possível o comportamento especial destas ligas. A principal delas é a reversibilidade entre as fases cristalográficas em uma faixa estreita de temperatura, que ocorre, dentre outros fatores, graças a semelhanças cristalográficas entre as fases (mesmo *fator de empacotamento* atômico, que é a fração do volume de uma célula unitária ocupado por átomos; e *número de coordenação*, que é número de átomos vizinhos mais próximos ou em contato com os átomos da célula unitária, que gera uma transformação praticamente sem variação de volume. Por causa de sua reversibilidade ativada pela variação da temperatura, as TM nas LMF são denominadas *transformações martensíticas termoelásticas*.

As LMF são polimórficas, ou seja, possuem duas estruturas cristalinas sólidas e a presença de uma em detrimento da outra depende da temperatura e tensão mecânica. As duas fases sólidas, austenita, estável em temperaturas mais altas; e a martensita, estável em temperaturas mais baixas, apresentam estruturas cristalinas diferentes, que resultam em propriedades termo-eleto-mecânicas completamente diferentes. A fase austenita das LMF, comumente chamada de fase mãe, tipicamente se apresenta na forma cristalina cúbica de corpo centrado (B2),

enquanto a martensita pode ocorrer sob a forma de cristais monoclinicos (B19'), no caso de ligas equiatômicas de NiTi, ou cristais ortorrômnicos (B19), no caso de ligas NiTi com adição de elementos como cobre ou paládio. Dependendo da composição ou da adição de elementos de liga, nas LMF NiTi pode ainda ocorrer uma fase intermediária, de cristais romboédricos, chamada de fase R (LAGOUDAS, 2008). A Figura 2 ilustra a geometria destes cristais presentes nas LMF. É interessante verificar que, por apresentar baixa simetria ($a \neq b \neq c$), a martensita pode ocorrer em variadas orientações dentro do reticulado. Cada diferente orientação dos cristais é chamada de *variante da martensita* e um total de 24 variantes diferentes podem decorrer da TM em LMF (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Figura 2 – Sistemas cristalinos observados nas ligas com memória de forma.

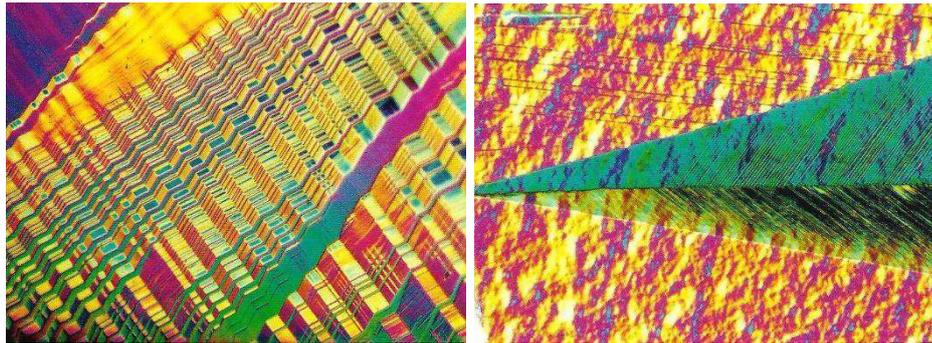


(Fonte: SOLID STATE CHEMISTRY, 2014 - adaptado)

Os cristais martensíticos que crescem na matriz austenítica durante a TM podem ocorrer de duas maneiras. A primeira ocorre na ausência de tensão mecânica, quando as variantes da martensita surgem sem direção preferencial e assim grãos em várias direções são observados. Este tipo de martensita é chamada de *martensita de auto-acomodação (self-accommodated martensite)*, martensita não-orientada ou martensita maclada (twinned martensite). A Figura 3 mostra algumas fotos de estruturas martensíticas macladas visualizadas em microscópio ótico. A segunda maneira ocorre na presença de tensão mecânica, quando os grãos martensíticos crescem na direção da carga aplicada e a estrutura formada é chamada de *martensita orientada (detwinned martensite)*. A Figura 4 ilustra esquematicamente o processo de orientação das maclas da martensita através da

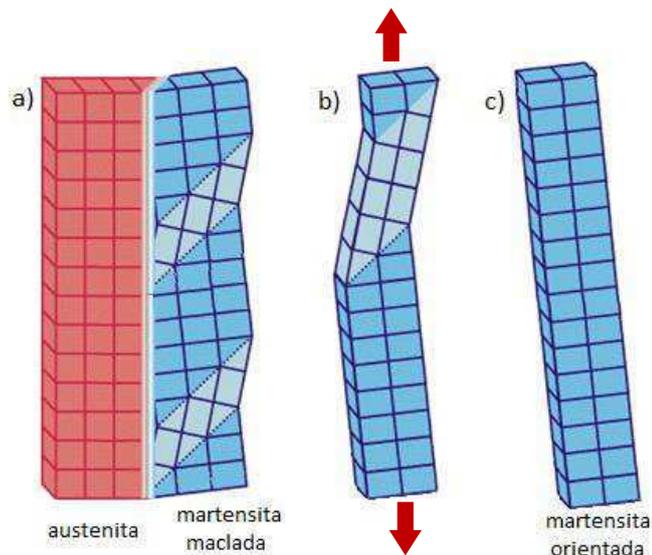
aplicação de uma carga mecânica. A fase austenítica, por possuir alta simetria cristalográfica ($a=b=c$), não possui variantes e ocorre de forma homogênea na rede cristalina.

Figura 3 – Microscopias óticas da fase martensítica de auto-acomodação em uma liga CuAlNi, mostrando sua estrutura maclada, em forma de agulha, em uma matriz austenítica.



(Fonte: BHATTACHARYA, 2003).

Figura 4 – Representação esquemática das estruturas cristalinas da austenita e martensita: a) LMF em transformação de fase na ausência de tensão mecânica, formando martensita de auto-acomodação ou maclada; b) martensita maclada sob tensão mecânica em processo de de orientação; c) estrutura martensítica completamente orientada após aplicação contínua de carga mecânica.



(Fonte: KAUFMANN et al, 2011 - adaptado).

As transformações nas LMF são comumente conhecidas por *transformação direta*, quando se resfria o material (austenita → martensita) e *transformação reversa*, quando se aquece (martensita → austenita). No resfriamento, a LMF no estado austenítico atinge uma determinada temperatura, chamada Martensítica Inicial (M_s). Esta temperatura marca o início da mudança de fase da austenita para martensita. Após certo intervalo de temperatura toda a LMF terá se transformado em martensita. A temperatura que marca este instante é chamada Martensítica Final (M_f). Abaixo dela, toda a LMF se encontra no estado martensítico. No aquecimento ocorre a transformação reversa: a LMF, no estado martensítico, se transforma totalmente em austenita. As temperaturas que marcam o início e o fim desta transformação são: Austenítica Inicial (A_s) e Austenítica Final (A_f).

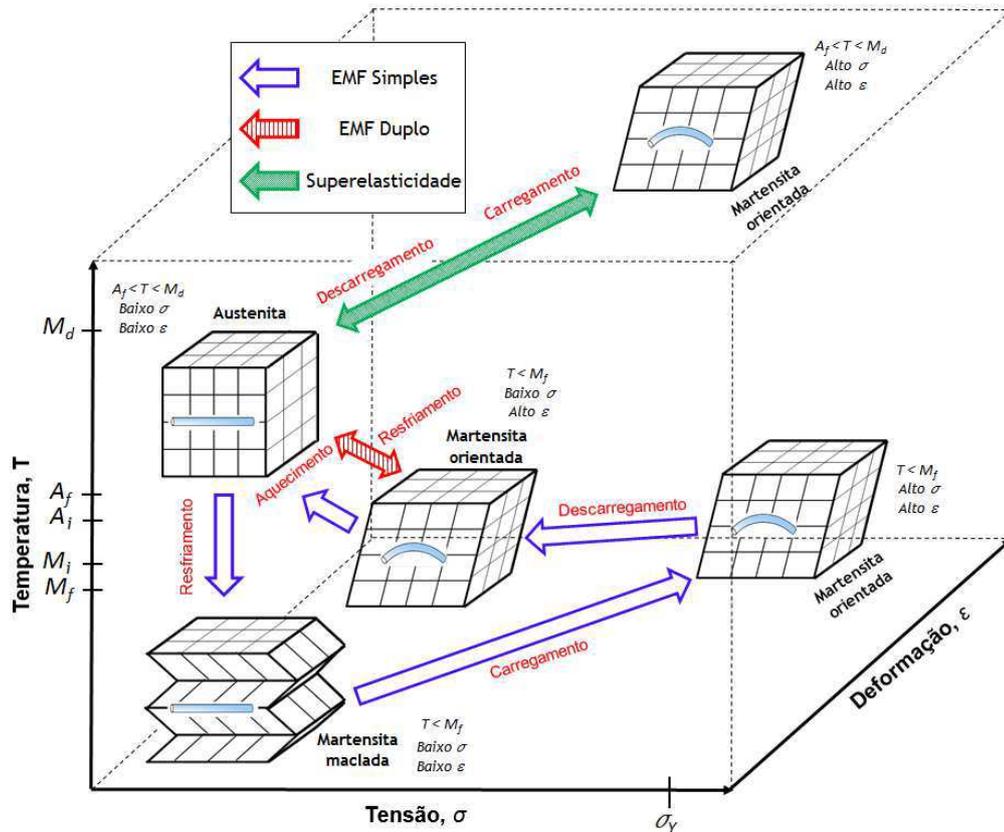
Os valores de temperaturas e tensões mecânicas nas quais a TM nas LMF se inicia e termina são chamadas, respectivamente, de *temperaturas e tensões críticas de transformação de fase*. Estas temperaturas e tensões críticas são as propriedades mais importantes das LMF, pois definem o comportamento termomecânico desse material.

Pelo fato de a transformação martensítica das LMF ser termomecanicamente ativada, para a compreensão do seu comportamento mecânico é necessário acrescentar um terceiro eixo no diagrama tensão-deformação convencional, representando a temperatura. Assim, a partir de um diagrama tridimensional tensão-deformação-temperatura é possível observar a existência de três caminhos termomecânicos experimentados pelas LMF que resultam nos seguintes fenômenos:

- Efeito Memória de Forma Simples, EMFS (OWSME – do inglês, *one-way shape memory effect*);
- Efeito Memória de Forma Duplo, EMFD (TWSME – do inglês, *two-way shape memory effect*);
- e Superelasticidade, SE (*superelasticity*).

A Figura 5 mostra esquematicamente um diagrama macromecânico tensão-deformação-temperatura ilustrando os três fenômenos supracitados. É possível observar, esquematicamente, o tipo de estrutura cristalina que ocorre em cada estado. Estes fenômenos serão discutidos com mais detalhes nas seções seguintes.

Figura 5 – Fases e comportamentos termomecânicos experimentados pelas LMF.



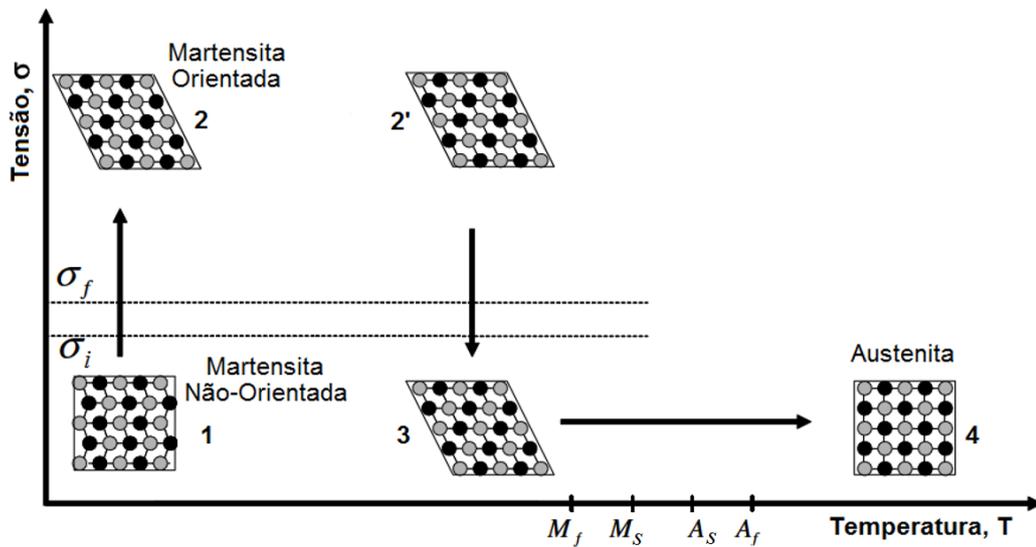
(Fonte: JANI et al, 2014 - adaptado).

4.3.1 Efeito Memória de Forma Simples (EMFS)

O EMFS ocorre em LMF a partir do estado martensítico, quando a martensita é do tipo maclada, ou de auto-acomodação. Observe-se agora a Figura 6: com a LMF no estado martensítico não-orientado (1), onde a rigidez é mais baixa, consegue-se deformar o material facilmente. A carga aplicada induz uma direção preferencial para as maclas da martensita e por isso esta estrutura passa a ser chamada de martensita orientada (2). Ao retirar-se a carga, uma pequena recuperação elástica é observada, mas a maior parte da deformação é mantida (3), isto é, uma deformação pseudoplástica é observada. Promovendo-se um aquecimento a uma temperatura acima da A_f , quando a austenita (4) é a única fase estável, ocorre a recuperação da forma original. Depois de resfriada abaixo da M_f a austenita transforma-se novamente em martensita de auto-acomodação (1),

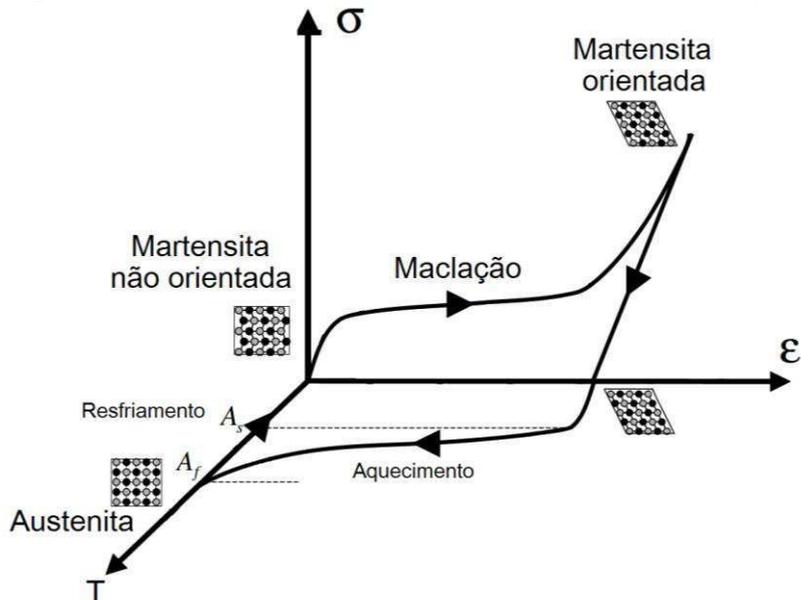
completando o ciclo. Este processo é chamado de Efeito Memória de Forma Simples (EMFS). A Figura 7 mostra o comportamento termomecânico do EMFS em um diagrama tensão-deformação-temperatura.

Figura 6 – Esquema do processo de orientação das maclas martensíticas (1→2) e demonstração do efeito memória de forma (2'→3→4).



(Fonte: LAGOUDAS, 2008 - adaptado).

Figura 7 – Curva esquemática do efeito memória de forma simples.



(Fonte: LAGOUDAS, 2008 - adaptado).

Este efeito é assim chamado porque sempre que ocorre o resfriamento até uma temperatura abaixo da M_f a martensita formada será do tipo não-orientada,

sendo necessária nova aplicação de carga para que ocorra a orientação das maclas da martensita. Na prática, o EMFS é menos interessante para fabricação de atuadores, onde um grande número de ciclos de ativação e desativação é desejável, pois cada vez que o atuador for acionado será preciso “armá-lo” novamente, ou seja, aplicar novamente uma deformação antes da próxima atuação. Este retorno pode ser realizado por um elemento elástico clássico, como uma mola de aço, embora o uso de elementos não ativos distancie o atuador de um modelo idealizado usado como referência, onde o maior volume possível do atuador de LMF é ocupado por elementos de LMF (ver seção 2.7.3). Apesar desta desvantagem, atuadores usando o EMFS podem ser projetados usando elementos que exerçam uma força restauradora, como, por exemplo, uma mola convencional, proporcionando o retorno do atuador (SWENSEN e DOLLAR 2014; MA et al, 2010; COSTANZA et al, 2009).

4.3.2 Efeito Memória de Forma Duplo (EMFD)

A maioria dos atuadores termomecânicos fabricados com LMF são baseados no Efeito Memória de Forma Duplo (MANSOUR et al, 2014; MATOVICA e REICHENBERGERB, 2010; WANG et al, 2004). Este efeito ocorre quando o material, numa temperatura abaixo da M_f , o que caracteriza o estado martensítico, está deformado. Quando aquecido até uma temperatura acima da A_f , caracterizando o estado austenítico, o material recupera totalmente a deformação sofrida. Quando resfriado novamente até atingir o estado martensítico, numa temperatura abaixo da M_f , o material se deformará, sem que tenha sido necessário aplicar novamente a carga mecânica. Em outras palavras, o material com EMFD memoriza duas formas, uma em cada fase cristalina (austenita, de alta temperatura, e martensita, de baixa temperatura). Toda LMF apresenta inicialmente o EMFS, sendo necessário fazê-la passar por uma ciclagem através de um carregamento termomecânico específico, chamado de *treinamento*, para que adquira o EMFD. Ao percorrer repetidas vezes um determinado caminho termomecânico, como o do EMFS, por exemplo, ocorre que o processo de orientação das maclas de martensita introduz a cada ciclo defeitos na microestrutura que favorecem aquela direção preferencial para a orientação destas maclas. Assim, após um determinado número de ciclos, a

aplicação da carga mecânica não será mais necessária para fazer surgir maclas de martensita naquela direção, bastando apenas a mudança de temperatura. Macroscopicamente isto significa a memorização de uma forma, que pode ser no sentido de alongar um fio, flexionar uma barra ou qualquer outro formato desejado. O uso de LMF que apresentam este efeito é vantajoso em sistemas de atuação porque após uma primeira ativação basta cessar a fonte de energia térmica e promover seu resfriamento para que o elemento volte à forma original e esteja pronto para uma nova atuação. Além disso, as temperaturas e tensões de transformação de fase se estabilizam com o EMFD, possibilitando o controle mais preciso da ativação do elemento atuador de LMF.

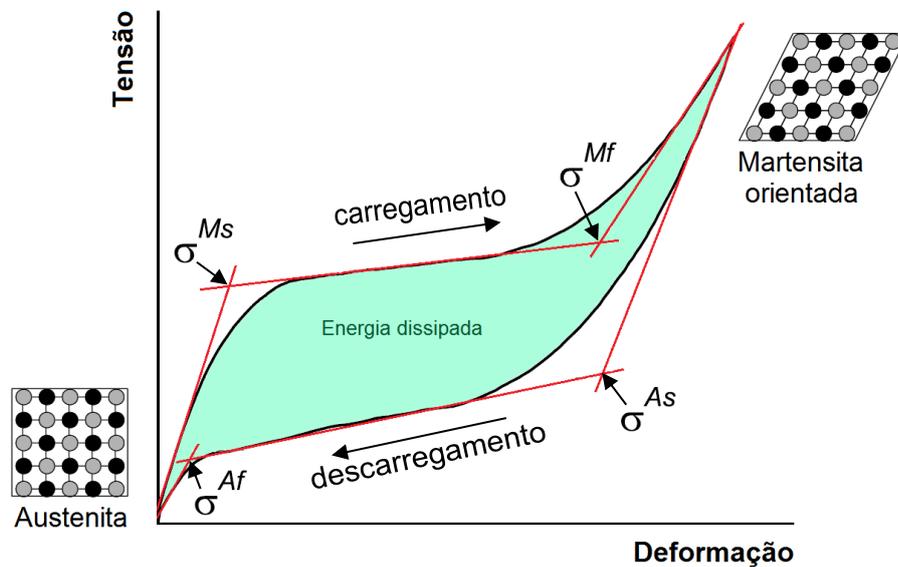
4.3.3 Superelasticidade (SE)

Quando a LMF se encontra no estado austenítico, de mais alta temperatura, grandes deformações são também recuperadas, porém agora por meio de simples carregamento e descarregamento mecânico. Em uma LMF mantida a mais alta temperatura e suficiente nível de tensão mecânica, a única fase cristalográfica estável é a chamada *martensita induzida por tensão*, que é, cristalograficamente, semelhante a martensita orientada. Ao cessar o carregamento mecânico, e assim reduzir-se o nível de tensão a temperatura constante, a fase estável volta a ser a austenita. Esta transformação de fase reversível não mais depende da variação da temperatura, apenas da tensão mecânica.

Neste caso é observada a recuperação total da deformação com apenas o descarregamento mecânico, sem a necessidade de variar a temperatura. Por isso, esse fenômeno nas LMF é chamado de superelasticidade. Este efeito pode ser visualizado na Figura 8.

Uma propriedade interessante, e intrínseca ao fenômeno da superelasticidade em LMF, é a capacidade de dissipação de energia, ou amortecimento, que ocorre devido a histerese mecânica mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de uma curva superelástica clássica em LMF, destacando as tensões críticas de transformação martensítica.



(Fonte: LAGOUDAS, 2008 - adaptado).

As TM nas LMF apresentam um comportamento termomecânico histerético em ambas as transformações, direta e reversa. Uma histerese é a dependência que a resposta de um material ou sistema possui no histórico de entradas (estímulos). Esta dependência ocorre porque este histórico afeta o valor de alguma variável de estado (CHIKAZUMI, 1997). No caso das LMF, a histerese, seja térmica ou mecânica, ocorre devido a irreversibilidades termodinâmicas do sistema. Na prática, a energia dissipada devido a histerese mecânica é calculada como sendo a área interna ao laço de transformação de fase superelástica.

LMF em regime superelástico são bastante usadas em aplicações passivas, quando se deseja manter um nível de força constante durante um longo período. Aplicações ortodônticas, cujo objetivo principal geralmente é promover um movimento de dentes através da aplicação constante de uma força, é um bom exemplo. Outros elementos de engenharia, como parafusos e arruelas, também podem ser fabricados com LMF superelásticas, aumentando a faixa de deformação recuperável desses elementos. Aplicações sísmicas também utilizam a superelasticidade para permitir um maior grau de flexibilidade e amortecimento em estruturas civis. Contudo, a superelasticidade pode também ser usada ativamente, como mostrou ser possível Figueiredo (2013), ativando molas superelásticas

submetidas a pré-deformações e, portanto, no estado martensítico induzido por tensão.

4.4 Características das LMF do Sistema Binário NiTi

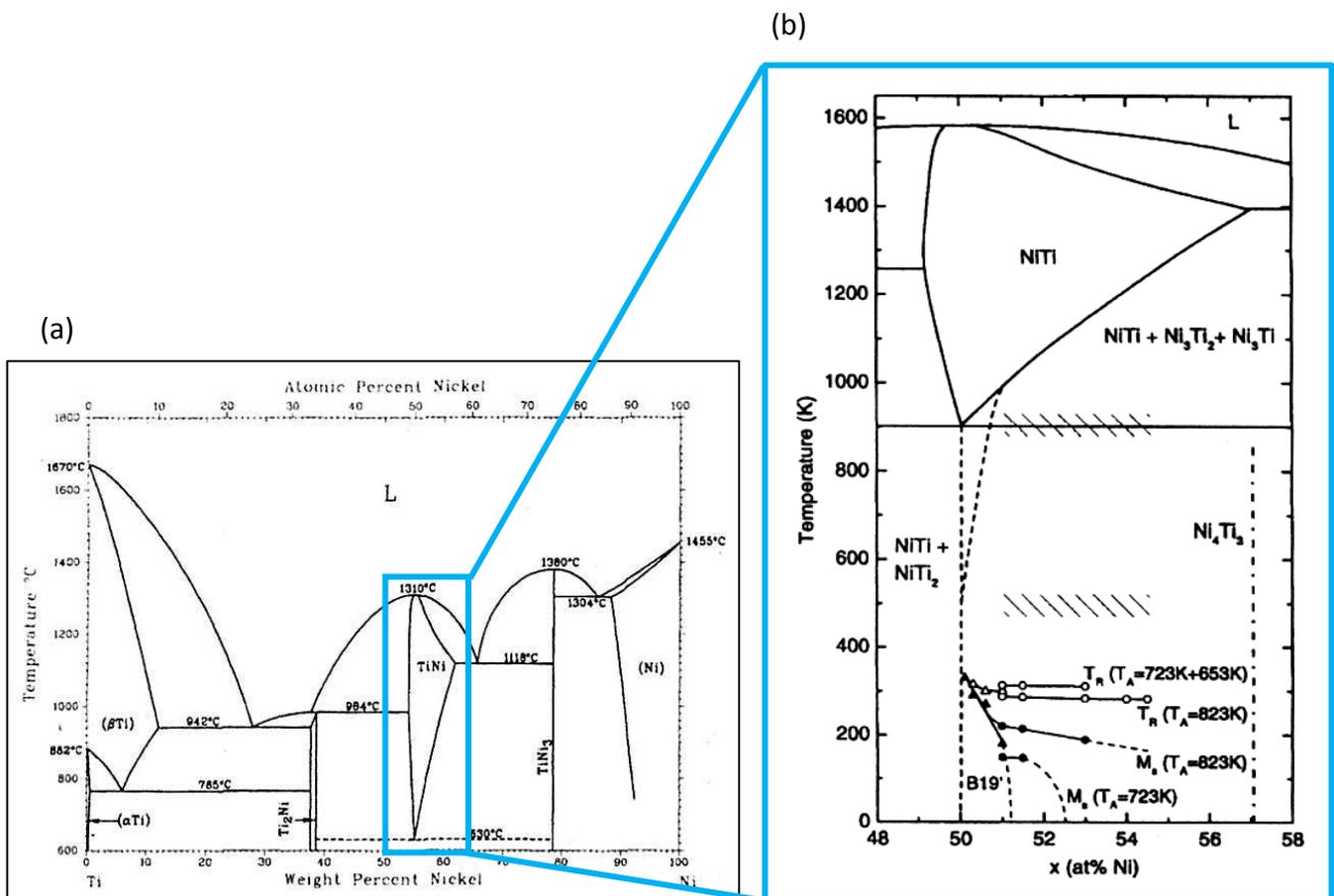
Pesquisadores cruzaram o caminho das LMF pela primeira vez na década de 1930, quando em 1932 Arne Ölander, físico sueco, reportou o que viria a ser chamado de superelasticidade em uma liga AuCd. Em 1949, Kurdjumov e Khandros introduziram o conceito de transformações martensíticas termoelásticas após observações empíricas do comportamento de ligas a base de cobre. Nos primeiros anos da década de 1960, Buehler e colegas descobriram o EMF em ligas binárias equiatômicas de NiTi, no US Naval Ordnance Laboratory (NOL). Por razão desta descoberta, as ligas binárias de NiTi foram batizadas, e ainda hoje são conhecidas, como NiTiNOL.

Várias investigações foram feitas a respeito da transformação martensítica termoelástica desde a década de 1930. Apesar disso, foi a descoberta do NiTiNOL, trinta anos depois, que estimulou pesquisadores em todo o mundo a estudar mais profundamente o comportamento das LMF. Particularmente, as LMF da família NiTi, graças ao seu comportamento termomecânico especial e biocompatibilidade, vem sendo investigadas desde então (LIU e XIE, 2007). Hoje, dentre as composições de LMF mais promissoras, as ligas de NiTi ainda são as mais estudadas pela comunidade científica e dominam praticamente sozinhas a produção industrial e o comércio em larga escala de LMF. Estas ligas apresentam melhores propriedades mecânicas e dinâmicas (alta resistência, biocompatibilidade, grande amortecimento) e boas características de atuação (grande capacidade de deformação e de geração de força).

Nas LMF de NiTi, a austenita possui estrutura cúbica de corpo centrado (B2) e a martensita é monoclinica (B19'). Nessas ligas, geralmente se observa, durante a transformação de fase, a presença de uma fase intermediária, denominada de fase R, devido a sua estrutura romboédrica. O diagrama de fases da liga binária NiTi ainda não foi completamente consolidado na literatura científica a temperaturas abaixo de 630°C. Campista (2005) mostrou que vários autores já propuseram

diagramas de fase ligeiramente diferentes entre si em relação a composições estequiométricas em dadas temperaturas. A Figura 9 mostra dois diagramas de fase, um completo (a) e outro ampliado na região equiatômica (b). É possível observar que as composições de LMF de NiTi estão nas vizinhanças da composição equiatômica. Isto ocorre por que os compostos de NiTi estão localizados numa estreita faixa em torno desta composição. Observa-se também que a presença de precipitados é mais provável em ligas ricas em Ni.

Figura 9 – Diagrama de equilíbrio da LMF binária NiTi. (a) diagrama completo; (b) detalhe do diagrama de equilíbrio, em porcentagem atômica de níquel.



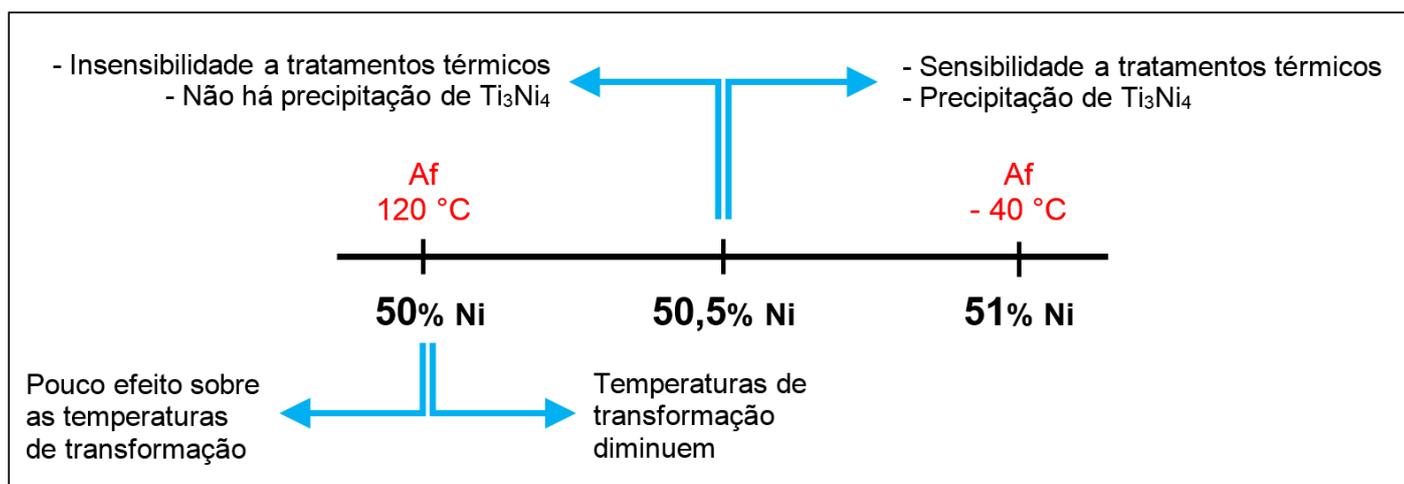
(Fonte: (a) ASM Specialty Handbook – Nickel, Cobalt and Their Alloys; (b) SOMSEN et al (1999).

Os fenômenos da TM são bastante sensíveis à estrutura cristalina da martensita e, por isso, fatores como quantidade de Ni, tratamentos térmicos e termomecânicos e adição de elementos de liga, que afetam a estrutura cristalina, são importantes para o controle do comportamento das LMF de NiTi.

Nas LMF a base de NiTi a fase R é comum para composições próximas à equiatômica quando a liga é ciclada termica ou termomecanicamente. Sabe-se que a formação de precipitados Ti_3Ni_4 favorece a presença da fase R devido ao campo de tensão provenientes desta fase metaestável. Este precipitado ocorre em ligas com teor de Ni maior que 50,5%at, tratadas termicamente (LAGOUDAS, 2008).

Sabe-se também que qualquer adição de níquel até o limite de 50% em peso atômico tem pouco efeito nas temperaturas de transformação. Por outro lado, pequenas adições de níquel acima deste percentual tendem a diminuir drasticamente estas temperaturas e, conseqüentemente, mudar as propriedades mecânicas da LMF. Na Figura 10 os efeitos da adição de Ni podem ser observados esquematicamente (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Figura 10 – Esquema ilustrando o efeito da adição de Ni (%at) no comportamento de LMF binárias NiTi.



(Fonte: autoria própria).

4.5 Caracterização Termomecânica de LMF

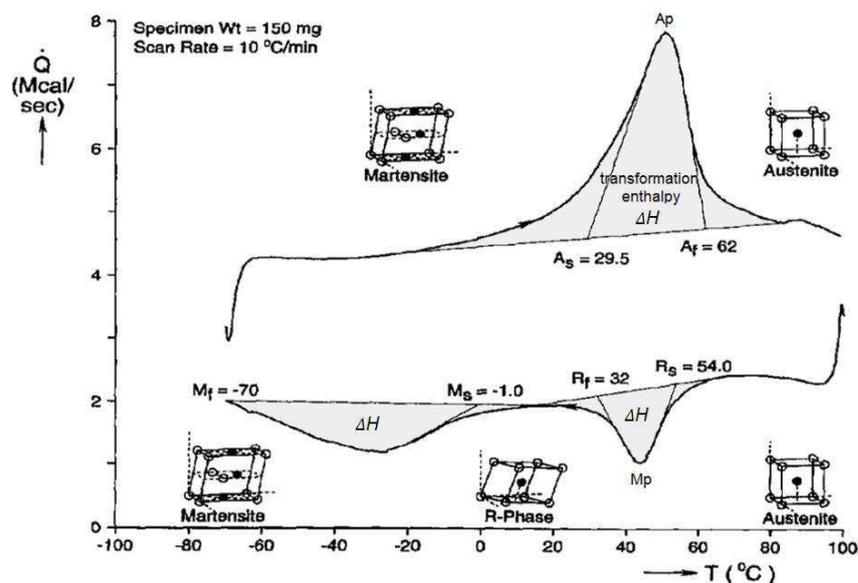
Como já comentado anteriormente, uma das características mais relevantes de uma LMF, por questões práticas, são suas temperaturas e tensões de transformação de fase. Estas duas propriedades se relacionam intimamente através de uma Lei de Clausius Clapeyron específica para LMF. Uma relação linear proporcional entre estas grandezas é observada, ou seja, as temperaturas de

transformação aumentam linearmente com a carga aplicada a uma LMF (EMF sob carga), assim como as tensões de transformação aumentam linearmente com a temperatura (SE) (OTSUKA e WAYMAN, 1998).

As temperaturas de transformação podem facilmente ser obtidas analisando-se o comportamento de algumas propriedades com a variação da temperatura. Sabe-se que durante a transformação de fase propriedades como resistência elétrica, rigidez e calor específico variam de forma particular. Os ensaios mais comuns para avaliação das temperaturas de transformação são a calorimetria DSC (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) e a variação de resistência elétrica em função da temperatura.

A Figura 11 ilustra o resultado de um ensaio DSC e a estrutura cristalina presente em cada fase. O princípio deste ensaio é a medição do fluxo de calor fornecido à uma amostra de LMF para que se mantenha uma taxa constante de variação de temperatura, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. A transformação martensítica termoelástica está associada ao desprendimento e ao consumo de calor latente.

Figura 11 – Resultado esquemático típico de um ensaio DSC em uma LMF NiTi. As temperaturas de transformação de fase são determinadas pelas intersecções das tangentes aos picos.

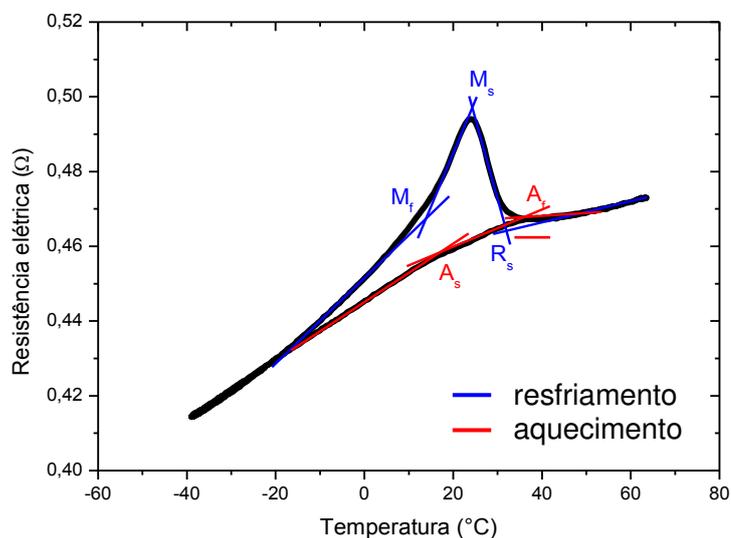


(Fonte: Shaw e Kyriakides, 1995 – adaptado)

Pelo fato de a transformação martensítica direta (resfriamento) ser exotérmica e a transformação reversa (aquecimento) ser endotérmica (LAGOUDAS, 2008), as curvas de aquecimento e resfriamento apresentam picos. A área interna de cada pico representa a quantidade de energia desprendida ou consumida para que ocorra a transformação de fase. A partir de uma curva de ensaio DSC é possível obter propriedades importantes para as LMF: integrando as áreas internas dos picos obtemos as entalpias de transformação de fase; traçando-se tangentes aos picos de transformação é possível identificar as temperaturas de transformação de fase; e a diferença entre as temperaturas de pico representa a histerese térmica da transformação.

O ensaio de variação de Resistência Elétrica com a Temperatura (RET) é feito fazendo-se passar uma corrente elétrica de valor constante por uma amostra linear de LMF. Durante as transformações direta e reversa é possível medir uma queda de tensão elétrica através do comprimento do corpo de LMF.

Figura 12 – Exemplo de curva obtida em ensaio RET realizado em banho termoregulável com as temperaturas de transformação indicadas pelo método das tangentes.



(Fonte: REIS, 2010)

A variação de temperatura é normalmente feita por convecção forçada, por meio de um banho termoregulável, ou por condução, numa montagem utilizando pastilhas termoelétricas baseadas no efeito Peltier (REIS, 2010). Nesse ensaio, a

LMF inicialmente comporta-se como um resistor linear, até que se atinja a temperatura inicial de transformação de fase. A partir daí ocorre uma inflexão na curva de RET e novamente através de tangentes pode-se identificar as temperaturas de transformação. Terminada a transformação, a LMF volta a se comportar como um resistor linear. Este fenômeno é exemplificado pela curva mostrada na Figura (12), onde as temperaturas de transformação foram identificadas.

Em elementos superelásticos de LMF as temperaturas de transformação são menos importantes que as tensões críticas de transformação. Neste caso, a temperatura A_f , que marca o final de formação da fase austenítica, e portanto o estado superelástico, é de maior interesse. Para a obtenção das tensões críticas de transformação são realizados ensaios mecânicos, geralmente em tração uniaxial a uma temperatura constante, superior a A_f . O resultado são curvas tensão – deformação semelhantes aquela esquematizada na Figura 8 da seção 3.3.3 (página 34). As tensões de transformação são obtidas traçando-se tangentes à curva superelástica e os pontos de inflexão correspondem às tensões procuradas. Em elementos apresentando o EMF, as tensões determinadas não são de transformação de fase, mas de orientação da martensita de auto acomodação, sendo obtidas de maneira semelhante. À medida que a temperatura do ensaio aumenta, observa-se um aumento proporcional nas tensões de transformação de fase.

Como observado por Von Fraunhofer et al (1993) e Wichelhaus et al (2010) na caracterização de elementos superelásticos é mais interessante a medição de propriedades como força, rigidez e tensão durante o descarregamento, pois em muitas situações práticas é nesta região do comportamento superelástico que o elemento de LMF trabalha.

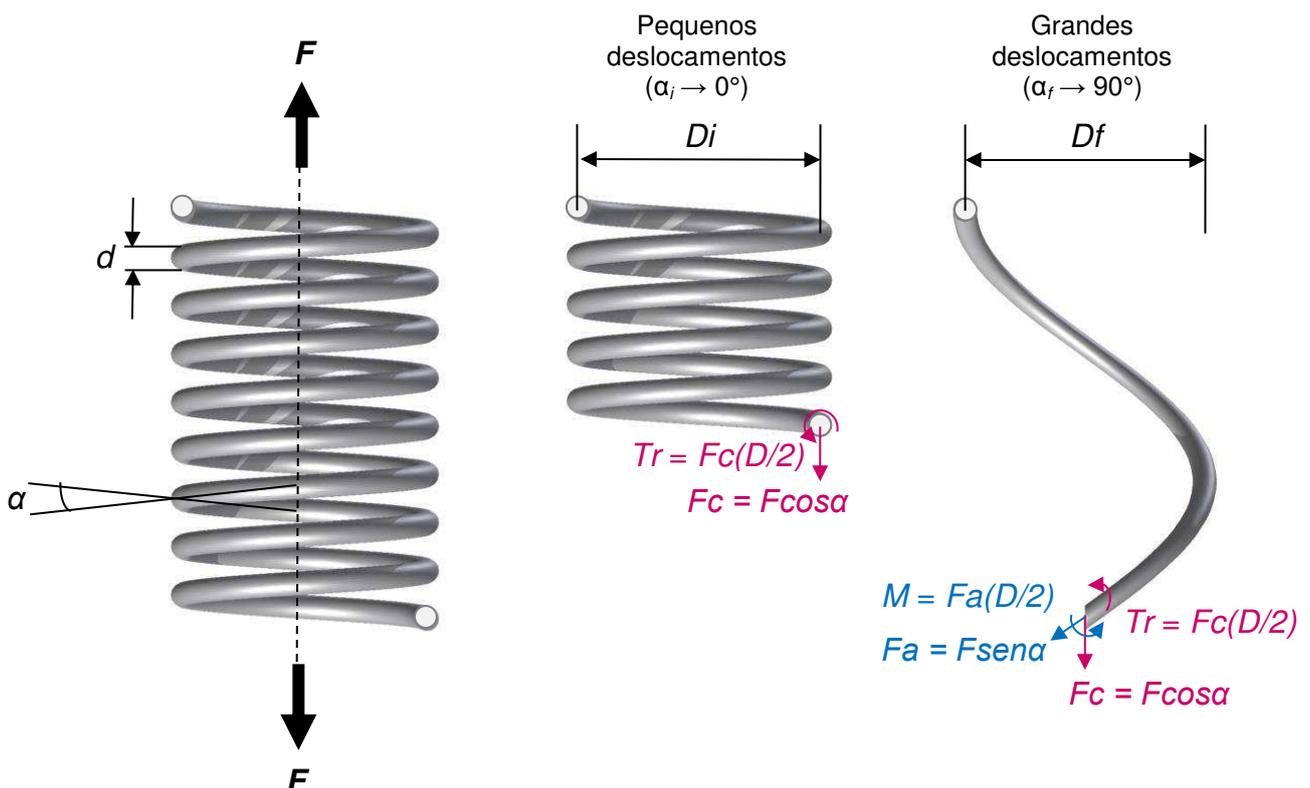
4.6 Comportamento Mecânico de Molas de LMF

Molas helicoidais são elementos de máquina usados extensivamente em sistemas mecânicos quando se deseja características como flexibilidade, aplicação controlada de força ou torque, ou ainda armazenamento e liberação de energia (BUDYNAS E NISBETT, 2011). A relação entre força e deflexão na região de utilização da mola pode ser linear ou não-linear. Esta relação depende basicamente

da geometria e do material usado na fabricação. Molas helicoidais fabricadas a partir de metais clássicos tem comportamento linear, enquanto molas helicoidais de LMF apresentam não-linearidades na faixa do diagrama força-deflexão em que são utilizadas.

Devido a sua importância em projetos mecânicos, a mecânica das molas helicoidais foi intensamente estudada e o comportamento mecânico de molas clássicas, isto é, fabricadas com ligas metálicas convencionais, é bem estabelecido pela mecânica dos sólidos. A Figura 13 mostra uma mola helicoidal submetida a uma força axial, com as correspondentes reações mecânicas na seção transversal no fio da mola.

Figura 13– Esquema de uma mola helicoidal carregada axialmente e diagrama de corpo livre sobre carregamento.



(Fonte: AN et al, 2012 - adaptado).

A mola de diâmetro D , ângulo de espira α e fabricada com fio de diâmetro d é submetida a um carregamento uniaxial trativo F . Este carregamento vai gerar na seção transversal do fio da mola uma força cisalhante F_c , uma força axial F_a , um

torque Tr e um momento fletor M . A força F aplicada provoca, além da torção no fio, uma tendência a diminuir o diâmetro D da mola. Na Figura 13, D_f indica o diâmetro final da mola após a aplicação da carga.

A Equação (1) relaciona a deflexão sofrida e a força aplicada em uma mola helicoidal que experimenta grandes deformações. O termo a esquerda, contendo o módulo de elasticidade transversal, G , é o termo que representa os efeitos do torque; e o termo da direita, contendo o módulo de elasticidade longitudinal, E , representa os efeitos do momento fletor. Verica-se facilmente que os efeitos da flexão, no termo mais a direita, são significativos quando o ângulo de espira cresce. A Equação (2) apresenta o diâmetro final da mola em função do ângulo de espira.

$$\delta = \frac{8FD_f^3n}{d^4\cos\alpha} \left(\frac{\cos^2\alpha}{G} + \frac{2\sin^2\alpha}{E} \right) \quad (1)$$

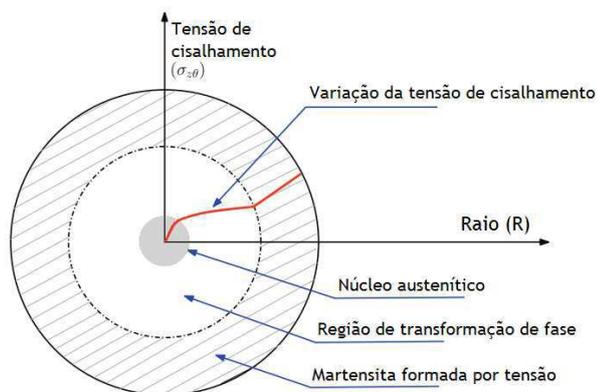
$$D_f = D_i \left(\frac{\cos\alpha_f}{\cos\alpha_i} \right) \quad (2)$$

em que G é o módulo de elasticidade transversal, ou simplesmente módulo de cisalhamento e E é o módulo de elasticidade longitudinal, ambos em Pa; n é o número de espiras ativas, α é o ângulo de espira e δ é a deflexão da mola em m.

A Figura 14 mostra a distribuição teórica da tensão de cisalhamento na seção transversal do fio de uma mola de LMF deformada em tração. A tensão é proporcional ao raio do fio e, portanto, a tensão máxima é observada em sua superfície externa. A transformação de fase ocorre de fora para dentro no sentido radial do fio de LMF, como ilustra a curva em vermelho na figura.

Na prática este gradiente de tensão é excêntrico devido a outro efeito observado em molas helicoidais, causado pela curvatura do fio, natural nesta geometria. Esta curvatura em torno do eixo da mola aumenta a tensão no lado da seção transversal do fio mais próximo ao eixo longitudinal da mola, enquanto em um elemento retilíneo a distribuição da tensão cisalhante é simétrica em relação ao eixo longitudinal. A Figura 15 ilustra uma distribuição de tensão de cisalhamento em uma seção transversal de (a) um fio de mola helicoidal onde o efeito da curvatura foi considerado e (b) um elemento retilíneo, onde tal efeito é inexistente.

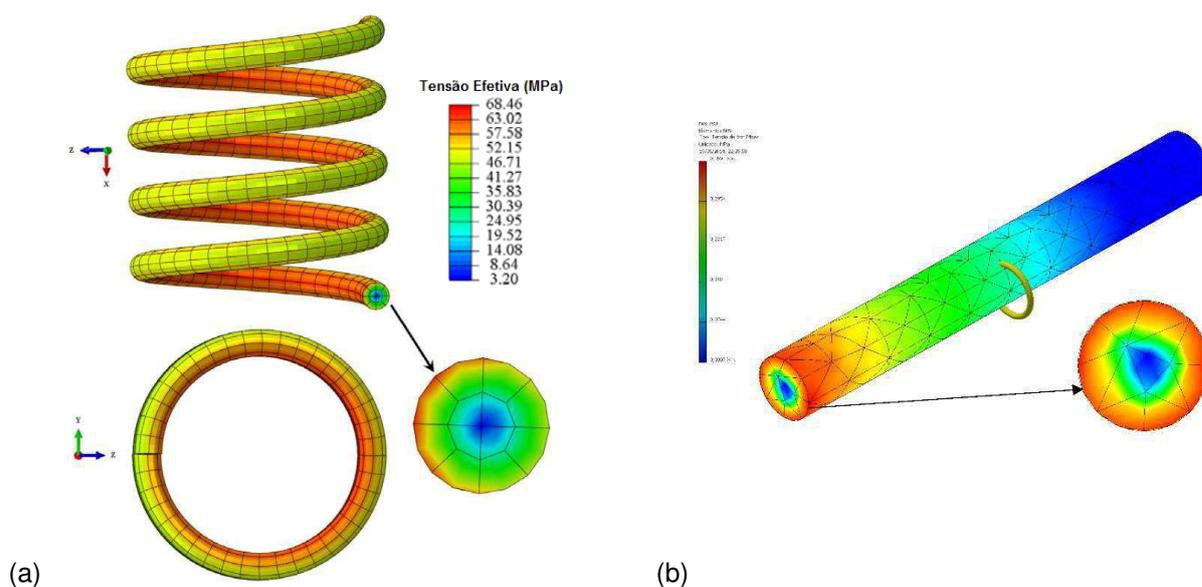
Figura 14 – Esquema da distribuição da tensão de cisalhamento na seção transversal do fio de uma mola de LMF superelástica sob carregamento axial.



(Fonte: RAO e SRINIVASA, 2013 - adaptado).

Na abordagem de molas clássicas, o efeito da curvatura é representado por um fator de curvatura, K , que pode ser calculado a partir de uma relação envolvendo o chamado *índice de mola*, C , que é a razão do diâmetro da mola, D , pelo diâmetro do fio, d (BUDYNAS e NISBETT, 2011).

Figura 15 – Efeito da curvatura de uma mola helicoidal sobre uma distribuição de tensão de cisalhamento na seção transversal. (a) Resultado de simulação mostrando a seção transversal de uma mola helicoidal submetida a uma força axial onde o efeito da curvatura foi considerado. (b) Resultado para o caso de uma barra, onde as tensões são radialmente simétricas.



(Fonte: a) SALEEB et al, 2013; b) autoria própria).

Para o caso de molas clássicas, pequenos deslocamentos são efetuados e disto resulta que o ângulo de espira α , a força de cisalhamento F_c , a força axial F_a e o momento fletor M são desprezados no cálculo da força da mola (AN et al, 2012; BUDYNAS e NISBETT, 2011). A Eq. (3) é então usada para calcular a relação entre a força aplicada a uma mola helicoidal *linear* e a deflexão produzida. Esta equação resulta do caso particular da Eq. (1) quando o ângulo de espira, α , tende a 0° .

$$F = \frac{Gd^4}{8D^3n} \delta \quad \rightarrow \quad G = \frac{F}{\delta} \left(\frac{8D^3n}{d^4} \right) \quad (3)$$

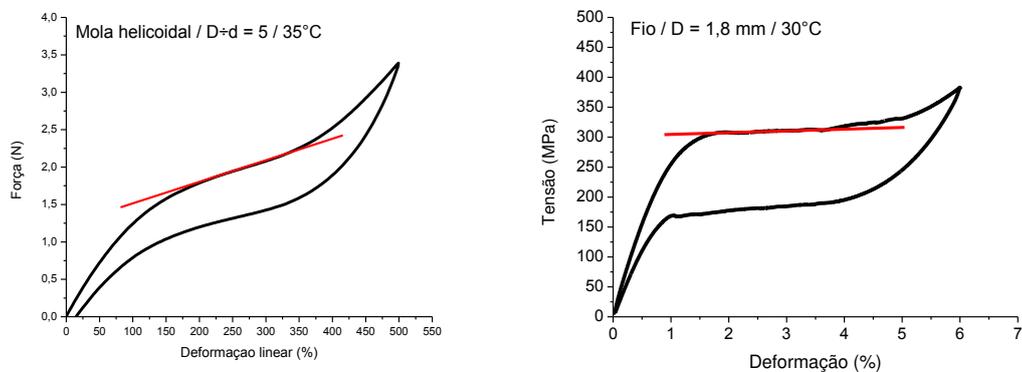
Do mesmo caso resulta que para pequenas deformações a diminuição do diâmetro da mola é desprezível. Isto é facilmente verificado na Eq. (2) quando $\alpha_f \rightarrow 0^\circ$ ($D_f \rightarrow D_i$).

A expressão pode ser usada para prever o comportamento de molas de LMF em sua região linear elástica e estimar o módulo de cisalhamento, G , do material. Porém, quando o carregamento ultrapassa certo limite, as LMF começam a transformar de fase por tensão mecânica, no caso da superelasticidade, ou a martensita começa a ser reorientada, em um processo de alinhamento de maclas, em baixas temperaturas. Estes dois fenômenos representam não-linearidades na relação força-deflexão. Nestes casos as deformações são apreciáveis, tornando não desprezíveis o ângulo α , que chega a tender a 90° , o torque, o momento fletor e a redução do diâmetro da mola. Alguns modelos físicos consideram desprezíveis os efeitos das forças axial e de cisalhamento, assim como o efeito da curvatura, pois são bem menores comparados ao torque e ao momento fletor para molas com índice entre 4 e 12 – maioria das molas helicoidais (SEDLÁK et al, 2014; AN et al, 2012; AGUIAR et al, 2010).

Uma segunda não-linearidade ocorre quando uma força adicional é aplicada a mola helicoidal e ocorre uma diminuição apreciável do diâmetro da mola, D (AN et al, 2012). Isto reduz o índice da mola, C , e faz a rigidez da mola aumentar rapidamente. Esta segunda não-linearidade torna-se significativa ainda enquanto a mola está em processo de transformação de fase, no caso superelástico, ou quando as maclas da martensita estão se alinhando, no caso do EMF. Assim, ocorre a sobreposição de duas não-linearidades e por consequência as curvas força-deflexão

de molas helicoidais apresentam patamares de transformação mais inclinados em relação às curvas tensão – deformação de elementos unidimensionais como fios e barras, como indicado na Figura 16. É também por esta mesma razão que, na superelasticidade, o módulo de elasticidade da martensita induzida por tensão é mais elevado que o da austenita em molas de LMF.

Figura 16 – Efeito do enrijecimento causado pelos grandes níveis de deformação em molas helicoidais. (a) Curva clássica força-deslocamento de uma mola helicoidal. (b) Curva tensão-deformação de um fio de 1,8 mm de diâmetro submetido a tração.



(Fonte: a) autoria própria; b) DE OLIVEIRA, 2014).

O uso de elementos de mola helicoidal é preferível quando se deseja grandes deslocamentos, em detrimento da realização de um alto nível de trabalho mecânico. Para este segundo caso, elementos unidimensionais são mais adequados. Isto ocorre porque nas molas a natureza do campo de tensão experimentado é predominantemente cisalhante, o que permite atingir deformações axiais bem maiores que no caso de fios e barras, onde a tensão é normal e a resistência do material é maior. Por questões práticas, na caracterização termomecânica de molas de LMF, curvas de força-deflexão ou força-deformação linear são extraídas experimentalmente, principalmente para molas helicoidais de pequenas dimensões, em detrimento de curvas tensão-deformação.

4.7 Efeito de Tratamentos Térmicos em LMF NiTi

A propriedade que mais afeta o comportamento das LMF são suas temperaturas de transformação de fase, que por sua vez dependem intimamente da composição e do processamento termomecânico da liga. O sucesso do desempenho de LMF em variadas aplicações depende do controle destas propriedades de transformação de fase, assim como de suas propriedades mecânicas (DREXEL et al, 2008). Na tentativa de fabricar LMF com temperaturas específicas, o controle da composição é essencial, embora não seja tão simples executar esta tarefa (COSTA et al, 2014).

A realização de tratamentos térmicos para alívio de tensões, também chamados de tratamentos de recozimento intermediário (CALLISTER, 2008) ou envelhecimento (já que geralmente podem produzir precipitados na rede cristalina) é uma das maneiras mais conhecidas e usadas para manipular propriedades mecânicas em metais, e com as LMF não é diferente. Enquanto os efeitos da conformação mecânica, principalmente a frio, afetam o material no sentido de aumentar o campo de tensões internas e conseqüentemente aumentar as tensões de transformação de fase, os recozimentos aliviam os campos de tensão gradualmente com a temperatura, recuperando a mobilidade atômica e produzindo uma redução em propriedades como dureza, tensão de escoamento e nível de encruamento (SADIQ et al, 2010).

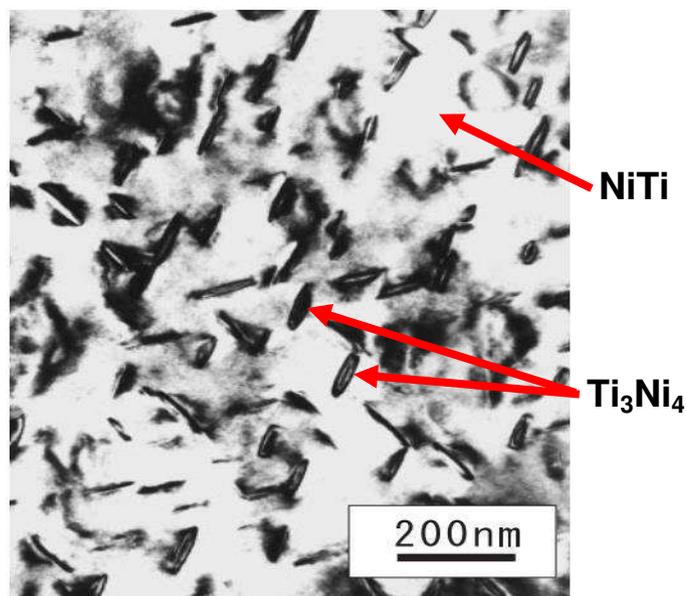
O recozimento é um tratamento térmico cujo objetivo pode ser o alívio de tensões internas mas também a redução da resistência e aumento da ductilidade e tenacidade, ou ainda a produção de microestruturas específicas. O tratamento ocorre em três estágios: aquecimento até a temperatura desejada, manutenção nesta temperatura e finalmente o resfriamento, geralmente até a temperatura ambiente. Para um recozimento intermediário a temperatura deve ser mais baixa que a de transformação eutetóide, que no caso das LMF NiTi é de cerca de 630°C. Uma transformação eutetóide ocorre na decomposição de uma fase sólida em outras fases sólidas. A temperatura e o tempo a que o material é exposto tem bastante influência sobre o resultado do tratamento (CALLISTER, 2008).

O recozimento, dependendo da temperatura e tempo, além de aliviar tensões internas, eliminando defeitos na rede cristalina, afeta a composição da LMF NiTi no

sentido de favorecer a formação de precipitados sólidos. Sabe-se que em ligas ricas em Ni (a partir de 50,5%at) ocorre a formação de precipitados ricos em Ni e assim a quantidade deste elemento na matriz é diminuída. Por sua vez, uma menor quantidade de Ni acarreta no aumento das temperaturas de transformação.

Otsuka e Wayman (1998) apresentaram uma curva TTT (tempo-temperatura-transformação) para uma LMF NiTi com 52%at de Ni, em que, dependendo da temperatura a partir da qual ocorre o resfriamento, tem-se uma combinação de formação de precipitados ricos em Ni. A literatura mostra que o precipitado metaestável Ti_3Ni_4 é observado após recozimentos e é responsável por mudanças no comportamento termomecânico das LMF NiTi ricas em Ni (CHAN e MAN, 2013; DREXEL et al, 2006; LI et al, 2005; WANG et al, 2002). Entre estas mudanças pode-se citar: aumento das temperaturas de transformação, diminuição da rigidez e dureza, e aparecimento da fase R. A Figura 17 mostra a observação, em microscópio eletrônico de transmissão, de uma amostra de LMF NiTi após recozimento a 500°C por 1h (NISHIDA et al, 2003).

Figura 17 – Microscopia eletrônica de transmissão em amostra de NiTi após recozimento a 500°C por 1h, com destaque para os precipitados de Ti_3Ni_4 .



(Fonte: NISHIDA et al, 2003).

Os precipitados Ti_3Ni_4 , semelhantes a grãos de arroz, podem ser facilmente reconhecidos na matriz de NiTi. Em ligas com teores de níquel superiores a 50,5%at, o endurecimento por precipitação da fase metaestável Ti_3Ni_4 ocorre com

tratamentos térmicos em temperaturas entre 300°C e 500°C (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

4.8 Aplicação de LMF como Elementos Senso-Atuadores

As LMF são fortes candidatas para o uso em sistemas ou estruturas funcionais. Além do efeito memória de forma e da superelasticidade, as LMF preenchem outros pré-requisitos importantes, sendo o principal deles a sua reduzida relação peso-potência produzida, situada dentre as tecnologias mais “leves” (NESPOLI et al, 2010).

Embora seja clara esta tendência global, ainda é pequeno o número de empresas que fabricam sistemas inteligentes ou os utilizam como componente. Por outro lado, o número de pesquisas e patentes confirma o rumo que o desenvolvimento de sistemas de engenharia está tomando. Estima-se que o número de artigos publicados e de patentes registradas sobre LMF apresente um crescimento de 266% e 288%, respectivamente, até o ano 2019 nos EUA em relação a 2009 (JANI et al, 2014). O diagrama da Figura 18 mostra a distribuição global de áreas de aplicação de elementos de LMF no ano de 2011.

Figura 18 – Distribuição de áreas de aplicação de elementos de LMF no mercado global em 2011.



(Fonte: JANI et al, 2014).

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as tendências de sistemas mecânicos funcionais e algumas aplicações em desenvolvimento serão mostradas.

4.8.1 Tendência à Miniaturização de Sistemas Mecânicos

Esta tendência nasceu da demanda por sistemas cada vez mais econômicos, não só energeticamente, mas em relação ao espaço ocupado e ao peso. Idealmente, um sistema deve executar o maior número de tarefas gastando a menor energia e sendo o mais compacto possível (NESPOLI et al, 2010). Em outras palavras, sua *densidade funcional* deve ser alta e as LMF têm totais condições de responder a esta demanda.

A integração e a miniaturização de microcontroladores e softwares avançados permitiram o progresso considerável na área de sensores, e.g. na área automotiva. Desde então, a demanda por LMF em aplicações de engenharia tem crescido em vários setores comerciais (JANI et al, 2014). O gráfico na Figura 18 comprova este fato. Além dos pré-requisitos básicos para a miniaturização – leveza e compacticidade – outras características desejáveis são a simplicidade dos mecanismos, baixo ruído sonoro, remotabilidade, habilidade sensorial, baixa energia de acionamento e suavidade de movimento (NESPOLI et al, 2010; YANG e GU, 2002). Todas estas propriedades são observadas em LMF que, em contrapartida, apresenta desvantagens como comportamento não-linear, forte dependência da vida em fadiga com a deformação imposta e baixa velocidade de atuação.

Nas subseções seguintes serão apresentados e discutidos conceitos, pré-requisitos e exemplos de aplicações das LMF como atuadores e sensores, dando ênfase a geometria de mola em sistemas miniaturizados.

4.8.2 Aplicações Estáticas e Dinâmicas

O efeito de memória de forma, fenômeno em que a recuperação de uma deformação ocorre por variação da temperatura, é usado na maioria das aplicações no regime quasi-estático. Devido às restrições de transferência de calor, maiores

velocidades de atuação demandam fontes de resfriamento que acabam diminuindo a eficiência energética do atuador baseado em LMF. A utilização de elementos em escala reduzida melhora parcialmente este problema, embora haja uma perda no trabalho mecânico produzido. Sabe-se que meios líquidos são mais eficientes para promover uma troca rápida de calor, contudo a preocupação com a estanqueidade será sempre necessária nesse caso (JANI et al, 2014). Para a superelasticidade aplicações estáticas envolvem a manutenção de um nível constante de força após uma pré-deformação. É o caso de elementos usados na medicina e ortodontia – stents, arcos e molas ortodônticas (AZAOUZI et al, 2013; WICHELHAUS et al, 2010; KURIBAYASHI et al, 2006; CAMPISTA, 2005; KULKARNI e BELLAMY, 2001).

Quanto às aplicações dinâmicas, dois princípios básicos são bastante utilizados: a atenuação dos efeitos de vibração mecânica através da superelasticidade, que proporciona alto grau de flexibilidade e amortecimento histerético (atuação passiva); e a proteção ativa de sistemas dinâmicos através da mudança de rigidez experimentada pela LMF durante a transformação de fase ativada pela variação da temperatura. Neste segundo princípio não é necessário, nem interessante, a deformação do elemento de LMF, apenas o aumento de rigidez proporcionado ao sistema, variando a frequência natural e evitando a ressonância.

Um bom exemplo envolvendo estes dois princípios é encontrado no desenvolvimento de aplicações civis e sísmicas. Na literatura é possível encontrar LMF aplicadas sob torção, tração e no reforço de estruturas de concreto para construção civil (ALAM et al, 2012; ALAM et al 2008; DOLCE e CARDONE, 2001a; DOLCE e CARDONE, 2001b)

4.8.3 Micro e Mini Atuadores

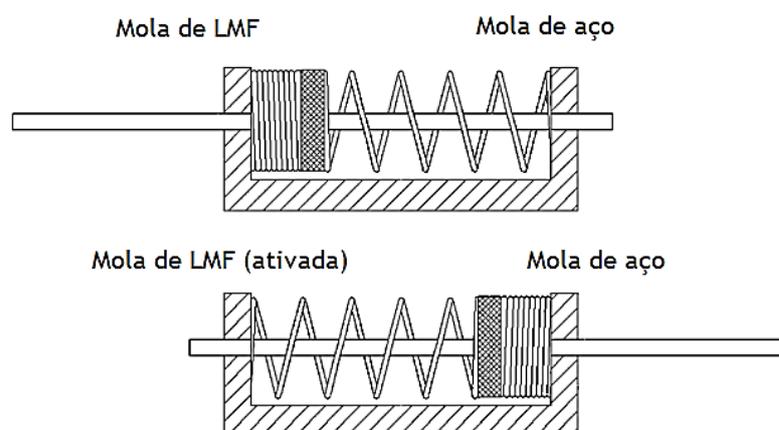
Atuadores de LMF são geralmente fabricados usando o EMF, preferencialmente a sua versão reversível (EMFD), que apresenta mais estabilidade e repetibilidade. Porém, é possível utilizar elementos de LMF superelásticos como atuadores, geralmente mantendo-os sob uma deformação constante, aquecendo o elemento para ativação e posteriormente resfriando-o para voltar a posição original.

Geralmente atuadores são projetados visando atingir uma força ou torque e/ou um deslocamento predeterminado. O tipo de deslocamento - linear ou rotacional – depende do projeto para a aplicação desejada.

Na literatura encontra-se um grande número de propostas e estudos sobre miniatuadores de LMF e, em muitos casos, o uso de minimolas helicoidais é preferido. HOLSCHUH e NEWMAN (2014) recentemente desenvolveram e caracterizaram atuadores de molas helicoidais de LMF com as menores dimensões possíveis (menor índice de mola) para o uso na confecção de tecidos arquitetizados para aplicações em vestimentas aeroespaciais. Foram reportadas relações entre força, comprimento e tensão elétrica para vários atuadores, chegando-se a demonstrar a habilidade de produzir forças lineares maiores que 8N e deformações de até 300%.

SWENSEN e DOLLAR (2014) e COSTANZA et al (2010) contribuíram para o desenvolvimento de atuadores de molas helicoidais de LMF usando o efeito memória de forma simples e efetuando a otimização destes atuadores baseados neste efeito. Ambos os autores mostraram técnicas e guias para projetar molas de LMF com a melhor combinação força-deslocamento. A Figura 19 mostra o tipo de atuador linear estudado.

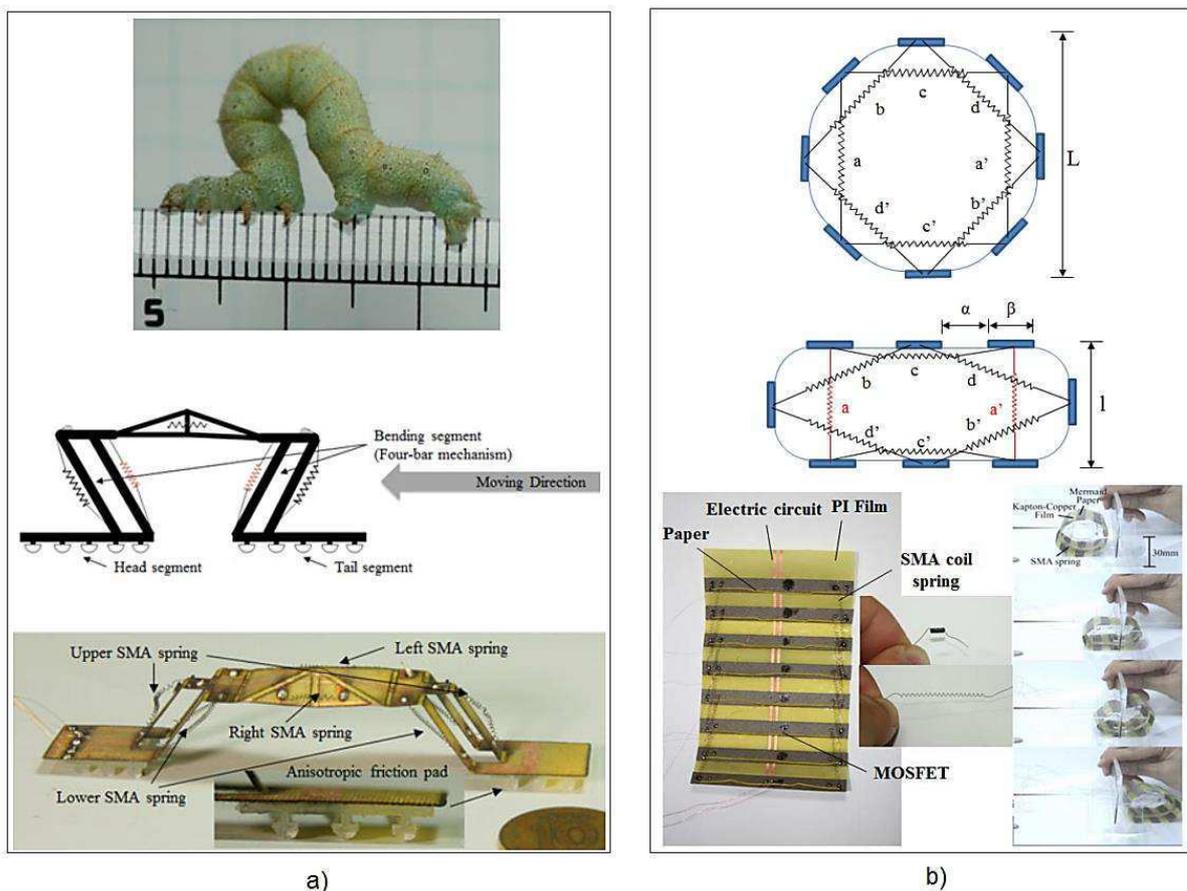
Figura 19 – Esquema do atuador linear de LMF estudado por COSTANZA et al (2010).



Koh e Cho (2013) propuseram um conceito de minirobô lagarta, batizado de Omegabot. O minirobô possui mecanismos que permitem sua locomoção em forma de ômega (Ω). Os mecanismos são ativados por minimolas helicoidais de LMF. Para

este caso, as molas selecionadas têm alto índice de mola para permitir um grande ângulo de inclinação de espiras. Por consequência, tem-se uma mola que resfria mais rapidamente e requer menos energia, sem comprometer a força e o deslocamento produzidos. A Figura 20a mostra o minirobô construído. Já Koh et al (2012) desenvolveram um atuador de molas helicoidais de LMF usado em uma roda segmentada deformável. Outros materiais usados neste trabalho são filmes poliméricos e papel de alta gramatura. O robô produz movimentos semelhantes aos de uma lagarta. Um esquema e protótipo podem ser vistos na Figura 20b.

Figura 20 – (a) Lagarta em um régua milimétrica, esquema do projeto do minirobô Omegabot e protótipo final do Omegabot. (b) Esquema do design da roda segmentada deformável com molas de LMF como atuadores; fabricação e testes da roda.



(Fonte: a) KOH e CHO, 2013; b) KOH et al, 2012)

Dong et al (2008) construíram um aerofólio de configuração otimizada para várias condições de vôo usando molas de LMF. Por outro lado, Han et al (2006) utilizaram molas helicoidais de LMF embebidas em colunas de resina epoxi para

melhorar sua resistência à flambagem. A mola é aquecida e, através do aumento de rigidez, reduziu efeitos de vibração na viga. O estudo experimental e numérico resultou no comprimento e localização ótimos da mola LMF na coluna para promover a melhor estabilidade, mostrando uma notável influência positiva.

Em uma revisão da literatura nesse tema, Nespoli et al (2010) apresentou conceitos como *miniaturador ideal*, *razões deslocamento-volume* e *força-volume* e *eficiência de miniaturização*, este último calculado como o trabalho mecânico realizado normalizado pelo volume do atuador. O conceito de miniaturador ideal foi formulado como segue:

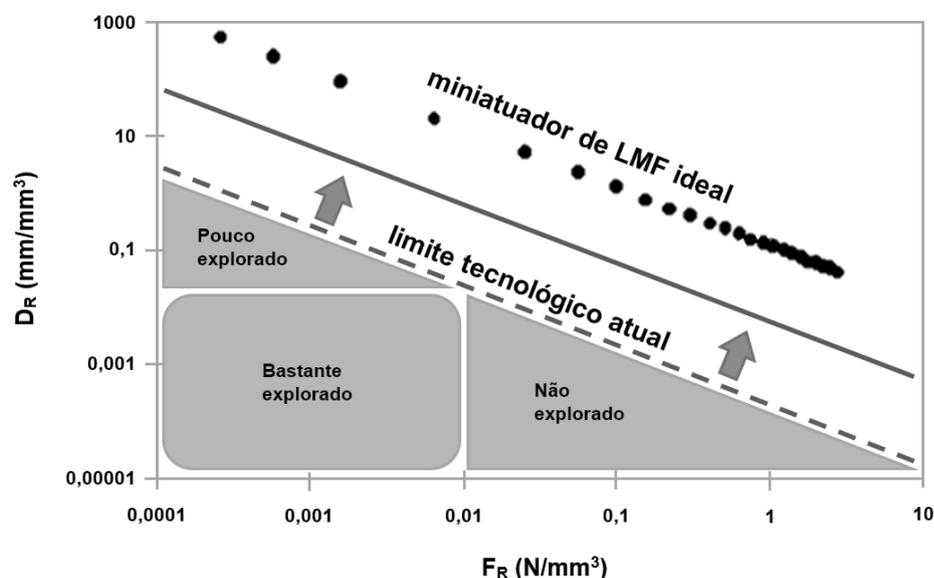
(...) definimos como um miniaturador de LMF ideal um atuador composto apenas por um fio de LMF de NiTi de volume 1 cm^3 . (...) O miniaturador de LMF ideal necessita de uma energia igual ao calor latente para transformar da fase austenita para a fase martensita e vice versa; nenhuma energia é perdida durante a transformação de fase porque não ocorre atrito. (NESPOLI et al, 2010, p. 156)

Assim, idealmente, deve-se buscar projetar minissistemas atuadores de LMF com mínimo de partes mecânicas, tendo o máximo de seu volume ocupado por LMF. Os outros conceitos foram estabelecidos com o objetivo de permitir tanto a comparação de diferentes atuadores entre si quanto estabelecer uma visão geral do quão distante estes atuadores estão do conceito idealizado.

Os autores concluíram que a eficiência do atuador é fortemente dependente de dois pré-requisitos de projeto: deslocamento e força. Quanto ao material com memória de forma, as ligas de NiTi são as melhores candidatas, pois apresentam os melhores desempenhos. Um gráfico interessante da razão deslocamento-volume (D_R) versus força-volume (F_R) mostra as combinações de D_R e F_R já exploradas e que ainda merecem mais investigação, conforme ilustra a Figura 21.

Finalmente, os autores destacaram o fato de que a geometria de molas helicoidais garantem o melhor desempenho mecânico para o elemento de LMF e as menores dimensões para atuadores miniaturizados.

Figura 21 – Perspectiva para o desenvolvimento de miniatuadores de LMF, comparando o limite de desempenho atingido atualmente com o de um miniatuador de LMF idealizado.



(Fonte: NESPOLI et al, 2010 - adaptado)

4.8.4 Sensores

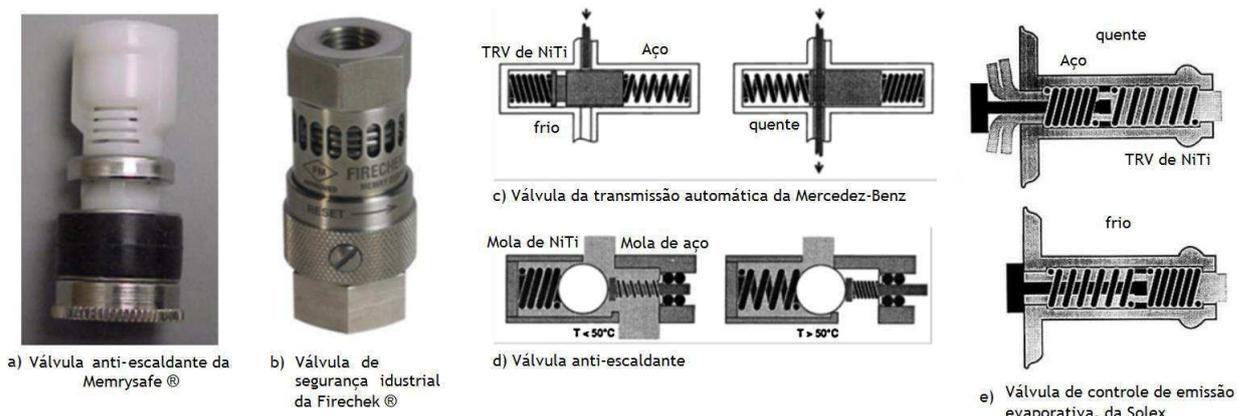
Graças a sua capacidade de se deformar e modificar suas propriedades físicas e mecânicas quando submetidas a variações de temperatura, as LMF podem ser usadas como sensores. Também, porque não seria interessante ignorar a geração de deslocamentos e forças quando da mudança de forma macroscópica, as LMF são bastante usadas como *sensores-atuadores*.

Os elementos sensores baseados em LMF trabalham detectando variações de temperatura (sensores térmicos) ou de posição e/ou força. Para efetuar este monitoramento, há várias propriedades e parâmetros que podem ser usadas por sofrerem variação significativa durante a transformação de fase. O módulo de elasticidade (rigidez), tensão crítica de transformação, algum fator geométrico como comprimento ou ângulo, a resistência elétrica e até a emissão acústica são exemplos de tais variáveis.

O estímulo externo ao sistema que causará uma perturbação medida pelo sensor pode ser de natureza diversa, desde que cause uma variação de força, deslocamento ou temperatura. Um sensor-atuador térmico que usa mola de LMF bastante difundido é denominado mola de razão termovariável (TRV – do inglês,

thermovariable rate spring). Este sensor-atuador linear usa duas molas: uma de NiTi e uma de aço. A rigidez da mola de aço é maior que a rigidez da martensita e menor que a rigidez da austenita. Quando ocorre, então, a mudança de fase, uma de duas posições é assumida, permitindo ou não a passagem de um fluxo. JANI et al (2014) aponta para o uso deste sensor-atuador em várias aplicações: em portas de fornos auto-limpantes, na transmissão automática de veículos da Mercedes-Benz para uma troca de marcha mais suave, no sistema de ventilação de um carburador produzido pela empresa francesa Solex (STOECKEL e WARAM, 1991) e em dispositivos de segurança domésticos e industriais de fluxo de água e gases quentes. A Figura 22 ilustra o mecanismo destas aplicações. Estes sensores são exemplos de aplicações consolidadas no mercado em vários setores.

Figura 22 – Exemplos de utilização comercial de válvulas TRV de NiTi.



(Fonte: JANI et al, 2014; STOECKEL, 1991)

Outro exemplo de sensor-atuador térmico é o desenvolvido por Chang et al (2008) que utiliza um filme fino de LMF para detecção de radiação infra-vermelha. Com a absorção da radiação o elemento fino é aquecido, levando à transformação de fase martensita-fase R e a flexão do elemento.

Na literatura encontra-se, além de sensores térmicos, sensores NiTi de deslocamento. Wang et al (2012) desenvolveu um sensor-atuador antagônico usando um par de fios de NiTi cujo controle é feito através da medição da variação da resistência elétrica. Os autores apontam para as vantagens de se usar esta propriedade em detrimento da resistência mecânica, pois a variação da primeira é muito mais significativa que da última. Ruth et al (2014) também mostrou ser

interessante a utilização da resistência elétrica para monitorar um sistema sensor-atuador de LMF. Com uma frequência de operação de 1Hz, o sensor de movimento angular baseado em LMF desenvolvido por estes autores demonstrou ser capaz de medir até $\pm 15^\circ$ com desvio de $\pm 0,06^\circ$.

Tung et al (2008) apresentou um minisensor de LMF para monitoramento da posição de catéteres. Nesse trabalho também foi usada a variação de resistência elétrica em uma faixa linear de LMF superelástica para executar o sensoramento. Para a fabricação do sensor, tubos NiTi superelásticos foram usinados a laser.

Oishi e Nagai (2005) desenvolveram um sensor de deformação de LMF usando emissões acústicas durante a transformação de fase como sinal de monitoramento. O sensor é usado para medir e localizar deformações para prevenção de danos.

4.9 Planejamento Experimental como Ferramenta na Otimização de Processos

Na natureza é bastante improvável que um fenômeno sofra a influência de apenas um fator, isto é, de uma única variável. É improvável também que estas variáveis não interajam entre si. Assim, no estudo de um fenômeno ou processo, é interessante poder avaliar a influência de vários fatores e da interação entre eles de forma quantitativa. Vale salientar que estas variáveis e seus valores assumidos podem ser quantitativos ou qualitativos.

O *planejamento experimental* ou *planejamento fatorial* é uma ferramenta usada em estudos estatísticos para realizar este tipo de análise. O principal objetivo deste método é de utilizar a estatística para otimizar um estudo experimental, no sentido de obter as respostas mais confiáveis, varrendo o maior espaço experimental possível e realizando o menor número de experimentos.

Neste método as variáveis independentes são chamadas de *fatores*. Os fatores influenciam as variáveis dependentes, denominados *respostas*. Cada fator assume valores, chamados de *níveis*. Um tipo de planejamento fatorial bastante comum, que utiliza apenas dois níveis para cada fator, é conhecido como 2^k , onde a base 2 representa o número de níveis estudados e k representa o número de

fatores. É o tipo de planejamento mais simples, pois 2 é número mínimo de níveis que cada fator pode assumir, para fins estatísticos.

O planejamento fatorial apresenta uma série de vantagens sobre outros métodos experimentais. A principal delas é de permitir a análise de vários fatores influenciando simultaneamente uma determinada resposta, e assim possibilitar a observação dos efeitos sinérgicos dos fatores estudados. Outras vantagens listadas por BOX et al (2005) são:

- requer um número relativamente menor de experimentos;
- a interpretação dos resultados produzidos pode ser realizada usando bom senso, aritmética elementar e gráficos computacionais;
- no caso de fatores quantitativos, se não for possível explorar completamente uma região muito ampla do espaço fatorial, o método geralmente determina uma direção promissora para realização de novos experimentos;
- particularmente os modelos 2^k , onde apenas dois valores de cada fator são estudados, são bastante úteis para determinar quais fatores são mais importantes para o processo ou fenômeno.

Para a execução do planejamento fatorial é útil utilizar uma tabela contendo a combinação de todos os fatores e os níveis usados. Esta tabela é chamada *matriz de planejamento*. Quando é utilizado um modelo fatorial 2^k os níveis são classificados como superior e inferior, e são representados por +1 e -1, respectivamente. Esta representação é útil para ordenar os experimentos na matriz de planejamento. No presente trabalho, por exemplo, foram selecionados dois fatores ($k=2$): a temperatura e o tempo de tratamento térmico; e dois níveis para cada fator: 300°C (-1) e 550°C (+1); 60 min (-1) e 180 min (+1), respectivamente. Assim, temos um modelo fatorial 2^2 .

No planejamento fatorial, após a seleção das variáveis importantes para o fenômeno e da escolha dos níveis de cada variável, são realizados $N = 2^k$ experimentos onde todas as combinações de fatores e níveis são realizadas. Neste caso o planejamento fatorial é dito completo. Em outros casos, quando o número de fatores estudados cresce muito, e conseqüentemente o número de ensaios aumenta

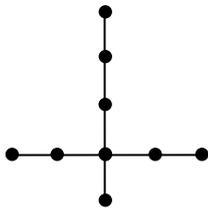
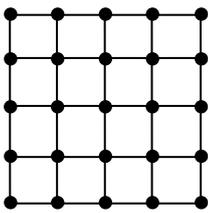
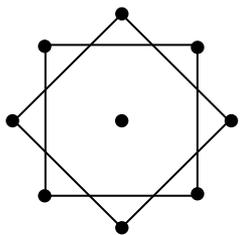
rapidamente, é interessante fazer planejamentos fatoriais fracionados. Isto é, é possível selecionar uma parcela mais significativa do planejamento, otimizando a análise.

Além dos N ensaios realizados é interessante e recomendado realizar ensaios no ponto central. Os pontos centrais equivalem à média aritmética dos níveis de cada fator e sua representação é feita com um 0 (zero) na matriz de planejamento. A realização de ensaios neste ponto permite o cálculo de resíduos e de erro padrão, além de evidenciar a qualidade da repetibilidade do fenômeno. O número mínimo recomendado de ensaios no ponto central é de 3 (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

O modelo discutido até agora (2^2 ensaios + 3 ensaios no ponto central) é um modelo linear. Em alguns casos é possível que um modelo de segunda ordem seja mais adequado para estimar o comportamento da variável dependente (resposta). É recomendado que em análises primárias adote-se um modelo linear e apenas depois de ter sido verificada a insuficiência do modelo para prever o fenômeno de estudo deva-se partir para utilização de modelos quadráticos. Para estes casos é necessário adicionar os chamados pontos axiais que ampliam a análise, estimando a *curvatura* da superfície de resposta. Este tipo de modelo é denominado *Delineamento Composto Central*. Para a escolha dos pontos axiais existem várias possibilidades. Uma delas, bastante utilizada, é denominada *Delineamento Composto Central Rotacional* (DCCR), onde os pontos axiais são do tipo $\pm\alpha$, onde $\alpha = \pm (2^k)^{1/4}$. De modo geral, num DCCR com 2 níveis, temos 2^k pontos fatoriais + $2 \cdot k$ pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Estes autores recomendam, inclusive, para o caso de análises com duas variáveis o uso do modelo DCCR, enfatizando a boa qualidade das informações obtidas.

Depois de expostos conceitos básicos para a compreensão do planejamento fatorial, mais particularmente do DCCR, é interessante avaliar o grau de vantagem de se utilizar tal delineamento experimental em detrimento de outros. A Tabela 1 compara de forma geral dois métodos com o planejamento fatorial. O método clássico *um fator por vez* é bastante usado e intuitivo.

Tabela 1 – Comparação entre métodos para conduzir experimentos para 2 variáveis estudadas.

Método	Representação no plano	Nº de ensaios (para $k=2$)	Vantagens e desvantagens
Um fator por vez		9	Mais difundido e usual, porém é bastante ineficiente, pois se existir interação entre as variáveis o método pode não encontrar uma solução por não explorar todo o espaço de soluções.
Matriz (combinação de todos os fatores)		25	Explora todo o espaço de soluções, porém necessita de um grande número de experimentos.
Delineamento Composto Central Rotacional		11	Utiliza um número menor de experimentos, porém explorando todo o espaço experimental.

(Fonte: RODRIGUES e IEMMA, 2009)

Neste método cada fator é variado separadamente, mantendo-se enquanto isso os outros constantes. Assim encontra-se o melhor resultado para um fator, que será por sua vez fixado neste valor “ótimo” para que os outros fatores sejam variados. A grande desvantagem deste método é de não verificar os efeitos de interação de fatores que podem ser importantes para o fenômeno. Por outro lado, é possível realizar-se experimentos com todas as combinações possíveis de todos os fatores. Porém a grande desvantagem desta análise completa é o grande número de experimentos, que aumenta o tempo e o custo da análise.

Finalmente, para o desenvolvimento de um planejamento experimental é necessário cumprir algumas etapas importantes (RODRIGUES e IEMMA, 2009):

- a. **Caracterização do problema:** reconhecimento preliminar do fenômeno e das variáveis que o influenciam;

- b. **Escolha dos fatores de influência, seus níveis e as respostas desejadas:** definir as variáveis independentes (fatores) que influenciam significativamente o fenômeno e as variáveis dependentes (respostas desejadas), assim como uma faixa de interesse para o estudo dos fatores (níveis);
- c. **Determinação de um modelo de planejamento de experimento:** para $k \leq 3$ deve-se optar por um planejamento fatorial completo. Acima de 3 fatores deve-se considerar um fatorial fracionado ou outra técnica de planejamento.
- d. **Realização dos experimentos;**
- e. **Análise dos dados obtidos:** realizar a ANOVA para verificar a qualidade de ajuste do modelo e utilizar superfícies de resposta e curvas de contorno para definição de faixas ótimas, quando o objetivo do planejamento for a otimização;
- f. **Conclusões e recomendações.**

4.9.1 Técnicas para Avaliação e Validação dos Modelos Produzidos pelo Planejamento Fatorial: Breve Revisão da ANOVA

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês *ANalysis Of VAriance*), é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno (TENUTA, 2014).

O princípio utilizado pela ANOVA é o de decompor a variância total observada, ou seja, a variação de todos os experimentos, atribuindo uma parte a fatores conhecidos e controláveis (variáveis independentes usadas no planejamento fatorial) e outra parte a fatores desconhecidos e incontroláveis (resíduos), de natureza aleatória (CECON et al, 2013; BANZATTO e KRONKA, 2006). O mesmo princípio é usado para o conceito de graus de liberdade (descrito no decorrer desta seção).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese H_0 , denominada *hipótese nula*, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em

um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a *hipótese alternativa* (H_1), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido.

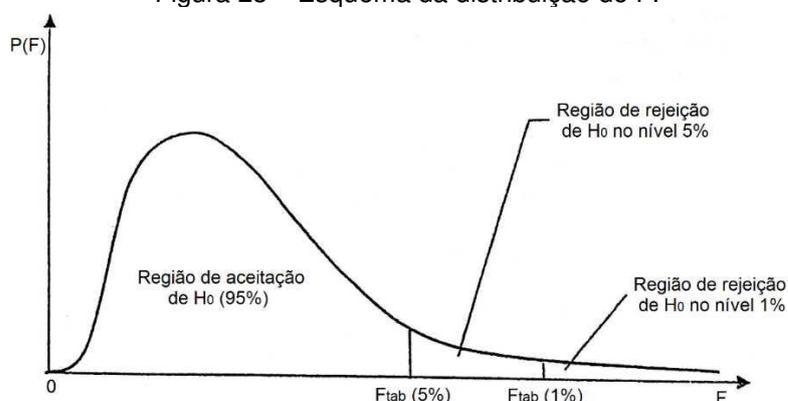
A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da probabilidade e estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados está em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;
- **Grau de liberdade:** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- **R² (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O R² varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R², mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;
- **Valor-p:** é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor prédefinido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor prédefinido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir.

O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;

- **Teste F:** o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, busca-se em tabelas de distribuição F (disponíveis nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . Se $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$, o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$ o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental. A Figura 23 ilustra a distribuição de F e dois níveis de rejeição.

Figura 23 – Esquema da distribuição de F.



(Fonte: BANZATTO e KRONKA, 2006)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

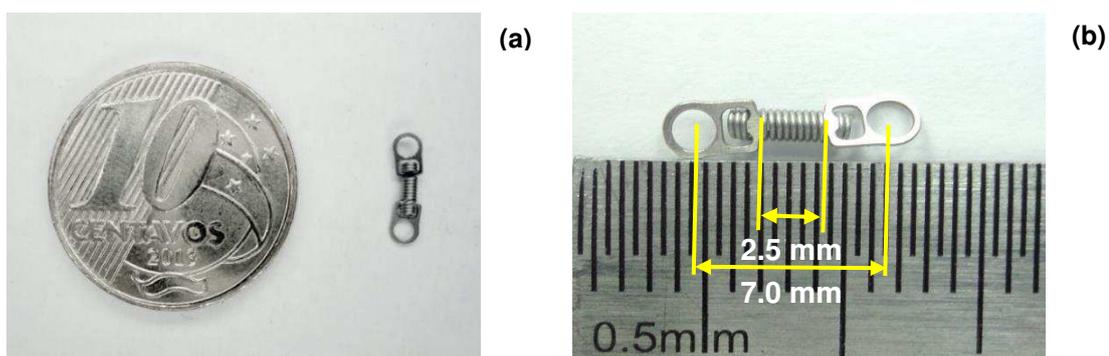
Todas as atividades desenvolvidas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.1 Minimolas de Nitinol

Minimolas helicoidais de tração de NiTi apresentando efeito superelástico à temperatura ambiente foram usadas nesta pesquisa. As minimolas originalmente tem função ortodôntica e são comercializadas no mercado nacional pela empresa Dental Morelli.

A Figura 24 mostra fotografias de uma minimola NiTi usada no trabalho. Em seu estado original, como recebida, as minimolas tem 7 mm de comprimento entre os olhais. O número de espiras ativas é 9 e o ângulo de espira inicial é praticamente zero, isto é, a mola inicialmente está completamente fechada, com as espiras em contato entre si. Para o cálculo da deformação linear experimentada pela mola foi considerado o comprimento útil de 2,5 mm. Como as molas são provenientes do mesmo fabricante e por ter-se observado que essas características geométricas pouco variavam entre as amostras, todas foram consideradas inicialmente iguais. O fabricante não informa dados sobre a composição do liga, apenas que trata-se de NiTi; e pelo fato de serem superelásticas o fabricante também não informa suas temperaturas de transformação.

Figura 24 – Fotografia das minimolas superelásticas de LMF NiTi usadas no trabalho. (a) Proporção comparativa. (b) Dimensão da minimola ($D = 1,25$ mm; $d = 0,25$ mm).



(Fonte: autoria própria)

5.2 Tratamentos Térmicos de Recozimento: Metodologia

O principal objetivo desta pesquisa foi de analisar as mudanças no comportamento termomecânico das minimolas de NiTi após diferentes tratamentos térmicos de recozimento. Este estudo foi realizado em duas etapas. A primeira consistiu em um estudo preliminar para avaliar o efeito apenas das temperaturas de recozimento sobre as propriedades termomecânicas de uma minimola. A segunda etapa buscou investigar a variação da temperatura e do tempo de tratamento e, para avaliar os efeitos destas duas variáveis simultaneamente, foi usado um planejamento fatorial. As subseções seguintes discorrerão com mais detalhes sobre as duas metodologias aplicadas.

5.2.1 Etapa 1: Estudo Preliminar sobre a Influência da Temperatura em Recozimentos de Curta Duração

Nesta etapa uma única minimola foi utilizada para todos os tratamentos térmicos. Quatro temperaturas de recozimento foram usadas: 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C, nesta ordem, e o tempo foi fixado em 20 minutos. A minimola foi resfriada ao ar após cada tratamento. Foi utilizado um forno resistivo para tratamentos térmicos da marca EDG, modelo F3000 10p.

A minimola, inicialmente como recebida, foi ensaiada termomecanicamente para servir como elemento de controle para posterior avaliação dos efeitos dos tratamentos térmicos. A seção 4.3 detalha os procedimentos usados para os ensaios e a obtenção das propriedades de interesse obtidas destes testes.

5.2.2 Etapa 2: Estudo da Influência Simultânea da Temperatura e do Tempo de Recozimento Utilizando um Planejamento Experimental

Nesta segunda etapa a variável tempo foi adicionada ao estudo da influência dos tratamentos de recozimento. Assim, um planejamento experimental foi utilizado para investigação da dependência conjunta destas variáveis.

Para algumas propriedades (constante da mola – Kc e módulo de cisalhamento - G), um modelo linear do tipo 2² experimentos + 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios mostrou ser suficientemente bom. A matriz de planejamento para estes casos é mostrada na Tabela 2, retirando-se apenas os pontos axiais (amostras 5 a 8). Para a energia dissipada (ED), o modelo escolhido foi do tipo 2² experimentos + 4 quatro pontos axiais + 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 2 completa).

A Figura 25 mostra no plano do espaço experimental todos os tratamentos térmicos realizados, tanto para os modelos lineares (retângulo principal) quanto para o modelo quadrático (espaço experimental completo), sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz de planejamento experimental utilizada.

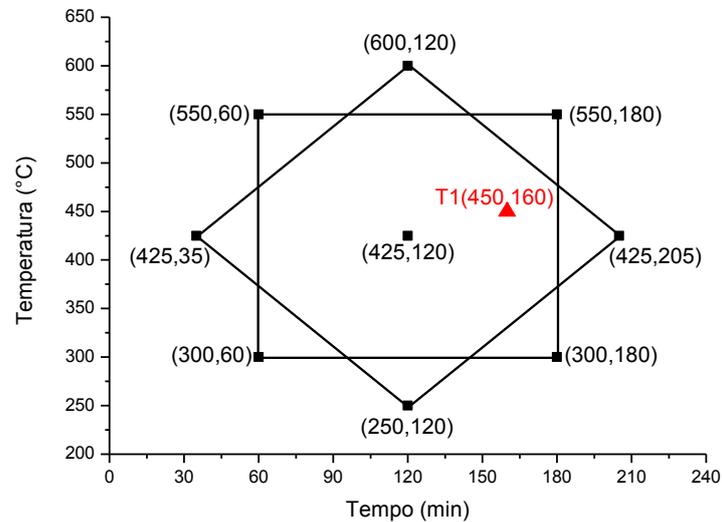
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	300 (-1)	60 (-1)
2	300 (-1)	180 (+1)
3	550 (+1)	60 (-1)
4	550 (+1)	180 (+1)
5	250 (-1,41)	120 (0)
6	600 (+1,41)	120 (0)
7	425 (0)	35 (-1,41)
8	425 (0)	205 (+1,41)
9	425 (0)	120 (0)
10	425 (0)	120 (0)
11	425 (0)	120 (0)

(Fonte: autoria própria)

Além das 11 minimolas utilizadas no planejamento experimental, mais uma foi preparada para fins de teste do modelo obtido. O ponto T1 na curva da Figura 25 é o ponto arbitrário escolhido. Após cada tratamento térmico foram realizados os mesmos ensaios que na etapa 1, descritos na subseção 4.3.

O software STATISTICA 7 foi usado para a obtenção dos modelos, assim como para a realização da ANOVA (obtenção de valores de R², valor-p e F_{calculado}).

Figura 25 – Configuração estrela com os tempos e temperaturas seleccionados para realização dos tratamentos térmicos, mais o ponto T1 para fins de teste do modelo obtido.



(Fonte: autoria própria)

5.3 Testes Termomecânicos Quase-Estáticos

Para verificação da influência dos tratamentos térmicos de recozimento sobre o comportamento termomecânico das minimolas de LMF NiTi foram investigadas as seguintes propriedades:

- temperaturas de transformação de fase;
- entalpias de transformação de fase;
- histerese térmica da transformação;
- rigidez da mola antes da transformação de fase;
- módulo de cisalhamento do material antes da transformação de fase;
- energia dissipada.

A seguir serão dadas explicações mais detalhadas da obtenção de cada uma destas propriedades.

5.3.1 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transformação e entalpias de transformação das minimolas de LMF NiTi foram obtidas a partir de ensaios de DSC. O equipamento

usado foi o DSC Q20, da marca TA Instruments disponível no LaMMEA. Os parâmetros usados foram: taxa de variação de temperatura de 5 °C/min e faixa de temperatura entre -70 °C e 150 °C.

Para a obtenção das amostras para ensaio DSC, algumas minimolas extras no estado como recebidas foram cortadas ao meio em uma cortadeira metalográfica de precisão, utilizando disco diamantado. Cada amostra para DSC teve cerca de 7 espiras ($m = 10,4 \text{ mg} \pm 9\%$). Na etapa 1, além de uma minimola inteira, uma única amostra cortada para DSC foi tratada a diferentes temperaturas. Na etapa 2, para cada tratamento de recozimento realizado, uma amostra para DSC foi preparada.

Gráficos de DSC semelhantes aos da Figura 11 foram obtidos e, a partir destas curvas, foram obtidas as temperaturas de transformação de fase através do traçado das tangentes aos picos; as áreas internas aos picos de transformação de fase foram integradas para obtenção das entalpias de transformação; e a histerese térmica foi obtida pela diferença entre as temperaturas de pico de transformação. Para uma melhor precisão, estas propriedades foram traçadas utilizando o próprio programa do equipamento DSC Q20, o Universal Analysis.

5.3.2 Ensaios Superelásticos Uniaxiais no DMA

Para a realização dos ensaios de força – deflexão nas minimolas de NiTi, o equipamento utilizado foi um analisador dinâmico mecânico (DMA), cuja função essencial é analisar propriedades viscoelásticas com a variação da temperatura por meio de ensaios dinâmicos. Porém, os ensaios realizados foram de caráter estático e isotérmico. A escolha da utilização do DMA na medição de propriedades termomecânicas das minimolas deveu-se a sua alta precisão e a disponibilidade de garras mecânicas miniaturizadas para fixar as amostras. Além disso, o equipamento permite efetuar o controle da temperatura no ambiente de ensaio com precisão, através de um forno resistivo. O DMA disponível no LaMMEA é o Q800 da marca TA Instruments (Figura 26a). As minimolas de NiTi foram submetidas a um esforço de tração uniaxial. A Figura 26b mostra a montagem no DMA utilizando a garra de tração para filmes ou amostras com superfície plana. As minimolas foram fixadas pelos olhais (ver Figura 26b).

Figura 26 – Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) Q800 da TA Instruments utilizado como mini máquina de ensaios termomecânicos. (a) Visão geral do equipamento. (b) Minimola helicoidal de NiTi fixada na garra de tração para realização dos ensaios.



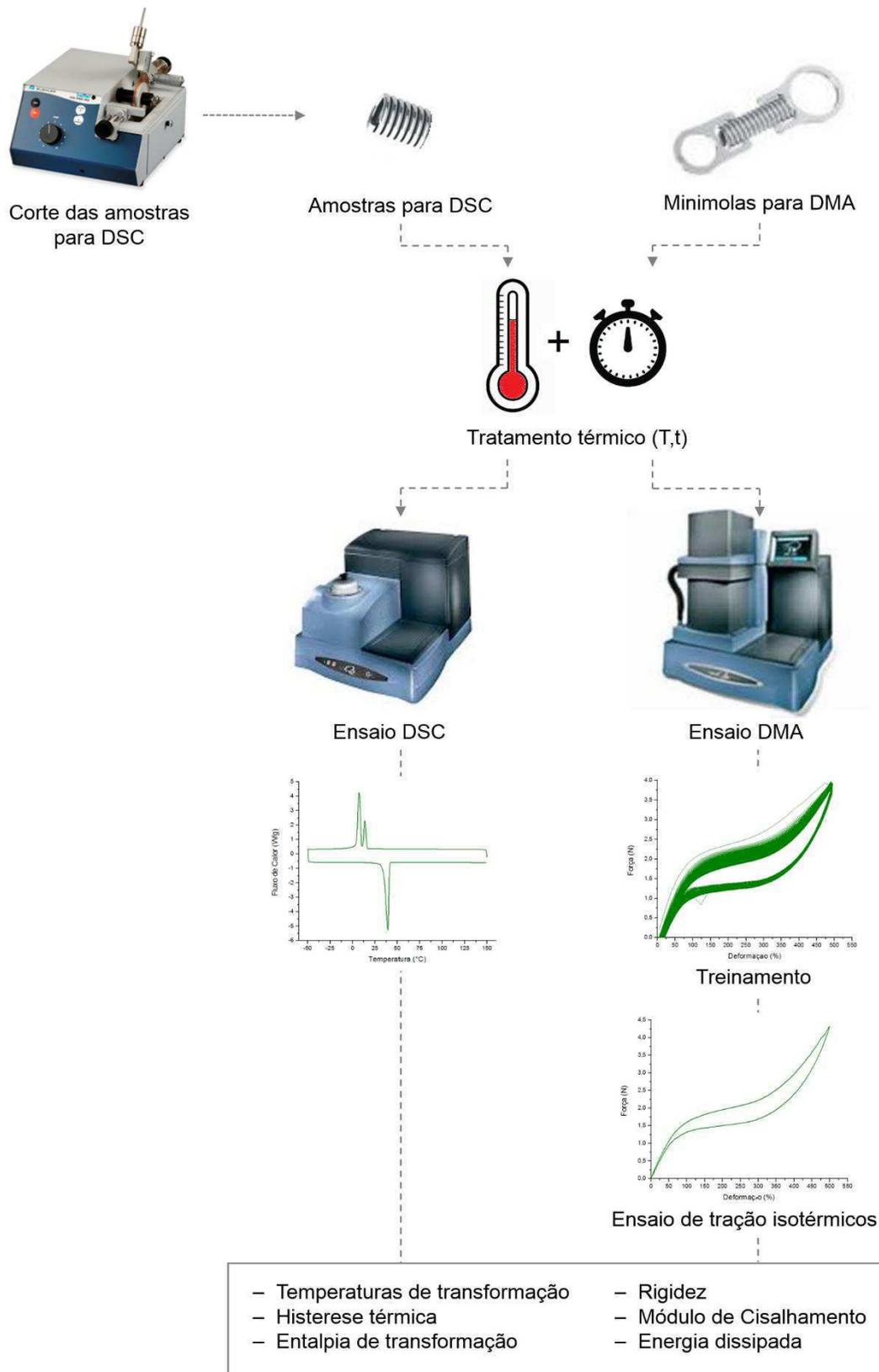
(Fonte: autoria própria)

Primeiramente foi realizado um treinamento cíclico em cada minimola tratada, a fim de estabilizar o comportamento do material. Cada treinamento foi realizado isotermicamente a uma temperatura correspondente a $T = (A_f + 20) ^\circ\text{C}$, para garantir que a ciclagem fosse realizada na fase austenítica, isto é, no estado superelástico. Neste treinamento foram realizados 250 ciclos mecânicos de carregamento e descarregamento até 500 % de deformação, com uma velocidade de 500 %/min.

Após o treinamento, ensaios de tração uniaxial isotérmicos foram realizados com uma taxa de 100 %/min até 500 % de deformação linear em cinco temperaturas diferentes: 30°C a 50°C com passo de 5°C para amostras da etapa 1; e 35 °C a 55°C com passo de 5°C para as amostras da etapa 2. Não foi viável reproduzir na etapa 2 os ensaios termomecânicos a 30°C devido a problemas no controle da temperatura quando esta é estabelecida próxima a 30°C. Como resultado destes ensaios foram obtidas curvas de força x deformação linear ou força vs. deslocamento, a partir das quais foram determinadas todas as propriedades mecânicas das minimolas.

A Figura 27 mostra um resumo esquemático dos procedimentos realizados para realização dos ensaios, até a obtenção das propriedades de interesse.

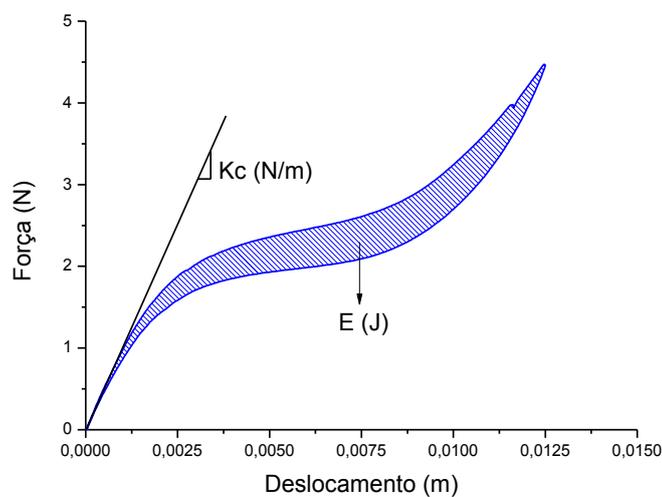
Figura 27 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.



(Fonte: autoria própria)

A partir das curvas força - deslocamento obtidas do ensaio no DMA, a rigidez no carregamento (K_c) e energia dissipada (ED) foram calculadas como ilustrado na Figura 28. O valor do módulo de cisalhamento (G) foi também calculado com a Eq. (3) usando os valor de K_c .

Figura 28 – Exemplo de uma curva superelástica típica da minimola de NiTi mostrando a metodologia usada para calcular a rigidez (K) e a energia dissipada (ED).



(Fonte: autoria própria)

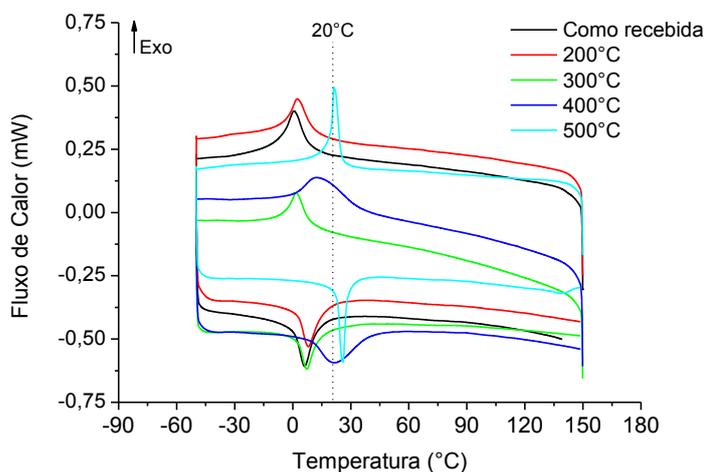
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Influência da Temperatura em Recozimentos de Curta Duração (Etapa 1)

6.1.1 Análise Térmica (DSC)

Os recozimentos de curta duração, limitados a alguns poucos minutos, são importantes técnicas usadas na conformação mecânica de LMF. Implantes e acessórios de NiTi desenvolvidos na área médico-odontológica são comumente submetidos a este tipo de tratamento (Vojtěch et al, 2014). Apesar da curta duração, a elevação da temperatura é suficiente para causar importantes variações no comportamento termomecânico destes materiais. Nesta primeira etapa de estudo uma minimola foi submetida a tratamentos térmicos por 20 minutos a temperaturas entre 200°C e 500°C. A Figura 29 mostra as curvas de calorimetria DSC obtidas antes e após os recozimentos.

Figura 29 – Curvas de ensaio DSC para a minimola de LMF de NiTi tratada a diferentes temperaturas por 20 min.



(Fonte: autoria própria)

Destas curvas foram extraídas as temperaturas de transformação de fase, a histerese térmica (ΔT_h) e a entalpia de transformação de fase (ΔH) em função da temperatura de tratamento térmico. A Tabela 3 mostra os valores de histerese e de entalpia obtidos.

Tabela 3 – Valores de histerese térmica e entalpia de transformação para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 1.

Temperatura de Recozimento	Histerese térmica (°C)	Entalpia de transformação (J/g)	
	(ΔT_h)	Direta (resfriamento)	Reversa (aquecimento)
Como recebida	5,50	4,42	4,13
200 °C	5,63	4,63	3,92
300 °C	5,35	3,56	3,85
400 °C	6,93	7,13	5,41
500 °C	4,70	4,72	5,11

(Fonte: autoria própria)

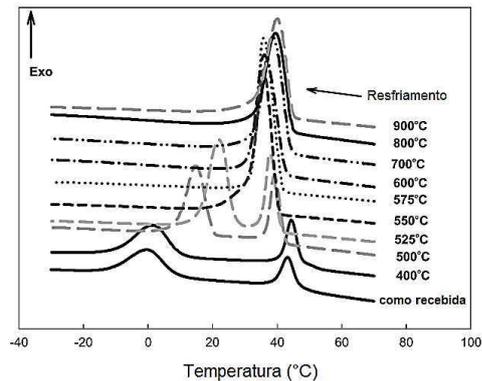
Antes de comentar sobre as temperaturas de transformação de fase optou-se por discutir as propriedades da Tabela 3. A partir delas concluiu-se que as transformações de fase observadas são na verdade transformações intermediárias (envolvendo a fase-R). Dois fatores levaram a esta conclusão: (1) a reduzida histerese térmica característica da fase-R, que em média foi de 5,6°C (OTSUKA e WAYMAN, 1998); (2) os baixos valores de entalpia de transformação ($\Delta H = 4,0$ J/g) tendo em vista que a transformação da fase-R libera pouca energia quando comparada com a transformação martensítica completa e sua reversa, que apresentam valores de entalpia típicos situados entre 19 e 32 J/g (MESCHEL et al, 2011; OTUBO et al, 2008; OTSUKA e WAYMAN, 1998).

A fase-R em LMF de NiTi é bastante evidente principalmente após tratamentos térmicos ou termomecânicos (Lagoudas, 2008; Otsuka e Wayman, 1998). À medida que a LMF NiTi é tratada termicamente em temperaturas mais elevadas, as temperaturas M_s e M_f tendem a aumentar e R_s e R_f (temperaturas de início e de fim da transformação da fase R no resfriamento, respectivamente) tendem a diminuir, fazendo os picos de transformação martensítica e da transformação intermediária da fase-R se sobreporem e causando uma transformação direta da austenita B2 para a martensita B19'. As curvas apresentadas no trabalho de Yoon e Yeo (2004), mostradas na Figura 30, ilustram este fenômeno mais claramente.

Por outro lado, processamentos mecânicos sem posterior tratamentos térmicos para alívio de tensões provocam o efeito inverso, afastando os picos M_p e R_p . Acredita-se que as minimolas de NiTi tenham sofrido deformação plástica severa

durante a conformação do fio em sua geometria helicoidal e o nível de tensões residuais tenha levado a transformação martensítica para faixas de temperaturas bastante baixas, fora da faixa atingida pelo equipamento DSC usado neste trabalho ($T_{\text{mín DSC}} = -70^{\circ}\text{C}$).

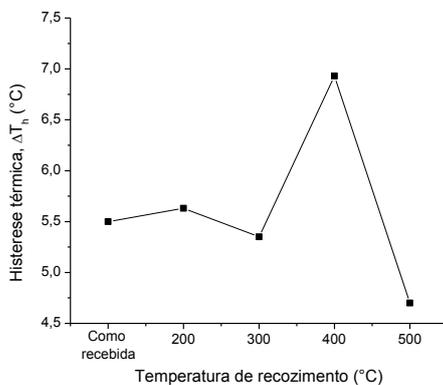
Figura 30 – Curvas de ensaio DSC de um fio de LMF NiTi rica em Ni e tratada termicamente a várias temperaturas por 30 min.



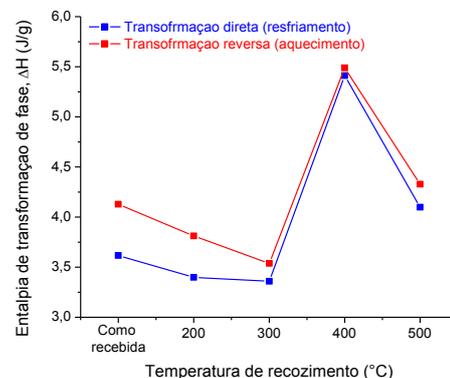
(Fonte: YOON e YEO, 2004).

A Figura 31 mostra, respectivamente, a variação da histerese térmica (a) e da entalpia de transformação (b) em função da temperatura de recozimento. A histerese térmica manteve-se praticamente constante até o recozimento a 300°C , aumentando significativamente no recozimento a 400°C (+26% em relação a amostra como recebida) e diminuindo com o tratamento a 500°C (-14% em relação a amostra como recebida).

Figura 31 – Comportamento térmico da minimola de NiTi superelástica. (a) Histerese térmica da minimola medida pela diferença entre as temperaturas de pico R_p (transformação direta) e A_p' (transformação reversa). (b) Entalpias de transformação de fase direta e reversa.



(a)



(b)

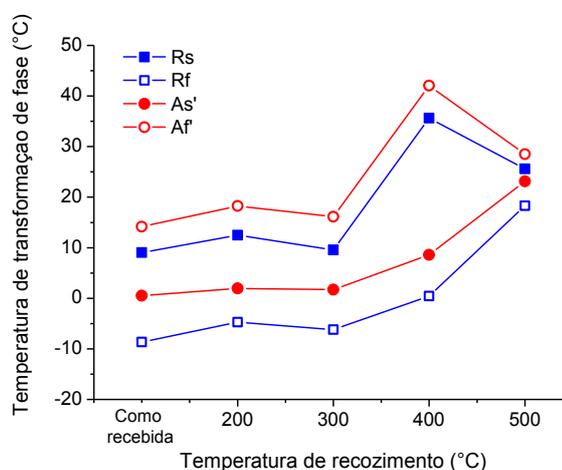
(Fonte: autoria própria)

A histerese em temperatura de LMF está intimamente relacionada à facilidade de movimento entre as interfaces cristalográficas durante a transformação de fase (OTSUKA e WAYMAN, 1998). Assim, menores valores de histerese indicam uma mobilidade maior entre as interfaces cristalinas. Com este princípio em mente, o aumento da histerese no tratamento a 400°C por 20 min pode estar relacionado com a precipitação de fases metaestáveis, que por sua vez funcionam como barreiras à mobilidade atômica. A literatura reporta que em LMF de NiTi superelásticas (ricas em %at de Ni) apenas tratamentos térmicos entre 400°C e 450°C favorecem fenômenos metalúrgicos tais como precipitação de fases metaestáveis (Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3) (JIANG et al, 2013; LAGOUDAS, 2008).

A diminuição abrupta da histerese no tratamento a 500°C por 20 min pode ser associada a um maior nível de alívio de tensões, que para esta temperatura teria sido o fenômeno predominante em detrimento do endurecimento por precipitação. Outros fenômenos como crescimento de grãos e recristalização podem também ter ocorrido nesta faixa de temperatura (VOJTĚCH et al., 2014), justificando a diminuição de histerese. Pelas mesmas razões, a entalpia variou de forma semelhante com o aumento da temperatura de tratamento.

A Figura 32 e a Tabela 4 mostram as temperaturas de transformação de fase (R_s e R_f para transformação direta; A_s' e A_f' para a transformação reversa) em função da temperatura de recozimento. Apenas a partir de 300°C foi possível verificar alguma modificação significativa nas temperaturas de transformação.

Figura 32 – Temperaturas de transformação de fase em função da temperatura de recozimento.



(Fonte: autoria própria)

Tabela 4 – Temperaturas de transformação de fase obtidas de ensaio DSC para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 1.

Temperatura de Transformação de Fase (°C)				
Temperatura de Recozimento	R_s	R_f	A_s'	A_f'
Como recebida	9,0	-8,7	0,5	14,1
200 °C	12,5	-4,7	1,9	18,2
300 °C	9,6	-6,2	1,7	16,1
400 °C	35,6	0,4	8,6	42,1
500 °C	25,6	18,3	23,1	28,5

(Fonte: autoria própria)

Todas as temperaturas aumentaram com o recozimento a 400°C, o que é um provável efeito da formação de precipitados ricos em Ni, retirando este elemento da fase de equilíbrio NiTi e fazendo assim as temperaturas de transformação aumentarem. No tratamento a 500°C observa-se um comportamento das temperaturas de transformação que indica que a fase R começa a desaparecer: as temperaturas R_s e A_f' tendem a diminuir e as temperaturas A_s' e R_f tendem a aumentar, estreitando o pico de transformação da fase R (ver Figura 32). Este comportamento é acompanhado da diminuição da entalpia de transformação, devido à menor área interna aos picos de transformação; e da histerese térmica.

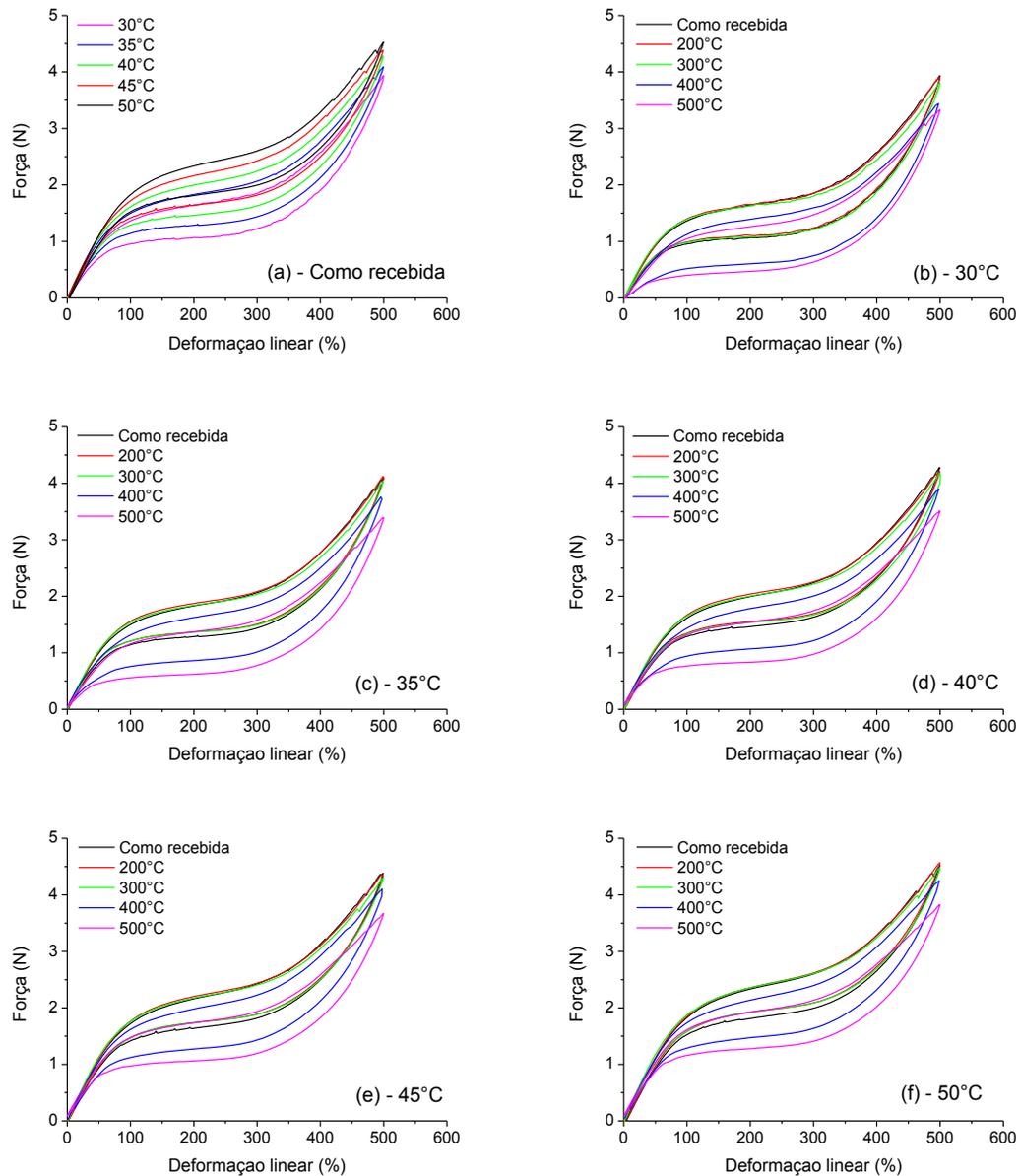
6.1.2 Análise Termomecânica (DMA)

A Figura 33 mostra um conjunto de curvas superelásticas de força - deformação linear da minimola de NiTi, demonstrando como os recozimentos afetaram qualitativamente seu comportamento. A Figura 33a mostra este comportamento em função da temperatura de ensaio, permitindo observar um aumento proporcional da força com a temperatura.

Nas Figuras 33b a 33f o comportamento termomecânico da minimola é mostrado em função da temperatura de recozimento. Foi observado que o aumento na temperatura de tratamento térmico provocou uma diminuição da força para atingir-se o mesmo nível de deformação linear. Contudo, os recozimentos realizados a 200°C e 300°C por 20 min causaram praticamente nenhuma mudança no

comportamento termomecânico das minimolas, indicando a existência de uma temperatura mínima de recozimento para provocar alívio de tensões no material.

Figura 33 – Comportamento termomecânico da minimola de LMF NiTi superelástica usada na etapa 1 em função da temperature de recozimento.



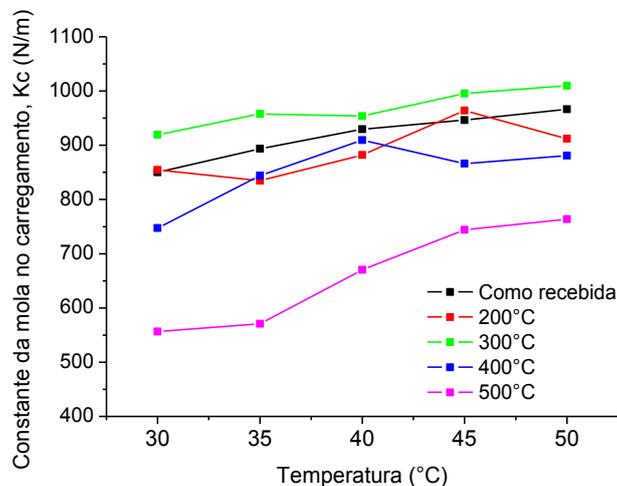
(Fonte: autoria própria)

Como estes elementos são usados na área biomédica, este resultado indica, por exemplo, que a exposição deste material a temperaturas até 300°C por 20 min para fins de esterilização não afetará a resposta termomecânica do elemento. Por

outro lado, os recozimentos a 400°C e 500°C causaram uma diminuição significativa nos níveis de força atingidos pela mola, acompanhados de um aumento na área do ciclo superelástico, indicando uma diminuição da rigidez e um aumento na capacidade de dissipação de energia do material. Apesar da provável formação de precipitados ricos em Ni contribuir para o aumento da dureza do material, a retirada de Ni da matriz de NiTi leva ao aumento das temperaturas de transformação, fazendo com que o material apresente rigidez menor na mesma temperatura ambiente.

A Figura 34 mostra a constante da minimola no carregamento (rigidez, K_c) calculada a partir das curvas da Figura 33 entre 0% e 30% de deformação linear, garantindo assim o cálculo de K_c em uma fase homogênea para todas as temperaturas de ensaio.

Figura 34 – Valores absolutos da constante de mola no carregamento superelástico, K_c , em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento.



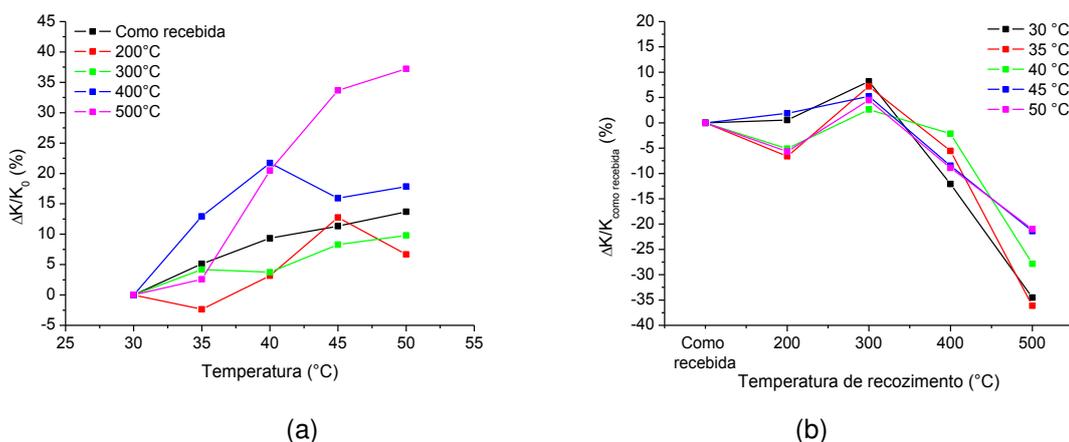
(Fonte: autoria própria)

Os valores absolutos de K_c indicam que nesta fase cristalina (austenita) apenas os tratamentos a 400°C e 500°C foram capazes de modificar significativamente a rigidez da minimola, no sentido de diminuí-la. Para as outras temperaturas de recozimento os valores de K_c foram relativamente próximos. Para todas as temperaturas de recozimento estudadas foi observado um crescimento da constante da mola K_c com a temperatura de ensaio. Este resultado é equivalente à

Lei de Clausius-Clepeyron entre tensão mecânica e temperatura (OTSUKA & WAYMAN, 1998), embora K_c seja calculado a partir de valores de força e não de tensão.

A Figura 35a mostra a variação percentual de K_c em função da temperatura de ensaio, em relação a menor temperatura de ensaio (30°C). As minimolas recozidas a 400°C e 500°C tiveram uma variação máxima mais considerável (a 50°C), cerca de 18% e 37%, respectivamente. Para as outras temperaturas de recozimento foram observadas menores variações, entre 6,5% e 13% (a 50°C). A Figura 35b é mostrada para permitir uma melhor visualização do efeito da temperatura de recozimento sobre a rigidez K_c da minimola. A variação de K_c em relação ao valor da minimola *como recebida* é mostrado nesta figura. Como discutido anteriormente, pouca variação de K_c é observada até o recozimento a 300°C, indicando a existência de uma temperatura mínima (entre 300°C e 400°C) na qual o alívio de tensões produzido pelo recozimento é efetivo. Em temperaturas de recozimento maiores que 300°C são vistos os efeitos da diminuição de concentração de Ni da fase NiTi em detrimento da formação de precipitados. Este fenômeno provoca o aumento das temperaturas de transformação de fase, o que diminui a rigidez do material e que, conseqüentemente, diminuiu a constante da minimola.

Figura 35 – (a) Variação percentual do valor de K_c em relação a menor temperatura de ensaio (30°C). (b) Variação percentual de K_c em relação ao valor de K_c da amostra como recebida.

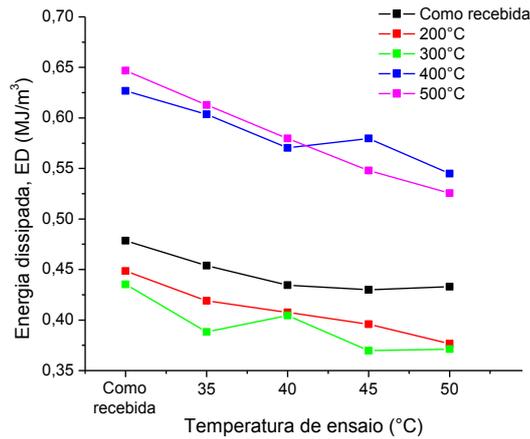


(Fonte: autoria própria)

A Figura 36 mostra as curvas de variação de energia dissipada, ED, calculadas como a área interna ao ciclo superelástico das curvas de força (N)-

deslocamento (m). A variação da energia dissipada é oposta ao comportamento de K_c e uma diminuição praticamente linear de ED foi observada com o aumento das temperaturas de ensaio.

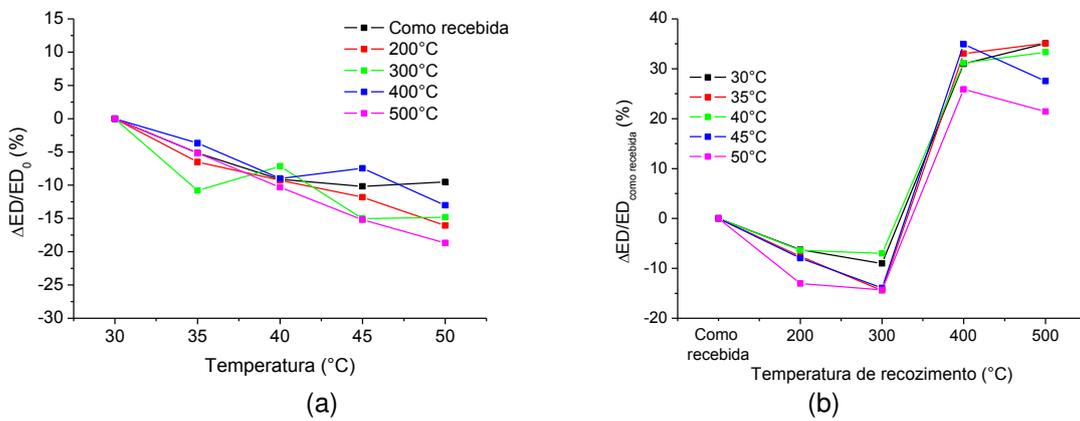
Figura 36 – Capacidade de dissipação de energia da minimola de NiTi superelástica em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento. (a) Valores absolutos.



(Fonte: autoria própria)

Na Figura 37a verifica-se a existência de dois níveis para ED: um menor onde se enquadram as minimolas como recebida e recozidas a 200°C e 300°C; e um mais alto com as minimolas recozidas a 400°C e 500°C.

Figura 37 – Capacidade de dissipação de energia da minimola de NiTi superelástica em função da temperatura de ensaio e da temperatura de recozimento. (a) Variação percentual de ED em relação a menor temperatura de ensaio (30°C). (b) Variação percentual de ED em relação ao valor de ED da amostra como recebida.



(Fonte: autoria própria)

A Figura 37a mostra que a máxima variação de ED foi de -19%, decorrente do aumento de 20°C na temperatura de ensaio para o recozimento a 500°C. A Figura 37b mostra uma variação relativamente homogênea de ED com o aumento da temperatura de recozimento para as diferentes temperaturas de ensaio. Novamente, dois níveis de energia dissipada podem ser facilmente identificados, de acordo com os valores absolutos apresentados na Figura 35a.

Utilizando os resultados obtidos de K_c nos ensaios a 30°C, foram calculados os valores de módulo de cisalhamento G para a minimolas como recebida e recozidas. Apenas o resultado de K_c a 30°C foi usado porque na literatura são encontrados valores de G a temperatura ambiente, apenas. Assim, para fins de comparação apenas os ensaios a 30°C foram relevantes.

Com a Equação (3) foram calculados os valores de G mostrados na Tabela 5. Nesta tabela onde são mostrados também os desvios percentuais em relação ao valor médio de uma faixa de valores de G (25 ~ 40 GPa) encontrada na literatura para LMF de NiTi na fase austenítica (AN et al, 2012).

Tabela 5 – Diferentes valores de módulo de cisalhamento (G , GPa) da LMF de NiTi superelástica das minimolas após recozimentos a diferentes temperaturas.

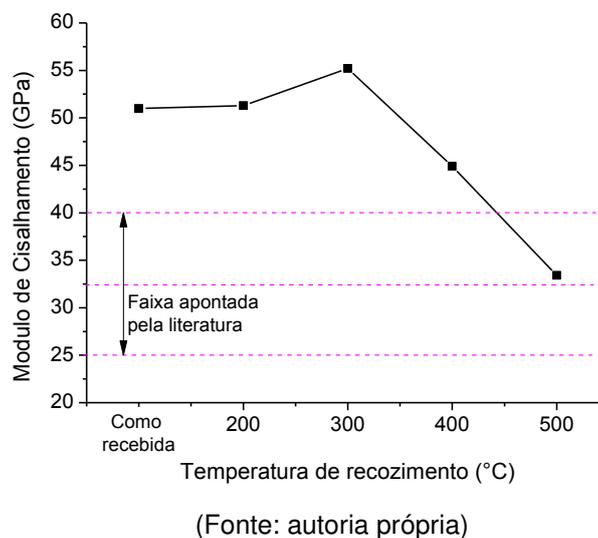
Temperatura de recozimento	Como recebida	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
G (GPa, a 30 °C)	51,0	51,3	55,2	44,9	33,4
$\Delta G/G_{\text{média}}$ (%)*	57	58	70	38	3

* Valor médio apontado pela literatura (32,5 GPa).

(Fonte: autoria própria)

A Figura 38 mostra a variação de G após os diferentes tratamentos de recozimento. Pode ser verificado que apenas o tratamento a 500°C foi capaz de trazer o módulo de cisalhamento para a faixa citada pela literatura. Este resultado é equivalente ao comportamento de K_c a 30°C observado na Figura 35b e a variação de G com a temperatura de recozimento deve-se aos mesmos fenômenos que influenciam a variação de K_c .

Figura 38 – Valores de módulo de cisalhamento a 30°C em função da temperatura de recozimento.



6.2 Influência da Temperatura e do Tempo de Recozimento (Etapa 2)

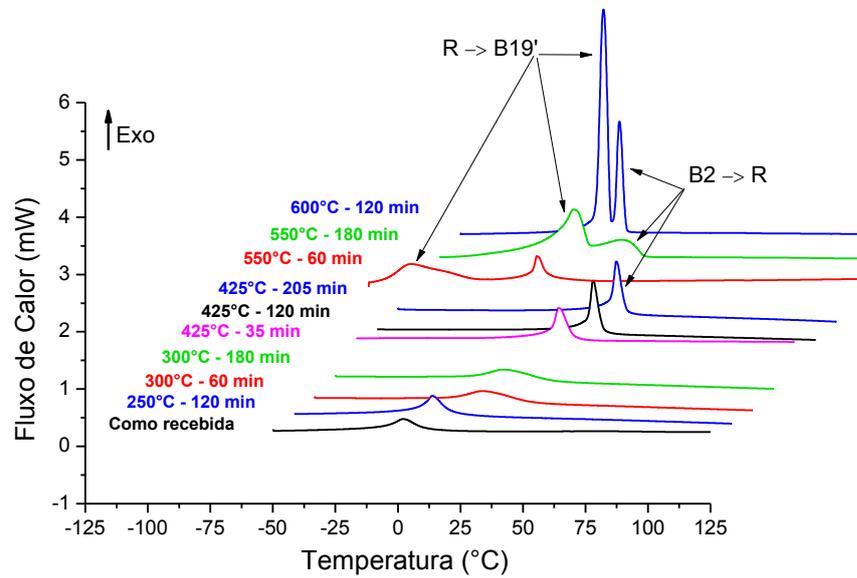
6.2.1 Análise Térmica (DSC)

6.2.1.1 Temperaturas de Transformação de Fase

Na seção 5.1.1 discutiu-se sobre as transformações de fase experimentadas pelas minimolas de LMF NiTi e através de valores de entalpia de transformação e histerese térmica concluiu-se que os picos observados nas curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) entre -50°C e 150°C eram transformações intermediárias envolvendo a fase R (B2→R e R→B2).

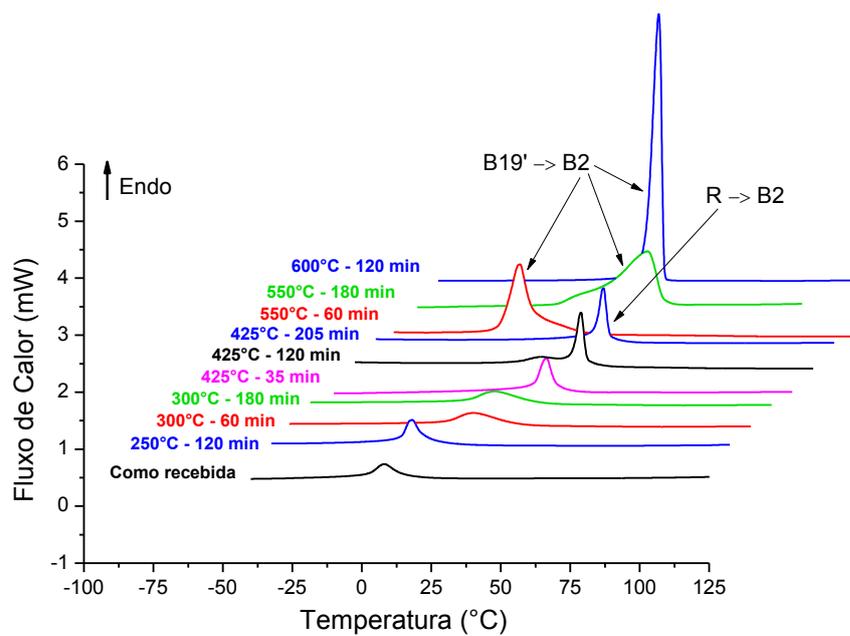
Nesta segunda etapa de ensaios, as minimolas foram tratadas termicamente a temperaturas maiores que 500 °C e por tempos de exposição prolongados. Assim, foi possível comprovar esta hipótese de transformação de fase intermediária com tratamentos térmicos a temperaturas a partir de 550 °C. As Figuras 39 e 40 mostram as curvas obtidas em ensaios DSC para todas as condições de tratamentos térmicos de recozimento estudadas, no resfriamento e aquecimento, respectivamente.

Figura 39 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do resfriamento para todas as condições de tratamento térmico realizadas.



(Fonte: autoria própria)

Figura 40 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do aquecimento para todas as condições de tratamento térmico realizadas.



(Fonte: autoria própria)

É possível observar na Figura 39 que à medida que a temperatura de recozimento aumenta a transformação martensítica R→B19' é deslocada para direita, chegando a se sobrepor à transformação intermediária B2→R. No aquecimento (Figura 40) observa-se que com temperaturas de recozimento a partir de 550°C os picos de transformação da fase R e da transformação reversa se fundiram e um único pico é observado (B19'→R→B2). Este deslocamento das transformações de fase com o tempo e a temperatura de recozimento é confirmado por vários trabalhos encontrados na literatura (YOON e YEO, 2004; WANG et al., 2004; SOMSEN e ZA, 1999).

A Tabela 6 mostra as temperaturas de transformação de fase obtidas das curvas DSC. Em poucos resultados foi possível obter as temperaturas M_s , M_f , A_s e A_f , devido à presença dominante da fase R na maioria das condições de recozimento na faixa de temperatura do ensaio DSC. Contudo, é possível inferir que a temperatura de transformação de fase final no aquecimento (A_f' ou A_f) aumenta com tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas. O tempo de tratamento térmico também manteve uma relação proporcional direta com estas temperaturas, fazendo-as aumentar à medida que as minimolas eram tratadas por períodos mais longos.

Tabela 6 – Temperaturas de transformação de fase obtidas de ensaio DSC para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 2.

Condições do recozimento		Resfriamento				Aquecimento			
Temperatura °C	Tempo min	M_f	M_s	R_f	R_s	A_s'	A_f'	A_s	A_f
		°C							
Como recebida		-	-	-5,7	11,7	2,3	16,2	-	-
300	60	-	-	-1,4	19,1	7,0	22,0	-	-
300	180	-	-	5,4	37,3	15,1	41,3	-	-
550	60	-62,5*	-28,3	-47,6	2,1	-	-	-2,4	28,9
550	180	-17,6*	<u>9,7</u>	<u>9,7</u>	31,5	9,9	-	-	48,5
250	120	-	-	-0,4	13,4	6,2	15,8	-	-
600	120	4,4	<u>10,6</u>	<u>10,6</u>	16,1	-	-	34,7	41,1
425	35	-	-	27,8	37,1	31,9	40,3	-	-
425	205	-	-	35,0	41,1	38,9	44,2	-	-
425	120	-	-56,9	34,2	40,2	18,2	<u>38,4</u>	<u>38,4</u>	43,5
425	120	-	-	33,5	39,7	37,1	42,8	-	-
425	120	-	-	33,9	40,2	37,5	43,3	-	-

OBS: Os valores sublinhados indicam picos de transformação justapostos.

*Valores aproximados

(Fonte: autoria própria)

O mesmo comportamento foi percebido para as temperaturas M_s e M_f em relação ao tempo e a temperatura de tratamento. Os tratamentos a 550°C por 180 min e a 600°C por 120 min foram capazes de aumentar as temperaturas de transformação de tal forma que à temperatura ambiente a minimola de NiTi apresenta não mais a superelasticidade, mas o efeito memória de forma, resultado este visualizado nas curvas termomecânicas das minimolas mostradas posteriormente. Os tratamentos a 425°C por 120 e 205 minutos e a 550°C por 60 minutos resultaram em uma mistura de fases a temperatura ambiente, evidenciada com a superelasticidade incompleta, ou seja com alguma deformação residual nos ciclos termomecânicos.

Ao contrário, a temperatura R_s tende a diminuir com o aumento da temperatura de recozimento e a aumentar com o aumento do tempo. Este deslocamento para a esquerda da fase R com o aumento da temperatura de recozimento fica bem evidente na Figura 39. Por sua vez, a temperatura R_f predominantemente aumentou com o aumento da temperatura, indicando o desaparecimento desta fase. Em relação ao aumento do tempo de recozimento, R_f mostrou uma tendência a aumentar.

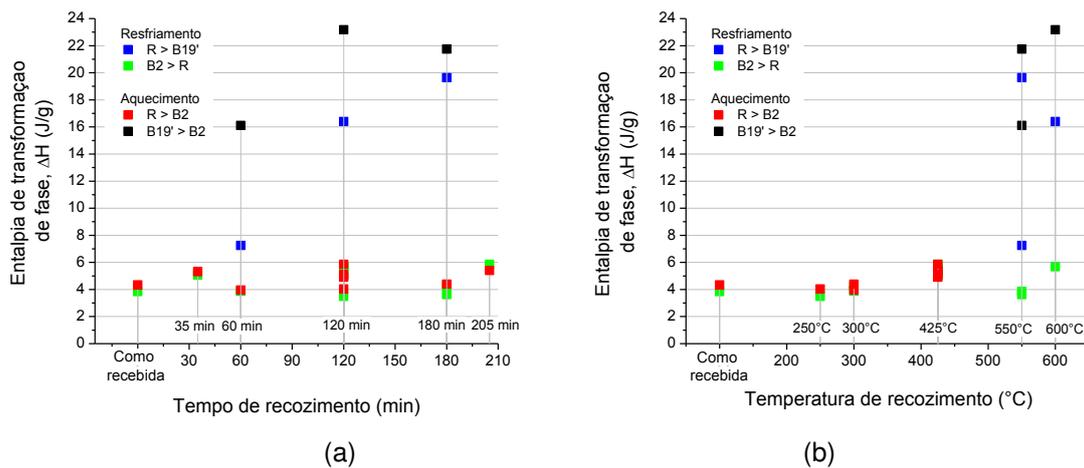
Sabe-se que existem dois fatores principais para o aparecimento da fase R: o nível de deformação plástica imposta a LMF NiTi, que se traduz em uma alta densidade de defeitos na rede cristalina, e que por sua vez serve de pontos de nucleação de precipitados da fase metaestável Ni_4Ti_3 , que favorece a fase R. A relação entre deformação plástica e presença de precipitados com o aparecimento da fase R está bem documentada na literatura (SELVADURAY et al, 2008; MILLER e LAGOUDAS, 2001).

6.2.1.2 Histerese Térmica (ΔT_h) e Entalpia de Transformação de Fase (ΔH)

Utilizando-se as curvas de DSC obtidas, foram calculadas as entalpias de transformação de fase (ΔH) e as histereses térmicas (ΔT_h). A entalpia é calculada como a área abaixo dos picos de transformação e representa uma quantidade de energia liberada ou consumida em forma de calor durante a transformação. A literatura reporta valores típicos de entalpia de transformação de fase em ligas de NiTi entre 9 J/g e 32 J/g (KHALIL-ALLAFI e AMIN-AHMADI, 2009; OTUBO et al.,

2008; OTSUKA e WAYMAN, 1998). Estes valores correspondem às transformações entre as fases austenita (B2) e martensita (B19'). Para transformações de fase intermediárias, envolvendo a fase R, são observadas entalpias menores. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 42, que mostra que as transformações entre as fases R e B2 apresentam entalpias médias de 4,64 J/g, bastante baixas quando comparadas com as entalpias envolvendo a fase B19', que são de 17,66 J/g em média. Em geral a entalpia das transformações da fase R não variou significativamente com os tratamentos térmicos. Apenas com os recozimentos a partir de 550°C e o consequente aparecimento das transformações envolvendo a fase martensita é que os valores de ΔH aumentaram.

Figura 41 – Valores de entalpia de transformação de fase para todas as condições de tratamento térmico estudadas em função (a) do tempo de recozimento e (b) da temperatura de recozimento.

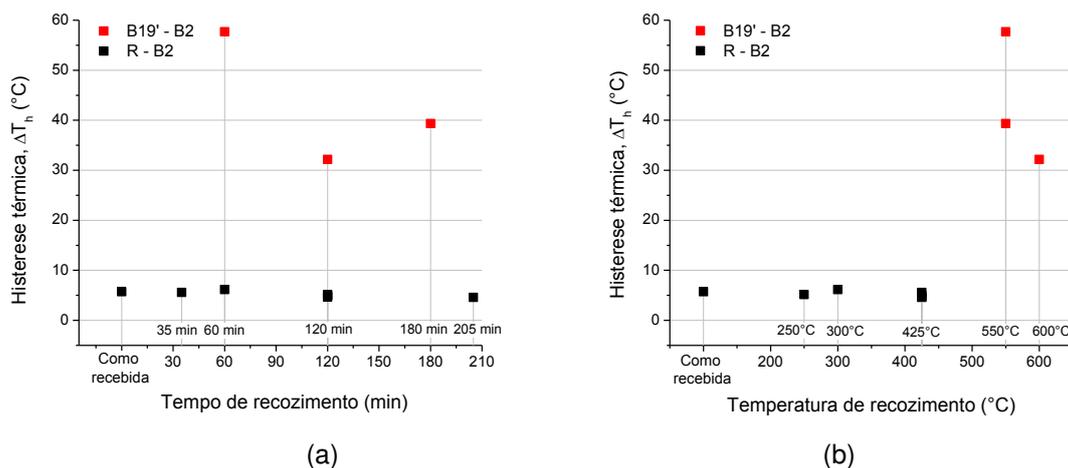


(Fonte: autoria própria)

Com uma análise semelhante é possível chegar as mesmas conclusões sobre a histerese térmica. A Figura 43 mostra o comportamento da histerese, calculada como sendo a diferença entre as temperaturas de pico M_p e A_p , para as transformações B19'-B2 e R_p e A_p' para as transformações R-B2. Assim como a entalpia, a histerese da fase R é comprovadamente baixa e se manteve próxima aos 5 °C para os tratamentos a temperaturas menores que 550 °C. A partir desta temperatura de recozimento a histerese térmica aumenta em função do aparecimento da fase martensítica, chegando aos 39,3 °C para a minimola tratada a

550 °C por 180 min. A Tabela 10 mostra os valores de entalpia e de histerese obtidos dos ensaios DSC, usados para traçar os gráficos das Figuras 42 e 43.

Figura 42 – Valores de histerese térmica para todas as condições de tratamento térmico estudadas em função (a) do tempo de recozimento e (b) da temperatura de recozimento.



(Fonte: autoria própria)

Tabela 7 – Entalpias de transformação de fase e histereses térmicas para os tratamentos de recozimento realizados na etapa 2.

Condições do recozimento		Entalpia					Histerese	
		R→B19'	B2→R	ΔH Total	B19'→R	ΔH Total	B19'-B2	B2-R
T	t	J/g					°C	
°C	min							
Como recebida		-	3,834	3,834	4,344	4,344	-	5,73
300	60	-	3,884	3,884	3,952	3,952	-	6,13
300	180	-	4,249	4,249	4,389	4,389	-	-
550	60	7,248	3,865	11,113	-	16,11	57,70	-
550	180	19,631	3,619	23,25	-	21,75	39,33	-
250	120	-	3,493	3,493	4,036	4,036	-	5,15
600	120	16,400	5,671	22,071	23,170	23,170	32,18	
425	35	-	5,064	5,064	5,313	5,313	-	5,57
425	205	-	5,854	5,854	5,400	5,400	-	4,58
425	120	-	5,009	5,009	-	5,863	-	4,97
425	120	-	5,718	5,718	5,099	5,099	-	4,66
425	120	-	5,538	5,538	4,902	4,902	-	4,66

(Fonte: autoria própria)

6.2.2 Análise Termomecânica (DMA)

Para a análise do efeito da temperatura e do tempo sobre propriedades termomecânicas das minimolas de LMF NiTi foram selecionadas as variáveis de saída: constante da mola (K_c), módulo de cisalhamento (G) e energia dissipada (ED). Cada variável de saída foi avaliada a cinco temperaturas de ensaio diferentes e um planejamento fatorial foi realizado para cada temperatura de ensaio.

6.2.2.1 Constante da mola (K_c) e Módulo de Cisalhamento (G)

Para estas duas propriedades um planejamento experimental linear $2^2 + 3$ ensaios no ponto central se mostrou suficientemente eficaz. Isto é, a análise ANOVA realizada resultou em níveis de significância estatística satisfatórios. As Tabelas 8 e 9 mostram os resultados obtidos com os ensaios termomecânicos nas minimolas de NiTi para estas propriedades.

Na Tabela 11 observa-se que a faixa de valores de K_c obtidos corresponde a faixa obtida na etapa 1 (500 – 1000 N/m) antes e após os tratamentos térmicos. Assim como no estudo realizado na primeira etapa, pôde-se notar que o aumento da temperatura de ensaio tende a aumentar a constante da mola e o módulo de cisalhamento. Isto é esperado, visto que a minimola de NiTi fica mais rígida à medida que a temperatura ambiente tende a crescer, de acordo com a Lei de Clausius-Clapeyron.

Tabela 8 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a constante da mola (K_c).

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Constante da Mola (K_c , N/m)				
			35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
1	300	60	598,9	651,5	626,0	658,8	688,0
2	300	180	501,5	558,6	556,1	598,3	612,6
3	550	60	929,7	917,1	952,7	973,5	1005,6
4	550	180	714,6	648,7	657,5	769,9	741,9
5	425	120	734,5	676,1	700,1	692,1	754,6
6	425	120	683,4	656,4	684,5	727,3	757,8
7	425	120	647,6	610,6	626,6	675,4	848,2

(Fonte: autoria própria)

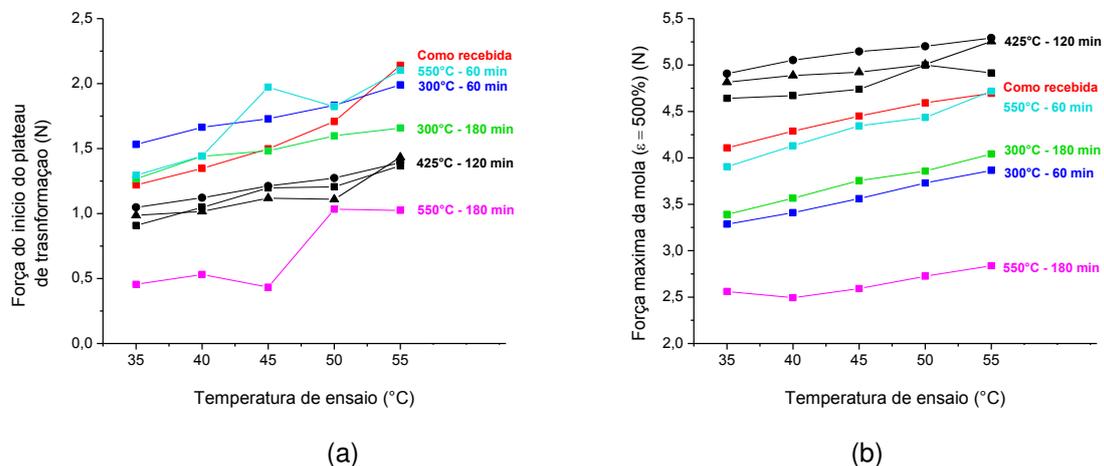
Tabela 9 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a o módulo de cisalhamento (G).

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Módulo de Cisalhamento (G, GPa)				
			35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
1	300	60	21,6	23,5	22,5	23,7	24,8
2	300	180	18,1	20,1	20,0	21,5	22,1
3	550	60	33,5	33,0	34,3	35,0	36,2
4	550	180	25,7	23,4	23,7	27,7	26,7
5	425	120	26,4	24,3	25,2	24,9	27,2
6	425	120	24,6	23,6	24,6	26,2	27,3
7	425	120	23,3	22,0	22,6	24,3	30,5

(Fonte: autoria própria)

Para mostrar o efeito do aumento da temperatura de ensaio sobre a rigidez da minimola de LMF, descrita pela Lei de Clausius-Clepeyron como uma relação linear entre força (equivalente à tensão) e temperatura de ensaio, os gráficos da Figura 44 foram traçados. Estas curvas mostram a evolução da força do início do patamar de transformação de fase (Figura 44a) e da força máxima atingida a 500 % de deformação (Figura 44b) com o aumento da temperatura. A relação praticamente linear e diretamente proporcional pode ser facilmente notada nas curvas, apesar de alguns pontos destoantes de $F_{plateau}$.

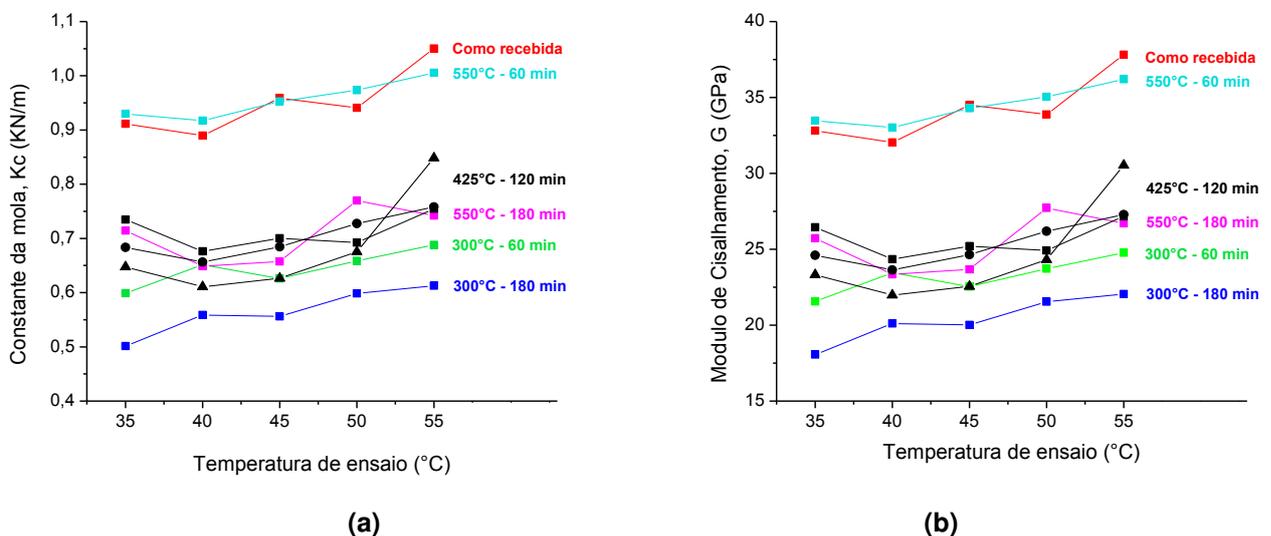
Figura 43 – Comportamento termomecânico das minimolas de NiTi em função da temperatura de ensaio e da condição de tratamento térmico (T,t). (a) Constante da molam Kc em N/m. (b) Módulo de cisalhamento G em GPa, obtidos com os valores de Kc.



(Fonte: autoria própria)

A Figura 45 mostra o comportamento da constante da mola (K_c) e do módulo de cisalhamento (G) antes e após os diferentes tratamentos em função da temperatura de ensaio. Como o módulo de cisalhamento G , calculado com a Equação (3), é proporcional à constante da mola K_c , seus comportamentos qualitativos são idênticos. Na Figura 45a observa-se que, em relação a minimola como recebida, os tratamentos a temperaturas mais baixas (300°C) provocaram uma maior variação de K_c , enquanto que os tratamentos a 425°C e 550°C por 180 min resultaram em uma variação significativa, porém menor. A minimola tratada a 550°C por 60 min mostrou comportamento mecânico bastante semelhante à condição daquela como recebida. A Figura 46 mostra as curvas termomecânicas das minimolas tratadas em todas as condições de recozimento, ensaiadas a 35°C e a 55°C .

Figura 44 – Comportamento termomecânico das minimolas de NiTi em função da temperatura de ensaio e da condição de tratamento térmico (T,t). (a) Constante da mola K_c em N/m. (b) Módulo de cisalhamento G em GPa, obtidos com os valores de K_c .

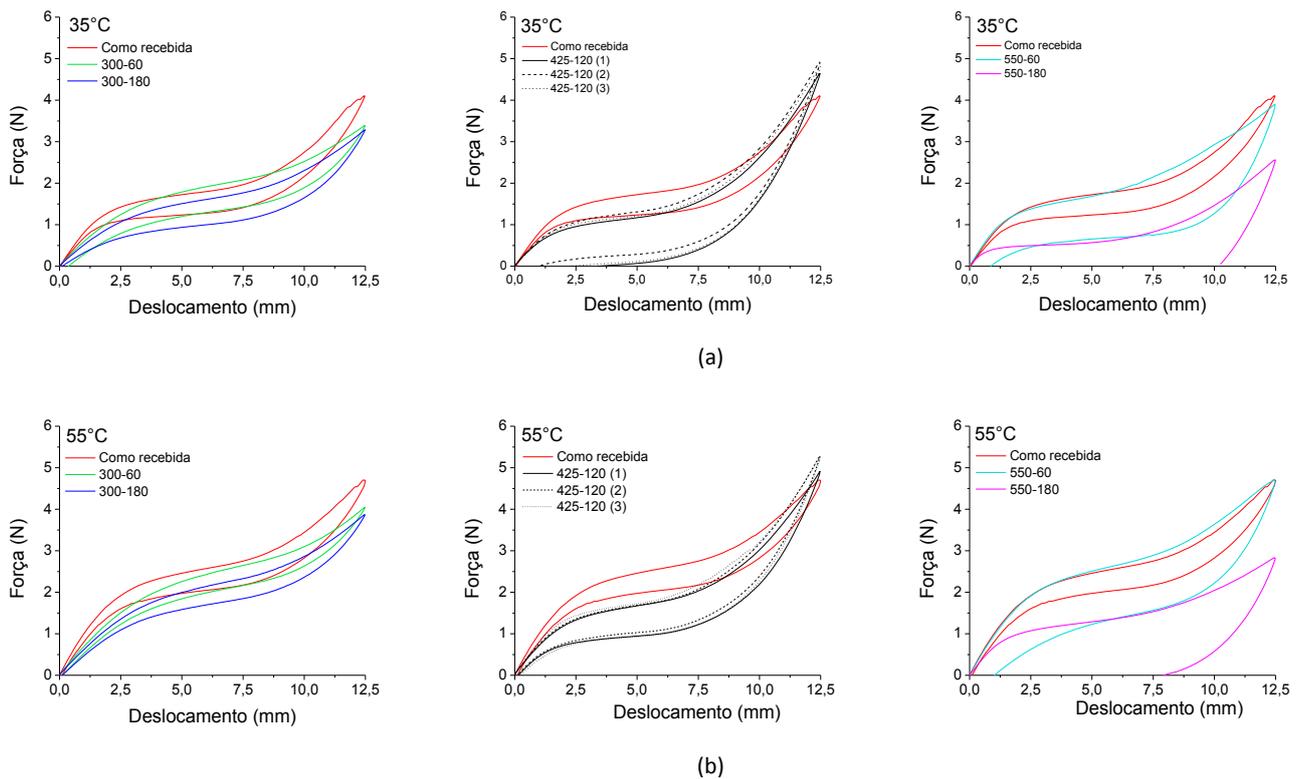


(Fonte: autoria própria)

Nesta segunda etapa experimental, em que foram variados os tempos de tratamento térmico simultaneamente à temperaturas de tratamento, foi verificado que a constante da mola K_c diminuiu com o aumento da duração do tratamento, e maiores tempos resultaram em constantes de mola menores. Em relação às temperaturas de recozimento, K_c diminuiu mais significativamente quando as

temperaturas foram mais baixas. Este resultado foi inesperado, já que uma diminuição do K_c , e conseqüentemente do G , com a temperatura de tratamento havia sido observada na etapa 1.

Figura 45 – Curvas de resposta termomecânica das minimolas de NiTi ao deslocamento até 500% de deformação linear (12,5 mm) em função da temperatura de tratamento térmico (T,t). (a) Temperatura de ensaio de 35°C. (b) Temperatura de ensaio de 55°C.



(Fonte: autoria própria)

Para explicar este resultado deve-se primeiramente frisar que os tempos de exposição à temperatura de recozimento foram mais elevados nesta etapa, permitindo que fenômenos metalúrgicos ocorressem de forma prolongada. Estes fenômenos ocorrem quando um material metálico é exposto a tratamentos térmicos e seus efeitos competem entre si. Alguns destes fenômenos, julgados mais importantes para as propriedades estudadas, são discutidos a seguir. São eles:

- o *alívio de tensões*: ocorre principalmente quando um material previamente submetido a processamentos mecânicos se encontra com uma microestrutura cristalina com alta densidade de defeitos. A exposição deste material a uma

temperatura relativamente elevada fornece uma força motriz térmica que será capaz de provocar a reorganização atômica e a eliminação parcial ou total destes defeitos (JIANG et al., 2013). Quanto maior for a temperatura, maior será esta força motriz e assim as transformações de fase na LMF tendem a ser facilitadas;

- *a formação de precipitados*: a partir de 400°C em LMF de NiTi ricas em Ni ocorre o fenômeno de precipitação de fases metaestáveis (Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti_2) e fases de equilíbrio (Ni_3Ti). Em uma revisão da literatura, Otuska e Ren (2005) e Otsuka e Wayman (1998) reportam a formação de Ni_4Ti_3 em tratamentos térmicos a baixas temperaturas e menores tempos; de Ni_3Ti_2 em temperaturas e tempos intermediários; e de Ni_3Ti em tratamentos térmicos com maiores temperaturas e tempos mais longos. Estes precipitados possuem dureza superior a da matriz de NiTi, além de funcionarem como barreiras para o deslocamento de discordâncias. Assim, sua presença provoca um endurecimento do material em relação a um estado livre de precipitados (SELVADURAY et al., 2008). Outro efeito bastante comum é que, ao retirar Ni da matriz para a formação destas fases a liga NiTi experimenta um aumento nas temperaturas de transformação de fase, podendo deixar de apresentar o efeito superelástico em detrimento do efeito memória de forma a temperatura ambiente.
- *a oxidação*: o titânio é um elemento altamente oxidável quando submetido a altas temperaturas sem atmosfera protetora. Por consequência, as ligas de NiTi também o são. Durante tratamentos térmicos ao ar, na superfície do material é formada uma camada de óxidos de titânio (TiO e TiO_2), retirando este elemento da matriz de NiTi. Com isto, ocorre o enriquecimento em Ni na matriz e a consequente diminuição das temperaturas de transformação. Assim, para uma mesma temperatura, uma amostra com nível de oxidação maior poderá ser mais rígida, visto que suas temperaturas de transformação são menores. Firstov et al (2002) estudou a formação de camadas destes óxidos na superfície de amostras submetidas a tratamentos de 300°C a 800°C por 30 min, e concluiu que a temperatura de 500°C é um divisor de

faixas de comportamento pós oxidação ao ar. Tratadas até 500°C a camada de TiO é suave e livre de Ni; acima de 500°C a camada predominante é de TiO₂ e NiTiO₃, porosa e áspera. Para elementos de LMF que trabalham sob cisalhamento como molas, onde a transformação de fase ocorre inicialmente na superfície do fio da mola e progride para o núcleo, o nível de oxidação nas camadas superficiais afeta diretamente o comportamento mecânico do elemento, principalmente nos primeiros estágios da transformação, de onde a propriedade Kc é extraída, por exemplo.

- o *crescimento de grãos*: este fenômeno ocorre quando a liga é exposta a temperaturas relativamente altas durante certo tempo. Quanto maior a temperatura e o tempo, mais favorecido será o crescimento dos grãos. Por sua vez, uma granulometria mais grosseira em uma LMF tende a facilitar a transformação martensítica, diminuindo as temperaturas e aumentando as entalpias de transformação de fase (JIANG et al., 2013).

Tendo em vista os efeitos destes fenômenos no comportamento global de uma LMF NiTi, é possível traçar diretrizes para as causas do comportamento global das minimolas NiTi, inclusive para o comportamento diferenciado da minimola tratada a 550 °C por 60 min. Acredita-se que para as temperaturas mais baixas (300 °C), onde não ocorre precipitação de fases e o nível de oxidação foi mais baixo, o alívio de tensões tenha predominado, resultando na diminuição mais significativa de rigidez do elemento.

À medida que a temperatura aumentou para valores maiores que 400 °C a precipitação de fases ricas em Ni provavelmente ocorreu, assim como aumentou significativamente o grau de oxidação verificado em uma inspeção visual das minimolas após os tratamentos térmicos, fazendo o Kc aumentar de forma global em relação às minimolas tratadas a 300 °C. Ao aumentar-se ainda mais a temperatura de recozimento (550 °C) tanto a formação de precipitados quanto o nível bastante avançado de oxidação na superfície provavelmente contribuíram para o aumento da rigidez das minimolas.

A queda de Kc com maiores tempos de exposição à mesma temperatura pode ter resultado de uma granulometria mais grosseira que a dos tratamentos por

menores tempos, contribuindo para a relação inversa entre tempo de recozimento e constante da mola. Contudo, apenas uma investigação metalúrgica confirmaria estas hipóteses, estudo este que se desvia do foco macromecânico dado a este trabalho.

O comportamento de K_c mostrado na Figura 45a se refletiu no comportamento do módulo de cisalhamento G , observado na Figura 45b. A variação máxima de G encontrada nesta etapa do estudo foi semelhante à variação na etapa 1. Porém, agora os valores calculados foram menores, variando de 18,0 GPa a 37,8 GPa. Estes valores estão dentro da faixa esperada para LMF de NiTi que é de 8 - 26 GPa para a martensita e de 25 - 40 GPa para a austenita (AN et al., 2012; OTSUKA e WAYMAN, 1998). As minimolas tratadas a 300°C por 180 min; 425°C por 120 min; e 550°C por 180 min encontram-se em uma mistura entre estas duas fases cristalinas e por isso possuem valor de módulo relativamente baixo. Isto pode ser verificado pela observação das temperaturas de transformação na Tabela 6 e pelas curvas termomecânicas apresentadas na Figura 46.

Com estes resultados foi possível obter modelos matemáticos para prever com alguma precisão estas propriedades à medida que se varia o tempo e a temperatura de recozimento. Os resultados do planejamento experimental são mostrados nas próximas tabelas e figuras. A Tabela 13 mostra o resultado da ANOVA aplicada ao planejamento experimental realizado para K_c e G .

Como o módulo de cisalhamento difere da constante de mola por um fator geométrico constante (ver Equação 3) o resultado da ANOVA para estas duas propriedades é o mesmo e serão apresentados juntamente. O modelo linear usado mostrou que a temperatura de recozimento é o fator que mais tem influência sobre o comportamento pós tratamento das minimolas, seguido do tempo de recozimento. A interação destes fatores mostrou ter pouca influência sobre os resultados (valores em negrito na Tabela 13). Porém, optou-se por não ignorar esta influência pelo fato de os efeitos estarem próximos aos considerados significativos pela ANOVA (valor- p_{\min} de 5%, R^2_{\min} de 95% e GC_{\min} de 95%) e/ou por terem influência física com o comportamento das propriedades estudadas. Haaland (1989) discute sobre a aceitabilidade de valores de significância (valor- p) até maiores que 0,1 (isto é, aceitar probabilidades até menores que 90% de acerto em se admitir que determinado fator esteja influenciando determinada variável de saída) em detrimento de se desprezar um fator importante.

Tabela 10 – Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 3$ aplicado às respostas Kc (constante da mola no carregamento) e G (módulo de cisalhamento) para as cinco temperatura de ensaio.

	Fatores	R ²	Valor-p	Fcalc	Grau de confiança mínimo (1- α)*
35°C	Temperatura (T)	0,96377	0,004704	57,96	99,50%
	Tempo (t)		0,022118	19,13	97,50%
	T*t		0,197888	2,72	<90,00%
40°C	Temperatura (T)	0,92388	0,027998	16,00	95,00%
	Tempo (t)		0,026878	16,51	95,00%
	T*t		0,142986	3,89	<90,00%
45°C	Temperatura (T)	0,95511	0,011010	31,85	97,50%
	Tempo (t)		0,017091	23,16	97,50%
	T*t		0,059092	8,82	90,00%
50°C	Temperatura (T)	0,93136	0,012268	29,47	97,50%
	Tempo (t)		0,060188	8,68	90,00%
	T*t		0,208347	2,55	<90,00%
55°C	Temperatura (T)	0,92893	0,017919	22,36	97,50%
	Tempo (t)		0,037074	12,87	95,00%
	T*t		0,140296	3,97	<90,00%

*Ver Tabela 11.

(Fonte: autoria própria)

Tabela 11 – Valores de F tabelado em vários níveis de significância

Níveis de significância (α)	Valor de F tabelado (graus de liberdade usados: 1- fator / 3 - resíduo)
0,5%	55,55
1,0%	34,12
2,5%	17,44
5,0%	10,13
10,0%	5,54

(Fonte: TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F, 2014)

O valor de R² representa o grau de ajuste do modelo obtido e seu valor mínimo para as variáveis Kc e G foi de aproximadamente 92,4% (40°C), chegando a 96,4% para temperatura ambiente de 35°C. Os valores-p representam a probabilidade de erro em se aceitar que determinado fator tem influência sobre a resposta estudada. Para a temperatura esta probabilidade máxima foi de 2,8%; para

o tempo de recozimento foi de 6%; e para a interação destes fatores, 20,8%. Apesar deste último ser um valor elevado, preferiu-se não ignorar a influência da interação dos fatores, visto que a probabilidade de acerto mínima em se admitir sua influência sobre o comportamento de Kc e G ainda é alta, de 79,2% para 50°C, chegando a 94,1% para temperatura de ensaio de 45°C.

Para o teste F, uma razão maior que a unidade entre Fcalc e Ftab indica que a variável de resposta sofreu influência “suficientemente significativa” devido às variações de nível do fator, e não devido a causas aleatórias e incontroláveis. Pela Tabela 10 é possível observar o grau de confiança mínimo observado para cada fator em cada planejamento experimental. Para a temperatura o grau de confiança é predominantemente de 97,5%, chegando a 99,5% para os ensaios a 35°C. Para o tempo de recozimento os maiores níveis de significância foram de 97,5%, tendo seu valor mínimo ocorrido em 90% para 50°C. Para a interação entre a temperatura e o tempo de recozimento foram observados graus de confiança máximos de 90% a 45°C. Porém, novamente pela importância desta interação para o fenômeno em questão (comportamento de Kc e G) esta interação não foi desprezada. As Tabelas 12 e 13 mostram de forma resumida os modelos obtidos para Kc e G, respectivamente, onde foram consideradas a influência dos fatores discutidos na Tabela 10. Neste trabalho os efeitos de cada fator (coeficientes A, B, C e D) obtidos com os planejamentos fatoriais são apresentados de tal forma que os modelos devem ser alimentados com valores de temperatura em graus Celsius e tempo em minutos.

Tabela 12 – Modelos obtidos com o planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a resposta Kc (constante de mola) para as cinco temperaturas de ensaio.

Modelo de Kc (N/m): $Kc = A + B \cdot T + C \cdot t + D \cdot T \cdot t$ / Para T1 : T = 450°C e t = 160 min							
	A	B	C	D x 10 ³	Kc T1 (modelo)	Kc T1 (experimental)	$\frac{\Delta K}{Kc_{modelo}}$ %
					N/m		
35°C	180,890	1,559	0,366	-3,925	658,354	665,593	1,10%
40°C	254,157	1,413	0,980	-5,848	625,847	655,256	4,70%
45°C	121,924	1,757	1,670	-7,508	639,273	651,376	1,89%
50°C	203,129	1,545	0,928	-4,772	703,459	634,638	-9,78%
55°C	242,151	1,647	1,255	-6,278	732,230	667,081	-8,90%

(Fonte: autoria própria)

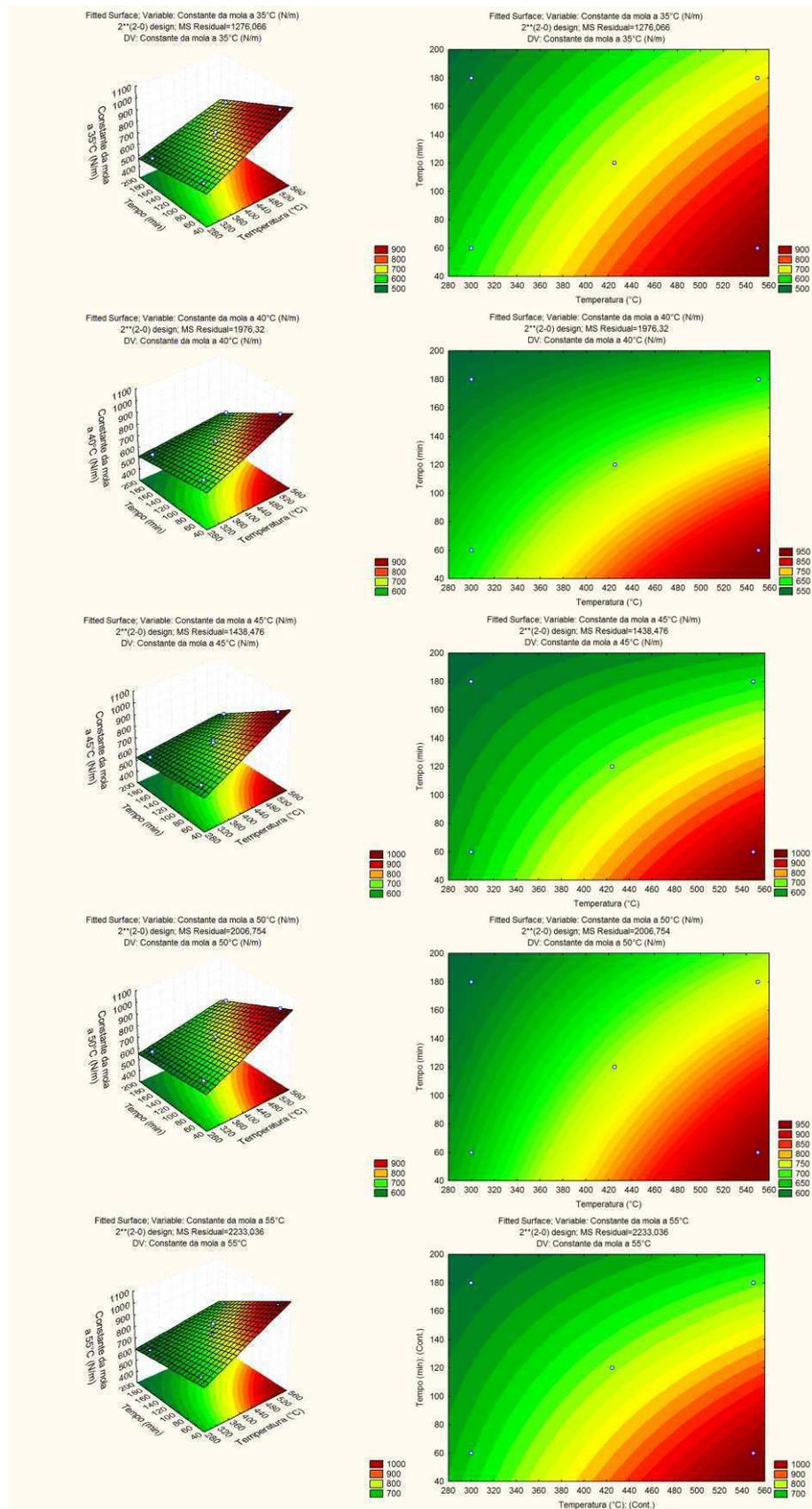
Tabela 13 – Modelos obtidos com o planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a resposta G (módulo de cisalhamento) para as cinco temperaturas de ensaio.

Modelo de G (GPa): $G = A + B \cdot T + C \cdot t + D \cdot T \cdot t$ / Para T1 : T = 450°C e t = 160 min							
	A	B x 10 ²	C x 10 ²	D x 10 ⁴	G _{T1} (modelo)	G _{T1} (experimental)	$\frac{\Delta G}{G_{modelo}}$ %
					GPa		
35°C	6,512	5,612	1,318	-1,413	23,701	23,961	1,10%
40°C	9,150	5,087	3,529	-2,105	22,531	23,589	4,70%
45°C	4,389	6,326	6,013	-2,703	23,014	23,450	1,89%
50°C	7,313	5,563	3,341	-1,718	25,324	22,847	-9,78%
55°C	8,717	5,930	4,520	-2,260	26,360	24,015	-8,90%

(Fonte: autoria própria)

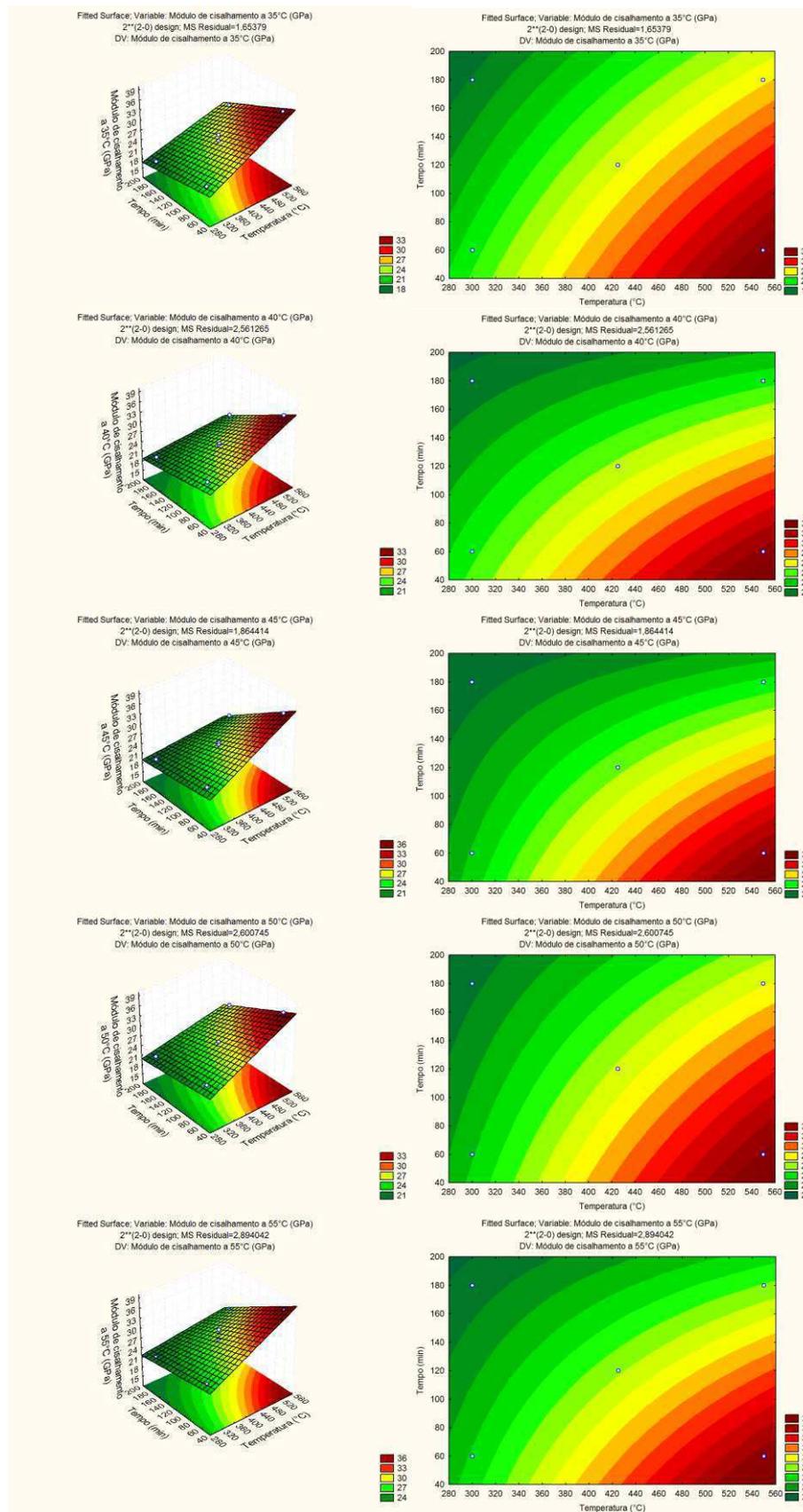
As Figuras 47 e 48 mostram as superfícies de resposta *Temperatura x Tempo x Kc (N/m)* e *Temperatura x Tempo x G (GPa)* obtidas com os modelos das Tabelas 15 e 16, respectivamente. São mostradas também as curvas de nível de Kc e G para o domínio de temperatura e tempo de recozimento estudado. Segundo o modelo obtido, as curvas de nível levam a concluir que os maiores valores de Kc e G ocorrem após tratamentos em temperaturas de recozimento mais elevadas e tempos de exposição mais curtos.

Figura 46 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental linear para a constante de mola K_c (N/m).



(Fonte: autoria própria)

Figura 47 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental linear para o módulo de cisalhamento G (GPa).



(Fonte: autoria própria)

6.2.2.2 Energia Dissipada (ED)

A energia dissipada em cada ciclo termomecânico, calculada como a área interna do ciclo força - deslocamento, reflete a histerese mecânica do material com memória de forma. Mesmo em seus menores níveis, a energia dissipada de forma reversível por uma LMF ainda constitui um diferencial em relação a elementos clássicos. A Tabela 14 mostra os resultados de energia dissipada (ED) das minimolas NiTi para todas as condições de recozimento estudadas, em função da temperatura de ensaio.

Enquanto que para LMF submetidas a tração são encontrados valores estabilizados de ED entre 5 e 15 MJ/m³ (ZURBITU et al., 2010), para elementos que trabalham sob cisalhamento, como é o caso de molas helicoidais, são esperados valores menores, já que as tensões de cisalhamento são menores que tensões de tração e dependendo do nível de deformação imposta resta uma fração do material sem transformação de fase. Os valores de ED observados para as minimolas variaram entre 0,3472 MJ/m³ (minimola como recebida a 55°C) a 1,2036 MJ/m³ (minimola tratada a 600°C por 120 min à temperatura de 55°C). Valores em faixas semelhantes foram encontrados na literatura para molas helicoidais (HORA et al, 2014).

Tabela 14 – Matriz de planejamento e resultados obtidos para a a energia dissipada (ED).

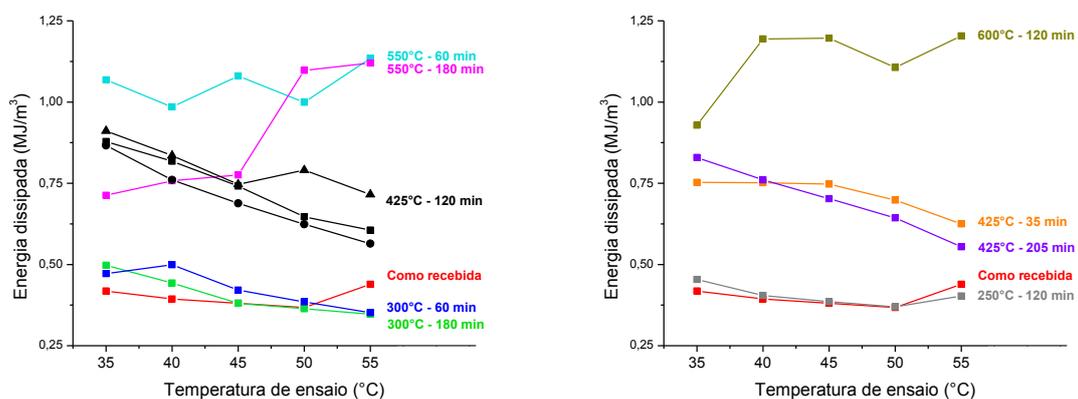
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Energia Dissipada (ED, MJ/m ³)				
			35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
1	300	60	0,4977	0,4429	0,3806	0,3637	0,3472
2	300	180	0,4718	0,4993	0,4212	0,3850	0,3514
3	550	60	1,0679	0,9852	1,0800	0,9993	1,1347
4	550	180	0,7127	0,7577	0,7759	1,0974	1,1202
5	250	120	0,4536	0,4047	0,3854	0,3696	0,4028
6	600	120	0,9288	1,1945	1,1962	1,1062	1,2036
7	425	35	0,7529	0,7519	0,7472	0,6979	0,6249
8	425	205	0,8295	0,7603	0,7027	0,6437	0,5545
9	425	120	0,8786	0,8176	0,7415	0,6465	0,6055
10	425	120	0,8661	0,7604	0,6881	0,6235	0,5641
11	425	120	0,9112	0,8353	0,7467	0,7903	0,7155

(Fonte: autoria própria)

A histerese mecânica está intimamente relacionada ao grau de mobilidade atômica na rede cristalina durante a transformação de fase. Através da Figura 49, que mostra a variação de ED com as condições de tratamento térmico e com a temperatura de ensaio, é possível notar que os menores níveis de energia dissipada foram observados na minimola como recebida. Este resultado era esperado, visto que nesta condição a minimola apresenta um grau máximo de densidade de defeitos no reticulado, devido à conformação mecânica sofrida anteriormente na confecção do formato helicoidal.

Os tratamentos térmicos até 300°C, independentemente da duração, praticamente não contribuíram significativamente para a recuperação da mobilidade atômica, resultando em praticamente nenhum aumento de ED em relação à condição da minimola como recebida. Com o aumento da temperatura foi observado um aumento proporcional de ED, que chegou a uma variação de +87% e +247% em relação à condição de como recebida para o tratamento a 600°C por 120 minutos a uma temperatura de ensaio de 35°C e 55°C, respectivamente.

Figura 48 – Comportamento da energia dissipada (ED) das minimolas em função da temperatura de ensaio para todas as condições de tratamento térmico.



(Fonte: autoria própria)

A pouca dependência da variação de ED com o tempo de tratamento térmico foi confirmada pela ANOVA realizada no planejamento experimental aplicado a essa variável. A Tabela 15 mostra os resultados desta análise estatística para E nas cinco temperaturas de ensaio estudadas.

Tabela 15 – Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 4 + 3$ aplicado à ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.

	Fatores	R ²	Valor-p	F _{calc}	Grau de confiança mínimo (1- α)*
35°C	Temperatura (L)	0,90762	0,001958	35,07	99,50%
	Temperatura (Q)		0,031338	8,79	95,00%
40°C	Temperatura (L)	0,92158	0,000728	54,15	99,50%
	Temperatura (Q)		0,487416	0,560	<90,00%
45°C	Temperatura (L)	0,9622	0,000115	117,96	99,50%
50°C	Temperatura (L)	0,95628	0,000141	108,26	99,50%
	Temperatura (Q)		0,460313	0,639	<90,00%
55°C	Temperatura (L)	0,96108	0,000122	115,25	99,50%
	Temperatura (Q)		0,046705	6,90	95,00%

*Ver Tabela 16.

(Fonte: autoria própria)

Tabela 16 – Valores de F tabelado em vários níveis de significância.

Níveis de significância (α)	Valor de F tabelado (graus de liberdade usados: 1- fator / 5 - resíduo)
0,5%	22,78
1,0%	16,26
2,5%	10,01
5,0%	6,61
10,0%	4,06

(Fonte: TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F, 2014)

Para a variável de saída ED um modelo quadrático do tipo 2^2 ensaios + 4 ensaios nos pontos axiais + 3 no ponto central se mostrou bem ajustado, com valores de R² mínimo de 90,8% para temperaturas ambiente de 35°C e máximo de 96,22% para 55°C. Apenas o fator temperatura em suas parcelas linear (L) e quadrática (Q) apresentaram efeito significativo sobre a energia dissipada para a maioria das temperaturas de ensaio. Ainda assim, para as temperaturas de 40°C e 50°C, foram feitas considerações especiais para a aceitabilidade da influência da parcela quadrática da temperatura no modelo. Com valores-p altos e graus de confiança menores que 90% esta parcela poderia ser negligenciada. Contudo, pela importância deste fator para as temperaturas 35°C e 55°C preferiu-se admitir sua influência como significativa. A exceção foi o caso da temperatura de ensaio de

45°C, que apresentou influência estatística apenas da parcela linear da temperatura. As curvas da Figura 49 evidenciam esta influência sobre o comportamento de ED. A Tabela 17 mostra os modelos obtidos para a variável E em função da temperatura de ensaio.

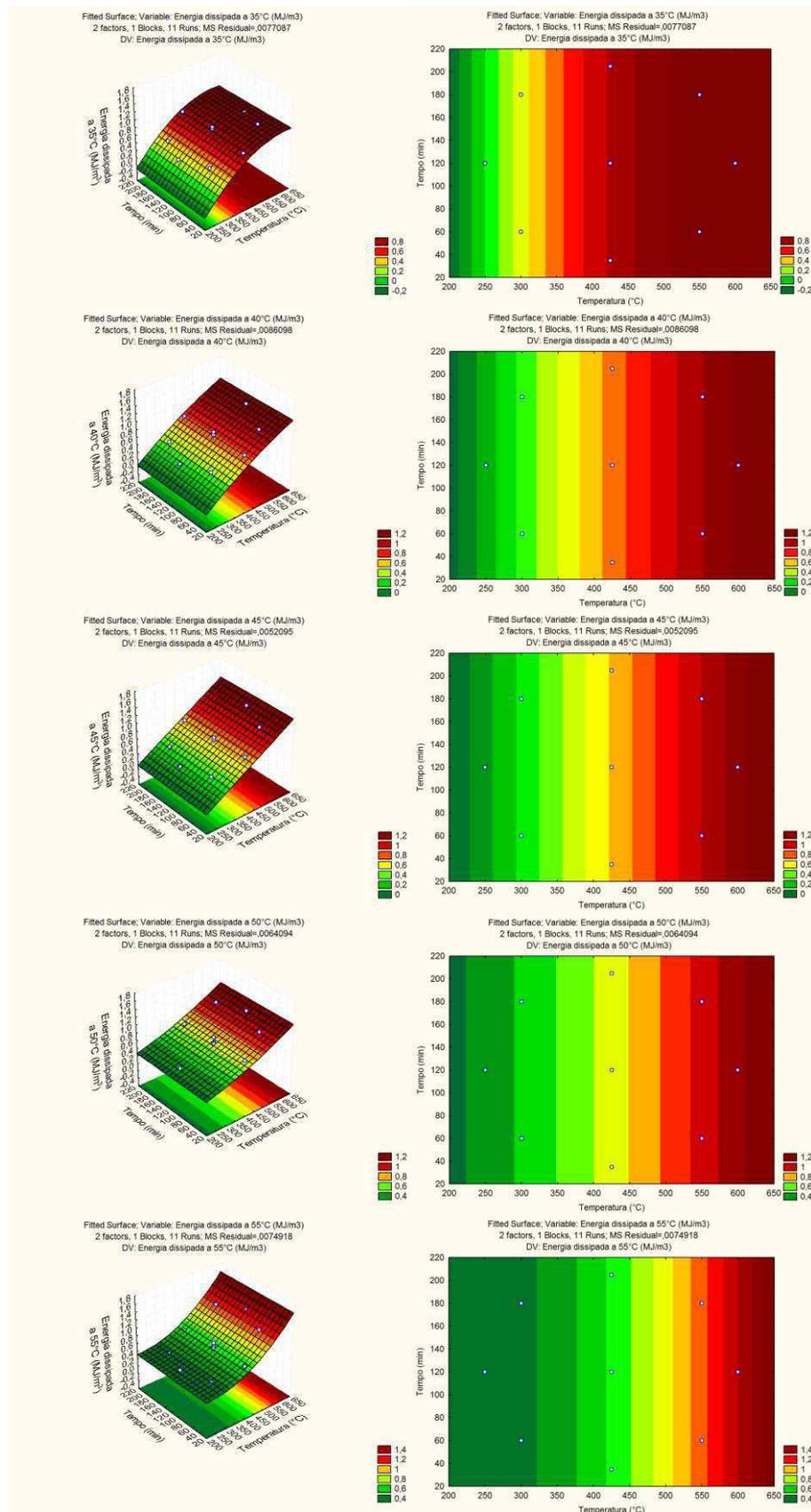
Tabela 17 – Modelos obtidos com o planejamento experimental quadrático $2^2 + 4 + 3$ para a resposta ED (energia dissipada) para as cinco temperaturas de ensaio.

Modelo de E (MJ/m³): E = A + B*T + C*T² / Para T1 : T = 450°C e t = 160 min						
	A	B x 10 ³	C x 10 ⁶	ED _{T1} (modelo)	ED _{T1} (experimental)	$\frac{\Delta ED}{ED_{modelo}}$
				MJ/m ³		%
35°C	-1,780	8,932	-7,204	0,780	0,840	7,61%
40°C	-1,009	4,708	-1,938	0,717	0,767	6,95%
45°C	-0,711	3,111	-	0,689	0,698	1,31%
50°C	0,0808	0,585	1,777	0,704	0,651	-7,54%
55°C	0,589	-2,642	6,378	0,692	0,611	-11,66%

(Fonte: autoria própria)

A Figura 50 mostra as superfícies de resposta *Temperatura x Tempo x ED (MJ/m³)* obtidas com os modelos da Tabela 17. São mostradas também as curvas de nível para o domínio de temperatura e tempo de recozimento estudado. A influência da parcela quadrática da temperatura está presente na curvatura da superfície de resposta. As curvas dos modelos para temperaturas ambientes de 40°C e 50°C são bastante suaves; acompanhando a tendência de inversão de concavidade que ocorre entre 35°C e 55°C. Visto que existe esta inversão de curvatura, o comportamento linear na temperatura média (45°C) é coerente. De maneira geral, para todas as temperaturas de ensaio, a energia dissipada aumenta com o aumento da temperatura de recozimento.

Figura 49 – Curvas de superfície e de nível para traçadas com os modelos obtidos no planejamento experimental quadrático para a energia dissipada no carregamento termomecânico, ED (MJ/m3).



(Fonte: autoria própria)

7. SÍNTESE DOS RESULTADOS

Com o estudo realizado, tendo em vista a avaliação da influência da temperatura e do tempo sobre propriedades de minimolas helicoidais de LMF NiTi, foram observados os seguintes resultados:

- As minimolas apresentam em seu estado “como recebido” transformações de fase envolvendo a **fase R** na faixa de temperatura testada em DSC (-50°C a 150°C). Estas transformações se caracterizam por baixos valores de entalpia de transformação e histerese de térmica;
- Apenas os tratamentos térmicos a 550 °C e 600 °C por tempo mínimo de 60 min foi capaz de fazer aparecer a transformação R-B19', o que permitiu medir as temperaturas M_s e M_f . Nesta faixa de temperatura de recozimento os picos de transformação da fase R tendem a se fundir com os de transformação da fase martensita. O pico de transformação reversa tende a se deslocar para temperaturas mais altas;
- Através de planejamentos experimentais com 2^k experimentos foi possível atribuir à **temperatura a maior influência** sobre as propriedades estudadas. Através das curvas de nível obtidas pôde-se inferir que apesar de nunca ultrapassar a influência da temperatura, o **tempo** mostrou ser um fator de forte influência para a estimação de K_c e G , fazendo estas propriedades diminuírem com a exposição prolongada; e praticamente nenhuma influência sobre ED .
- De maneira geral, à medida que a temperatura de recozimento aumenta, as temperaturas de transformação M_s , M_f , R_f , A_s' , A_s e A_f **aumentam**, enquanto R_s e A_f' **diminuem**, significando o desaparecimento do pico intermediário de transformação da fase R;
- Os recozimentos realizados em temperaturas **até 300°C** resultaram unicamente em transformações da fase R e em geral a única propriedade que sofreu mudanças com os tratamentos a esta temperatura foi a **constante da mola K_c e o módulo de cisalhamento G** , e mesmo assim com tempos de exposição prolongados, a partir de 60 min. Atribuiu-se este

- resultado ao **alívio de tensões** que ocorre nesta faixa de temperatura, que ocorre praticamente sem concorrer com outros fenômenos metalúrgicos;
- Em concordância com o relatado na literatura, os tratamentos a temperaturas **próximas a 400 °C**, mesmo de curta duração, foram capazes de diminuir os valores observados de *K_c* e *G* e aumentar os valores de *ED*. Este comportamento foi justificado pela **formação de precipitados ricos em Ni**, que apesar de contribuem para o endurecimento do material, provoca o **aumento das temperaturas de transformação** de fase, através da subtração de Ni da fase de equilíbrio NiTi;
 - Recozimentos ao ar em temperaturas a partir de **500 °C** resultaram na **diminuição de *K_c* e *G*** e no **aumento de *ED*** (tempos curtos). Estes tratamentos também foram capazes de aumentar consideravelmente as **temperaturas de transformação**, fazendo a **fase martensita** aparecer, chegando o pico de transformação R→B19' a se fundir com a transformação B2→R no resfriamento, e o pico B19'→R com o R→B2 no aquecimento;
 - Apesar de não ter sido realizado um **estudo metalúrgico**, por não ser objetivo deste trabalho, a partir de contribuições da literatura foi possível atribuir os efeitos dos tratamentos térmicos de recozimento a uma série de fenômenos: **alívio de tensões, formação de precipitados, oxidação superficial e crescimento de grãos.**

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi apresentado um estudo sobre a influência de parâmetros de tratamentos térmicos de recozimento – temperatura e tempo – sobre propriedades termomecânicas de minimolas helicoidais de LMF de NiTi, originalmente apresentando a superelasticidade e usadas para fins ortodônticos.

Através de planejamentos experimentais do tipo 2^k foi possível estimar com boa precisão a influência da temperatura e do tempo e a interação destes dois fatores sobre propriedades como constante da mola (Kc), módulo de cisalhamento (G) e energia dissipada (ED).

Com as análises de variância realizadas foi possível constatar que a **temperatura é o fator de maior influência** sobre todas as propriedades estudadas. O tempo mostrou ser importante na variação das temperaturas de transformação, seguido de sua influência sobre Kc e G e finalmente mostrou não ter influência significativa sobre o comportamento de ED .

Sobre as temperaturas de recozimento, concluiu-se que até **300 °C** os efeitos sobre as propriedades estudadas devem-se ao fenômeno de alívio de tensões, que resultou na **diminuição do Kc e de G** para minimolas tratadas a partir de 60 min. A partir de **400 °C**, é sugerido que outros **fenômenos metalúrgicos** concorrentes entre si começam a ocorrer: a **formação de precipitados** de alta dureza ricos em Ni, a **oxidação superficial**, o **alívio de tensões**, e o **crescimento de grãos**.

Apesar de não ter sido realizado um estudo metalúrgico, os dados encontrados na literatura foram capazes de dar diretrizes sobre estas prováveis causas para o comportamento observado de Kc , G , ED e outras propriedades discutidas.

Finalmente, conclui-se que tratamentos térmicos de recozimento constituem uma ferramenta poderosa para a manipulação de propriedades termomecânicas de componentes de LMF disponíveis comercialmente. Nesse sentido, ficou demonstrado que, através de tratamentos térmicos de recozimento, um mini componente mecânico, inicialmente projetado para trabalhar em regime superelástico, pode ser convertido em elemento atuador para trabalhar em regime de efeito de memória de forma.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo metalúrgico aprofundado para comprovar (ou não) as hipóteses levantadas neste trabalho;
- Realizar ensaios de RET (resistência elétrica em função da temperatura) na tentativa de visualização mais definida das temperaturas de transformação iniciais e finais das minimolas NiTi tratadas a temperaturas mais elevadas;
- Refinar o planejamento experimental fazendo réplicas para melhoria do grau de confiança dos modelos formulados;
- Realizar um estudo teórico com modelos físico-matemáticos alimentados pelos dados experimentais obtidos neste trabalho.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, R. A. A., SAVI, M. A., PACHECO, P. M. C. L., 2010. "Experimental and numerical investigations of shape memory alloy helical springs". *Smart Materials and Structures*, Volume 19, pp 1-9.
- ALAM, M. S., MONI, M., TEFAMARIAM, S., 2012. "Seismic overstrength and ductility of concrete buildings reinforced with superelastic shape memory alloy rebar". *Engineering Structures*, Volume 34, pp 8-20.
- ALAM, M. S., YOUSSEF, M. A., NEHDI, M., 2008. "Analytical prediction of the seismic behaviour of superelastic shape memory alloy reinforced concrete elements". *Engineering Structures*, Volume 30, Número 12, pp 3399-3411.
- AN, S.-M., RYU, J., CHO, M., CHO, K.-J., 2012. "Engineering design framework for a shape memory alloy coil spring actuator using a static two-state model". *Smart Materials and Structures*, Volume 21, Número 5, pp 1-16.
- AYADI, S. & HADJ-TAÏEB, E., 2008. "Finite element solution of dynamic response of helical springs". *Int j simul model* 7, 1, pp 17-28.
- AZAOUZI, M., LEBAL, C. N., MAKRADI, A., BELOUETTAR, S., 2013. "Optimization based simulation of self-expanding Nitinol stent". *Materials & Design*, Volume 50, pp 917-928.
- BATALU, D.; GUOQIU, H; ALOMAN, A.; XIAOSHAN, L.; ZHIHUA, Z., 2008. "A factorial design study of ageing heat treatment influence on phase transformation of Ti-50.6 at % Ni alloy". *Universitatea Politehnica din Bucuresti, România*.
- BHATTACHARYA, Kaushik, 2003. "Microstructure of martensite", Oxford University Press, New York, USA.
- BOX, G. E. P., HUNTER, J. S., HUNTER, W. G., 2005. "Statistics for experimenters design, innovation, and discovery". Editora Wiley-Interscience, 2^a ed., Nova Jersey, EUA.
- BUDYNAS, R. G., NISBETT, J. K., 2011, "Elementos de máquinas de Shigley: projeto de engenharia mecânica". 8^a ed. AMGH, Porto Alegre, RS, Brasil.
- CALLISTER Jr, William D., 2008. "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução". John Wiley & Sons, Inc., 7^a ed, Nova York, NY.
- CAMPISTA, C. S., 2005. "Comportamento mecânico de ligas com efeito memória – relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico". Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da UFRJ. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro - RJ.

- CHAN, C. W., MAN, H. C., 2013. "Reduction of environmentally induced cracking of laser-welded shape memory NiTi wires via post-weld heat-treatment". *Materials Science and Engineering A*, Volume 588, pp 388-394.
- CHAN, P.M., CHUNG, C.Y., NG, K.C., 2008. "NiTi shape memory alloy thin film sensor micro-array for detection of infrared radiation". *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 449, Números 1-2, pp 148-151.
- CHOUDHARY, N., KHARAT, D.K., VAN HUMBEECK, J., KAUR, D., 2013. "NiTi/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film heterostructures for vibration damping in MEMS". *Sensors and Actuators A: Physical*. Volume 193. pp 30-34.
- COSTA, I. M. O. A., RESENDE, P. D., FIGUEIREDO, A. M. G., BAHIA, M. G. A., BUONO, V. T. L., 2014. "Efeito de tratamentos térmicos nas propriedades físicas e mecânicas um de fio de NiTi superelástico". *Anais do 69º Congresso Anual da ABM*. São Paulo, 21-25 de Julho.
- COSTANZA, G., TATA, M.E., CALISTI, C., 2010. "Nitinol one-way shape memory springs: Thermomechanical characterization and actuator design". *Sensors and Actuators A: Physical*. Volume 157. Número 1. pp 113-117.
- aDOLCE, M., CARDONE, D., 2001. "Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 1. Martensite and austenite NiTi bars subjected to torsion". *International Journal of Mechanical Sciences*, Volume 43, Número 11, pp 2631-2656.
- bDOLCE, M., CARDONE, D., 2001. "Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension". *International Journal of Mechanical Sciences*, Volume 43, Número 11, pp 2657-2677.
- DONG, Y., BOMING, Z., JUN, L., 2008. "A changeable aerofoil actuated by shape memory alloy springs". *Materials Science and Engineering: A*, Volume 485, Número 1-2, pp 243-250.
- DREXEL, M. J., SELVADURAY, G. S., PELTON, A. R., 2008. "The effects of cold work and heat treatment on the properties of Nitinol wire". *Anais do International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, Pacific Grove, California, USA, 7-11 Maio 2006.
- FIGUEIREDO, M. H. S., 2013. "Protótipo da trava da tampa do tanque de combustível automotivo utilizando ligas com memória de forma". Trabalho de Conclusão de Curso submetida Departamento de Engenharia Mecânica para Obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. Campina Grande - PB.
- FIRSTOV, G. S., VITCHEV, R. G., KUMAR, H., BLANPAIN, B., VAN HUMBEECK, J., 2002. "Surface oxidation of NiTi shape memory alloy". *Biomaterials*, Volume 23, Número 24, pp 4863-4871.

- GRASSI, E. N. D., ALLYSSON, D. O. R., BARBOZA, K. R. A., DE ARAÚJO, C. J., 2012. "Caracterização termomecânica de micro-molas superelásticas de SMA", In Proceedings of the VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM 2012. São Luiz, Brazil.
- HAN, H.P., ANG, K.K., WANG, Q., TAHERI, F., 2006. "Buckling enhancement of epoxy columns using embedded shape memory alloy spring actuators", Composite Structures, Volume 72, pp 200-211.
- HOLSCHUH, B., NEWMAN, D., 2014. "Low spring index, large displacement shape memory alloy (sma) coil actuators for use in macro and micro-systems". Reliability, Packaging, Testing, and Characterization of MOEMS/MEMS, Nanodevices, and Nanomaterials XIII. Volume 8675. São Francisco, California, United States.
- HORA, R. B. DA, RODRIGUES, V. G., SAVI, M. A., DE AGUIAR, R. A. A., PACHECO, P. M. C. L., 2014. "Analysis of the pseudoelastic behavior of helical spring attenuators using the finite element method". In Proceedings of the VIII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Uberlândia - MG, pp 1-8.
- JANI, J. M., LEARY, M., SUBIC, A., GIBSON, M. A. 2014. "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities". Materials and Design. Volume 56. pp 1078-1113.
- JIANG, S., ZHANG, Y., ZHAO, L., ZHENG, Y., 2013. "Influence of annealing on NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation". Intermetallics, Volume 32, pp 344–351.
- JOSEPHINE SELVARANI RUTH D, SUNJAI NAKSHATHARAN S, DHANALAKSHMI K, 2014. "Differential resistance feedback control of a self-sensing shape memory alloy actuated system". ISA Transactions, Volume 53, Número 2, pp 289-297.
- KHALIL-ALLAFI, J., AMIN-AHMADI, B., 2009. "The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys". Journal of Alloys and Compounds, Volume 487, Número 1-2, pp 363–366.
- KHMELEVSKAYAA, I.YU., RYKLINAA, E.P., PROKOSHKINA, S.D., MARKOSSIAN, G.A., TARUTTA, E.P., IOMDINAB, E.N., 2008. "A shape memory device for the treatment of high myopia". Materials Science & Engineering A. Volume 481-482. pp 651-653.
- KOH, J.S., CHO, K.J., 2013. "Omega-shaped inchworm-inspired crawling robot with large-index-and-pitch (lip) SMA spring actuators". IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, Volume 18, Número 2, pp 419-429.
- KOH, J.S., LEE, D.Y., CHO, K.J., 2012. "Design of the shape memory alloy coil spring actuator for the soft deformable wheel robot". Anais do 9º Congresso Internacional de Robôs Ubiquitous e Inteligência ambiental (URAI). Daejeon, Coréia do Sul.

- KOPELIOVICH, D., 2013. "Basic principles of heat treatment" *Substances & Technology*. Acesso em 1º de Maio de 2013 <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=basic_principles_of_heat_treatment#annealing>.
- KULKARNI, R., BELLAMY, E., 2001. "Nickel-titanium shape memory alloy Memokath 051 ureteral stent for managing long-term ureteral obstruction: 4-year experience". *The Journal of Urology*, Volume 166, Número 5, pp. 1750-1754.
- KURIBAYASHI, K., TSUCHIYAB, K., YOU, Z., TOMUS, D., UMEMOTO, M., ITO, T., SASAKI, M., 2006. "Self-deployable origami stent grafts as a biomedical application of Ni-rich TiNi shape memory alloy foil". *Materials Science and Engineering: A*, Volume 419, Números 1-2, pp 131-137.
- LAGOUDAS, D. C., 2008. "Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Application". Edited by Lagoudas, D. C., Springer, Texas, USA.
- LI, Z., CHENG, X., SHANGGUAN, Q., 2005. "Effects of heat treatment and ECAE process on transformation behaviors of TiNi shape memory alloy". *Material Letters*, Volume 59, Número 6, pp 705-709.
- LIN, K. N., WU, S. K., 2007. "Annealing effect on martensitic transformation of severely cold-rolled $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ shape memory alloy". *Scripta Materialia*. Volume 56, pp. 589-592.
- LIU, Y., XIE, Z., 2007. "Detwinning in shape memory alloy". In: *Smart Materials and Structures - Capítulo 3*. Editora Nova Science Publishers.
- MA, J., KARAMAN, I., NOEBE, R. D., 2010. "High temperature shape memory alloys". *International Materials Reviews*, Volume 55, Número 5, pp 257–315.
- MANSOUR, N.A., EL-BAB, A.M.R.F. AND ABDELLATIF, M., 2014. "Design procedure and simulation of a novel multi-modal tactile display device for biomedical applications". *Journal of Sensor Technology*, Volume 4, pp. 7-17.
- MATOVICA, J., REICHENBERGERB, K., 2010. "Two - way SMA actuators for space application: performances and reliability". *Procedia Engineering*. Volume 5, pp 1372-1375.
- MESCHEL, S. V., PAVLU, J., NASH, P., 2011. "The thermochemical behavior of some binary shape memory alloys by high temperature direct synthesis calorimetry". *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Número 17, pp 5256–5262.
- MILLER, D. A., LAGOUDAS, D. C., 2001. "Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi". *Materials Science and Engineering: A*, Volume 308, Número 1-2, pp 161–175.
- MOMODA, L. A., 2004. "The future of engineering materials: multifunction for performance-tailored structures" In: *The Bridge, Linking Engineering and*

Society. National Academy of Sciences. Volume 34, Número 4, Washington, USA.

- NESPOLI, A., BESSEGHINI, S., PITTACCIO, S., VILLA, E., VISCUSO, S., 2010. "The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators". *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 158, Número 1, pp 149-160.
- NISHIDA, M., HARA, T., OHBA, T., YAMAGUCHI, K., TANAKA, K., YAMAUCHI, K., 2003. "Experimental consideration of multistage martensitic transformation and precipitation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys". Volume 44, Número 12, pp 2631-2636.
- OISHI, R., NAGAI, H., 2005. "Strain sensors of shape memory alloys using acoustic emissions". *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 122, Número 1, pp 39-44.
- OTSUKA, K., WAYMAN, C.M., 1998. "Shape Memory Materials", Editado por K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- OTUBO, J., RIGO, O. D., COELHO, A. A., NETO, C. M., MEI, P. R., 2008. "The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy". *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 481-482, pp 639-642.
- PAN, Q., CHO, C., 2007. "The Investigation of a Shape Memory Alloy Micro-Damper for MEMS Applications". *Sensors*. Volume 7, pp 1887-1900.
- RAMOS, A. D. DE O., 2012. "Fadiga funcional e estrutural de fios de ligas NiTi com memória de forma em regime superelástico". Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da UFCG. Departamento de ENGENHARIA MECÂNICA. Campina Grande - PB.
- RAO, A., SRINIVASA, A. R., 2013. "A two species thermodynamic Preisach model for the torsional response of shape memory alloy wires and springs under superelastic conditions". *International Journal of Solids and Structures*. Volume 50, Número 6, pp. 887-898.
- REIS, R. P. B., 2010. "Desenvolvimento de um equipamento para caracterização térmica de atuadores de ligas com memória de forma usando o efeito termoelétrico". Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da UFCG. Departamento de Engenharia Mecânica. Campina Grande - PB.
- SADIQ, H., WONG, M. B., AL-MAHAIDI, R., ZHAO, X. L., 2010. "The effects of heat treatment on the recovery stresses of shape memory alloys". *Smart Materials and Structures*, Volume 19, Número 3, pp 1-7.
- SALEEB, A.F., DHAKAL, B., HOSSEINI, M. S., Padula II, S. A., 2013. "Large scale simulation of NiTi helical spring actuators under repeated thermomechanical cycles". *Smart Materials and Structures*, Volume 22, Número 9, pp 1-20.

- SCHETKY, L. M., 1991. "Shape memory alloy applications in space systems". *Materials & Design*. Volume 12, Número 1. Pp 29-32.
- SEDLÁK, P., FROST, M., KRUISOVÁ, A., HIRMANOVÁ, K., HELLER, L., SITTNER, P., 2014. "Simulations of Mechanical Response of Superelastic NiTi Helical Spring and its Relation to Fatigue Resistance". *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 23, Número 7, pp 2591-2598.
- SELVADURAY, G. S., DREXEL, M. J., PELTON, A. R., 2008. "The effects of cold work and heat treatment on the properties of Nitinol wire". In *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superlastic Technologies*. Stresa, Itália, pp. 447–454.
- SHAW, J. A., KYRIAKIDES, S., 1995. "Thermomechanical Aspects of NiTi", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Volume 43, Número 8, pp 1243–1281.
- SOLID STATE CHEMISTRY, 2014. "Solid State Chemistry, Key concepts, handouts, supplemental information – Chapter 16". Acessado em 12 de Junho em: <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html>
- SOMSEN, C., ZÄHRES, H., KÄSTNER, J., WASSERMANN, E. F., KALESHITA, T., SABURI, T., 1999. "Influence of thermal annealing on the martensitic transitions in Ni–Ti shape memory alloys". *Materials Science and Engineering A*. Volumes 273–275, pp. 310–314.
- STOECKEL, B., 1992. "Actuation and fastening with shape memory alloys in the automotive industry". *Metall Wissenschaft + Technik*. Volume 46. 7ª ed. pp. 668-672.
- STOECKEL, D., WARAM, T., 1991. "Thermo-variable rate springs a new concept for thermal sensor-actuators". *Springs - The Magazine of Spring Technology*, Volume 30, Número 2, pp 35-42.
- SWENSEN, J. P., DOLLAR, A. M., 2014. "Optimization of parallel spring antagonists for nitinol shape memory alloy actuators john". *Anais do IEEE International Conference on Robotics & Automation (ICRA)*, 31 de Maio a 7 Junho, Hong Kong, China.
- TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F. Disciplina: Teoria de Grandes Desvios e suas Aplicações em Estatística - Instituto de Matemática e Estatística - USP, São Paulo, Brasil. Disponível em: <http://www.ime.usp.br/~yambar/MI404-Metodos%20Estatisticos/Tabelas/tabela-F.pdf>. Acesso em: 15 de Julho de 2014.
- TUNG, A. T., PARK, B., LIANG, D. H., NIEMEYER, G., 2008. "Laser-machined shape memory alloy sensors for position feedback in active catheters". *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 147, Número 1, pp 83-92.
- VOJTĚCH, D., MICHALCOVÁ, A., ČAPEK, J., MAREK, I., DRAGOUNOVÁ, L., 2014. "Structural and mechanical stability of the nano-crystalline Ni–Ti (50.9 at.% Ni)

- shape memory alloy during short-term heat treatments". *Intermetallics*, Volume 49, pp 7–13.
- VON FRAUNHOFER, J. A., BONDS, P. W., JOHNSON, B. E., 1993. "Force generation by orthodontic coil springs". *The Angle Orthodontist*, Volume 63, N°2, 145-148.
- WANG, C., ZENG, R., WANG, J., 2010. "The study of distraction osteogenesis with nitinol shape memory alloy spring controlled by infrared light". *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*. Volume 110. Pp 157-166.
- WANG, T., SHI, Z., LIU, D., MA, C., ZHANG, Z., 2012. "An accurately controlled antagonistic shape memory alloy actuator with self-sensing". *Sensors*, Volume 12, pp 7682-7700.
- WANG, Z.G., ZU, X.T., FENG, X.D., ZHU, S., BAO, J.W., WANG, L.M., 2004. "Characteristics of two-way shape memory TiNi springs driven by electrical current". *Materials & Design*, Volume 25, Número 8, pp 699-703.
- WANG, Z. G., ZU, X. T., FENG, X. D., ZHU, S., DENG, J., WANG, L. M. (2004). "Effect of electrothermal annealing on the transformation behavior of TiNi shape memory alloy and two-way shape memory spring actuated by direct electrical current". *Physica B: Condensed Matter*, Volume 349, Números 1-4, pp 365–370.
- WANG, Z., ZUA, X., FENG, X., DAI, J., 2002. "Effect of thermomechanical treatment on the two-way shape memory effect of NiTi alloy spring". *Materials Letters*, Volume 54, Número 1, pp 55-61.
- WICHELHAUS, A., BRAUCHLI, L., BALL, J., MERTMANN, M., 2010. "Mechanical behavior and clinical application of nickel-titanium closed-coil springs under different stress levels and mechanical loading cycles". *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, Volume 137, Número 5, pp. 671-678.
- YANG, K., GU, C. L., 2002. "A novel robot hand with embedded shape memory alloy actuators". *J Mechanical Engineerin & Science*, Volume 216, pp 737-746.
- YOON, S. H., YEO, D. J., 2004. "Phase transformations of nitinol shape memory alloy by varying with annealing heat treatment conditions". In *Proceedings of SPIE 5648, Smart Materials III*, 208, pp. 208–215.
- ZURBITU, J., SANTAMARTA, R., PICORNELL, C., GAN, W. M., BROKMEIER, H.-G., AURREKOETXEA, J., 2010. "Impact fatigue behavior of superelastic NiTi shape memory alloy wires". *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Número 2, pp 764–769.