

## LIGAS DE EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

SADAMU KOSHIMIZU

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal 1104 - Pinheiros

05499 - São Paulo - BRASIL

Embora os fenômenos de pseudo ou super-elasticidade e de efeito de memória de forma fossem conhecidos já na década de 40, a grande curiosidade e o grande interesse pela aplicação prática foram despertados com o desenvolvimento da liga Nitinol (Ni-ckel-Titanium Naval Ordnance Laboratory) pela NASA na década de 60. Este fato marcou o surgimento de uma nova categoria de materiais, popularmente conhecida como ligas de efeito de memória de forma e cujas qualidades peculiares são a "memória" e a "treinabilidade". Uma outra característica destas ligas é a alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas.

A super-elasticidade é um fenômeno que se manifesta por deformação elástica anômala, cuja o valor da elasticidade pode exceder de 10 ou mais vezes o da elasticidade de uma liga ordinária. O efeito de memória de forma é um fenômeno pelo qual o sólido deformado plasticamente a uma dada temperatura, recupera completamente a sua forma original quando aquecido a temperatura mais alta. É fácil imaginar as possibilidades de aplicação destes inusitados fenômenos em todas as áreas de materiais, inclusive medicina e odontologia.

Os fenômenos de super-elasticidade e de efeito de memória de forma são, em menor ou maior grau, observados em várias ligas, por exemplo:- CuZn, AuCd, CuSn, NiTi, NiTiX (X = elemento ternário), NiAl, FePt, CuZnAl, CuAlNi, CuZnSn, CuAuZn, etc. Todas estas ligas são compostos intermetálicos com estrutura ordenada e apresentam uma transformação martensítica, reversível cristalograficamente. A transformação martensítica é fundamental para que ocorram estes inusitados fenômenos, como veremos a seguir.

## ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

A transformação martensítica é uma transformação de fase, sólido-sólido, que se efetua por um mecanismo cristalográfico de cisalhamento, sem mudança de composição. Este cisalhamento corresponde a um deslocamento cooperativo de todos os átomos, de uma distância inferior a uma distância inter-atômica, o que exclui o mecanismo de difusão. A figura 1 mostra um exemplo de uma mudança estrutural que ocorre numa transformação martensítica. A fase mãe ou matriz (austenita) da grande maioria das ligas de efeito de memória possui estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), conhecida como fase  $\beta$  e com tipo de ordenação B2 ou DO<sub>3</sub>. A ordem B2 corresponde à super-rede do tipo CsCl e DO<sub>3</sub> àquela do tipo Fe<sub>3</sub>Al. Originariamente o nome martensita foi usado para descrever a estrutura do FeC resfriado rapidamente, em homenagem ao professor A. Martens, um dos pioneiros no ramo; mais tarde o mesmo nome foi estendido para designar estruturas similares de outras ligas.

A transformação martensítica ocorre durante o resfriamento de certas ligas, mas ela pode ser induzida por uma tensão externa.

Uma característica fundamental de uma transformação martensítica é a deformação homogênea da região transformada com uma mudança concomitante da forma macroscópica deixando uma interface não deformada entre as duas fases (deformação com plano invariante), como mostrado na figura 2. Em consequência, a transformação terá um carácter auto-acomodante, isto é, para tornar mínima a deformação produzida na transformação, a martensita aparecerá sob forma de plaquetas segundo vários planos e direções cristalograficamente equivalentes. As diferentes orientações destas plaquetas definem as diferentes variantes da martensita. No caso ideal, uma matriz monocristalina pode produzir 24 variantes de martensita quando esfriada entre  $M_s$  e  $M_f$ , temperaturas inicial e final da transformação, respectivamente.

Quando a configuração de orientação múltipla da martensita é deformada, pode ocorrer uma reorientação preferencial das plaquetas e resultar eventualmente numa martensita monocristalina, isto é, com apenas uma orientação (figura 3). Os mecanismos que atuam nesta reorientação são: maclagem e movimento de certas

interfaces martensita/martensita. Vale lembrar que a extrema mobilidade das maclas e interfaces é a causa da alta capacidade de amortecimento observada durante a transformação de fase e na fase martensítica.

#### ALGUMAS CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

Desde que, na transformação martensítica não ocorre difusão, a composição das duas fases é a mesma e pode-se considerar que a energia livre de cada fase depende somente da temperatura. Assim a energia livre, frequentemente chamada de força motriz química ou simplesmente energia livre química ( $G_e$ ), pode ser representada como mostrada na figura 4. No entanto a transformação não ocorre na temperatura de equilíbrio  $T_0$ . É observado experimentalmente que a transformação matriz (P) martensita (M) se inicia numa temperatura  $M_s$  menor que  $T_0$  e termina numa temperatura  $M_p$ , enquanto que a transformação inversa M P se inicia numa temperatura  $A_s$  maior que  $T_0$ . Isto significa que a energia livre efetiva é modificada por uma energia resistiva à transformação chamada energia não química.

As principais contribuições para a energia livre não química são as diversas energias interfaciais (martensita/martensita e martensita/matriz) e as energias de deformação elástica e plástica provenientes das mudanças de forma associadas à transformação. Esta energia livre não química armazenada durante a transformação modifica a temperatura de equilíbrio  $T_0$  da transformação inversa, o que implica na existência de uma defasagem nas temperaturas de transformações direta e inversa.

Frequentemente, a transformação martensítica das ligas de efeito de memória de forma, é chamada de transformação martensítica termo-elástica. Isto vem do fato de que, nestas ligas, a transformação se efetua, em geral, mantendo um estreito equilíbrio entre a energia livre química e a energia livre não química, cuja componente dominante é a energia elástica armazenada. Então o que se observa é que a martensita se forma e cresce continuamente quando a temperatura diminui e se contrai e desaparece continuamente quando a temperatura aumenta.

## SUPER-ELASTICIDADE E EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

A super-elasticidade é um comportamento que se manifesta por uma grande deformação "elástica" quando a matriz, acima da temperatura  $M_s$ , sofre uma transformação martensítica induzida por uma tensão externa aplicada. Este comportamento é mostrado esquematicamente na figura 5, na forma de uma curva tensão ( $\sigma$ ) - de formação ( $\epsilon$ ).

O efeito de memória de forma é um fenômeno que se manifesta quando a deformação macroscópica proveniente da indução da martensita pela aplicação de uma tensão externa não é recuperada após a supressão da tensão. A transformação inversa e a recuperação da deformação macroscópica irão ocorrer durante o aquecimento da amostra acima da temperatura  $A_f$  (figura 6).

O carácter auto-acomodante da transformação, como vimos acima, implica em que as plaquetas de diversas orientações podem se reorientar em relação a uma tensão aplicada. Isto significa que tanto o fenômeno de super-elasticidade como o de efeito de memória de forma podem ser provocados não somente pela indução da martensita por uma tensão aplicada como também pela reorientação das plaquetas, ou ainda pela combinação dos dois mecanismos.

O efeito de memória de forma tal qual vimos até agora é dito efeito de memória de forma "de ida" (one way shape memory effect). O efeito de memória de forma "de ida e volta" (two way shape memory effect) ou reversível pode ser obtido através de "treinamento" adequado. Este "treinamento" consiste nos tratamentos termo-mecânicos apropriados. Através de aplicações de tensões e ciclagens térmicas em torno das temperaturas de transformações direta e inversa, pode-se induzir formação da martensita preferencialmente orientada, de tal forma que o material "lembra" a forma geométrica das duas fases. O que ocorre é uma limitação no número de variantes, com favorecimento de umas em detrimento de outras. Assim obtém-se materiais que "curvam" espontaneamente quando ocorre a transformação direta ( $P \rightarrow M$ ), e "descurvam" quando ocorre a transformação inversa ( $M \rightarrow P$ ) (figura 7).

## APLICAÇÕES EM ENGENHARIA

As primeiras aplicações da liga de efeito de memória de forma e a mais difundida até agora, são as luvas de acoplamento de tubos ou seja conexão sem solda de tubos. A luva ou o dispositivo de acoplamento é expandido aproximadamente 4% na condição martensítica próximo da temperatura do nitrogênio líquido e colocado em volta dos tubos a serem conectados. O aquecimento à temperatura ambiente provoca a transformação martensítica inversa e a contração da luva ou do dispositivo que resulta numa vedação mecânica hermética (figura 8). Este tipo de conexão tem uma grande vantagem sobre a soldagem ou a brasagem no que diz respeito a degradação e eficácia. Outra vantagem é a rapidez e a facilidade quando os tubos a serem conectados ou reparados, estão submersos, por exemplo, no mar.

O tipo de conexão sem solda, descrita acima, é utilizado normalmente nas linhas hidráulicas de aviões, submarinos e navios, usando a liga NiTi (Nitinol) com a temperatura  $M_s$  em torno de  $-120^{\circ}\text{C}$ . Isto quer dizer que para desconectar tal acoplamento seria necessário abaixar a temperatura além de  $-120^{\circ}\text{C}$ . Vale lembrar que a temperatura de transformação  $M_s$  da liga NiTi pode ser controlada num amplo domínio, de aproximadamente  $-270$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , variando a composição ou adicionando um elemento terminário.

Além da liga NiTi, outra liga largamente utilizada é CuZnAl que, do ponto de vista econômico, principalmente em comparação com NiTi, é muito vantajosa. Por outro lado, apesar de apresentar um domínio mais amplo na composição da fase  $\beta$ , a liga CuZnAl apresenta algumas inconveniências que precisam ser superadas para aplicação prática. Por exemplo, ela apresenta baixa resistência à corrosão, tem propriedades mecânicas pobres e normalmente o efeito de memória de forma não é tão acentuada quanto o da liga TiNi. No entanto, após uma longa e exaustiva pesquisa, foram desenvolvidas ligas CuZnAl para aplicação em engenharia que apresentam o efeito de memória de forma tão efetivo quanto aquele da liga NiTi. Os desenvolvimentos foram realizados, principalmente, pela Delta Memory Co. (Inglaterra) e pela Universidade Católica de Louvain (Bélgica). Atualmente vários dispositivos termo-retráteis, elementos de comandos termo-mecânicos, molas, fixadores e presilhas feitos com CuZnAl de diferentes composições, são co-

mercualizados, por exemplo, pela Delta Memory Co, e por um consórcio belga do qual fazem parte, entre outras, a empresa N.V. Bekert e a Universidade Católica de Louvain. Como exemplo de utilização dos dispositivos feitos com a liga CuZnAl pode-se citar, entre outros, o elemento de comando das janelas de estufas para plantas, constituído de uma articulação ativada por uma mola que contrai (fecha) completamente abaixo de 18°C e que expande (abre) espontaneamente a 25°C, e interruptores e chaves termostáticos para aquecedores e ventiladores.

Pode-se notar que muitas aplicações da liga de efeito de memória de forma envolvem a substituição dos conhecidos pares bimetalicos. Isto vem do fato de que além da resposta rápida e precisa, as ligas de efeito de memória de forma geram no processo, uma força muito superior em comparação com bimetals.

Como era de se esperar, as ligas de efeito de memória de forma, tanto NiTi como CuZnAl, conquistaram um espaço também na indústria automotiva. As utilizações mais comuns na área automotiva são:- sistema de acionamento da ventoinha de refrigeração; pisca-pisca e sistema de controle do orifício de passagem do combustível no carburador. Os fabricantes de vários dispositivos e sistemas à base de ligas de efeito de memória de forma para a indústria automotiva mencionam entre os benefícios a redução do ruído em marcha lenta e a economia de consumo de combustível.

Vale mencionar aqui, a título de curiosidade, as aplicações na área de energia. Várias máquinas térmicas para conversão do calor em trabalho, isto é, em energia mecânica têm sido construídas nos últimos anos. Estas máquinas operam entre duas temperaturas fixas próximas da temperatura ambiente, com diferencial de aproximadamente 20°C e atingem uma eficiência entre 4 a 6%. Com isto várias idéias têm sido levantadas para uma possível utilização da máquina térmica à base de efeito de memória de forma, para extrair calor de fontes de relativamente baixas energias como efluentes industriais, efluentes de reatores nucleares, fontes geotérmicas e energia solar. Obviamente estas máquinas estão longe de se constituírem numa alternativa realística, mas desempenham bem o papel de protótipos para demonstrações e estudos para aplicações futuras.

## APLICAÇÕES NA MEDICINA E ODONTOLOGIA

A característica principal para a utilização de um material na área de implantes é a biocompatibilidade. As experiências de implantes em animais provaram que a liga NiTi apresenta esta característica tal qual Ti e ligas à base de Ti. Portanto a liga NiTi é um biomaterial. Isto inspirou inúmeras aplicações de implantes na área médico-dentária.

Várias aplicações do efeito de memória de forma estão sendo realizadas na medicina, por exemplo:- filtro para coágulos sanguíneos; barra de Harrington para correção do encurvamento anormal da espinha (escoliose), clips intracranial para aneurisma e vários dispositivos na área de ortopedia.

Na odontologia o fenômeno mais explorado é a super-elasticidade. Como foi visto acima, a super-elasticidade caracteriza-se pela capacidade de suportar grandes intervalos de deformação com tensão praticamente constante (vide figura 5). Este fato é de importância fundamental, por exemplo em ortodontia, na confecção de fios de correção da arcada dentária. Atualmente o fio de NiTi já está sendo utilizado, nesta área, em substituição aos materiais tradicionais como o aço inoxidável. Tem-se verificado experimentalmente que se pode conseguir obter fios de NiTi que recuperam elasticidade um encurvamento próximo de 90°, exercendo uma tensão controlada, praticamente constante. Segundo especialistas em ortodontia, as vantagens da utilização da liga super-elástica, são muitas, por exemplo, maior durabilidade, menos ajustes periódicos, encurtamento do tempo de tratamento e sobretudo a diminuição sensível do desconforto do paciente que utiliza tais aparelhos corretivos.

## COMENTÁRIOS FINAIS

A pesquisa e o desenvolvimento realizados a partir da década de 60 permitiram uma compreensão suficiente das propriedades das ligas de efeito de memória de forma, abrindo um espaço importantes para sua utilização comercial. No entanto as aplicações práticas, as bem estabelecidas atualmente, se limitam as ligas NiTi e às ligas à base de Cu. Quanto às outras ligas de matriz (3,

elas geralmente não combinam as diversas propriedades (mecânica, térmica, elétrica e de resistência à corrosão) necessárias para utilização, e que implica em grandes esforços se quiser melhorá-las.

Como todos os materiais de engenharia, as ligas de efeito de memória de forma exigem também cuidados especiais na sua utilização e no seu processamento. Por exemplo, pode ocorrer degradação do efeito de memória quando o material é utilizado sob certas condições não adequadas. O processamento deve ser controlado com muita precisão, pois a composição química e os tratamentos termo-mecânicos são fundamentais na reprodução dos efeitos.

A tendência para o futuro, mesmo estando já consolidadas as aplicações atuais, é o surgimento ainda de uma variedade de novas aplicações. Recentemente a JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) desenvolveu recipiente de irradiação para produção de rádio-isótopos com liga de efeito de memória de forma. Estes recipientes são reutilizáveis ao contrário dos tradicionais, que por causa da instabilidade dimensional provocada pela irradiação e aquecimento tinham que ser cortados para retirar o material irradiado. Para abrir o novo recipiente reutilizável, basta levar a uma determinada temperatura. Outro fato importante e recente é a utilização do efeito de memória de forma de determinados aços para conexão sem solda, exatamente como no caso das ligas NiTi e CuZnAl.

#### LITERATURA RECOMENDADA

NISHIYAMA, Z., "Martensitic Transformation", Academic Press, New York, 1978.

DE FONTAINE, D. (Editor), "Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys", Les Editions de Physique, Orsay, França, 1978.

JACKSON, C.M., Wagner, H.J. e Wasilewski, R.J., "55 - Nitinol - The Alloy with a Memory: Its Physical Metallurgy, Properties, and Applications", NASA Report - SP 5110, 1972.

DELAEY, L., Deruyttere, A., Aeroudt, E. e Roos, J.R., "Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys", Report 78R1, Universidade Católica de Louvain (Bélgica), 1978.



SCHETKY, L. McDonald, "Shape-Memory Alloys", Scientific American, 241, pp. 68/76, 1979.

WAIMAN, C.M., "Some Applications of Shape-Memory Alloys", Journal of Metals, pp. 129/137, June 1980.

MIURA, F., Mogi, M., Ohura, Y. e Karibe, M. "The Super-Elastic Japanese NiTi Alloy Wire for Use in Orthodontics - Part III - Studies on the Japanese NiTi Alloy Coil Springs", American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, Vol. 94(2), pp. 89/96, 1988.

## LEGENDA DAS FIGURAS

- Fig. 1 - Transformação martensítica B2 9R. (a) Estrutura B2 (tipo CsCl) e os planos do tipo (110). (b) Estrutura da martensita 9R e os planos da estrutura compacta.
- Fig. 2 - Representação esquemática do aspecto macroscópico da formação de uma plaqueta de martensita.
- Fig. 3 - Representação esquemática da reorientação preferencial das plaquetas de martensita. (a) Sem carga aplicada. (b) Com carga aplicada.
- Fig. 4 - Variação da energia livre da matriz  $G_C^P$  e da martensita  $G_C^M$  com a temperatura.
- Fig. 5 - Comportamento super-elástico representado pela curva tensão-deformação. A porção OA corresponde à deformação elástica da matriz; AB à deformação produzida pela indução de martensita por uma tensão e BC à deformação elástica de martensita. O caminho inverso CDEO corresponde à reversão do fenômeno.
- Fig. 6 - Representação esquemática do efeito de memória de forma na forma de curvas tensão-deformação e temperatura - de formação. A recuperação da deformação macroscópica começa e termina nas temperaturas  $A_s$  e  $A_f$ , respectivamente.
- Fig. 7 - Ilustração do efeito de memória de forma. (a) forma inicial; (b) Após deformação plástica, estado martensítico; (c) Após aquecimento a temperatura  $A_f$ , recupera a forma inicial, e (d) Resfriamento a temperatura  $M_f$ .
- Fig. 8 - Conexão de tubos sem solda. (a) A luva e os tubos a serem conectados. (b). Após aquecimento, acoplamento mecânico hermético.

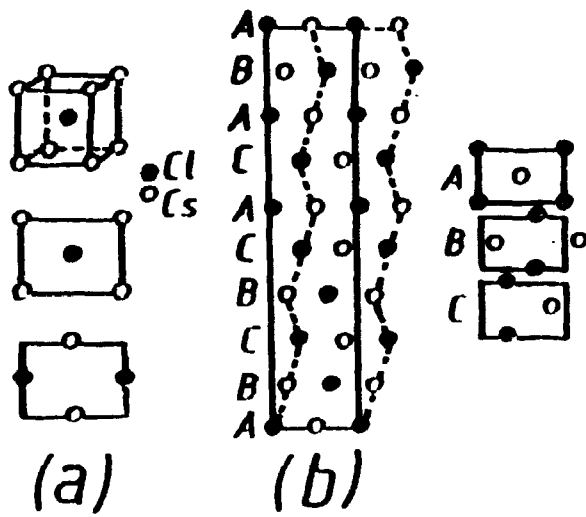


FIGURA 1

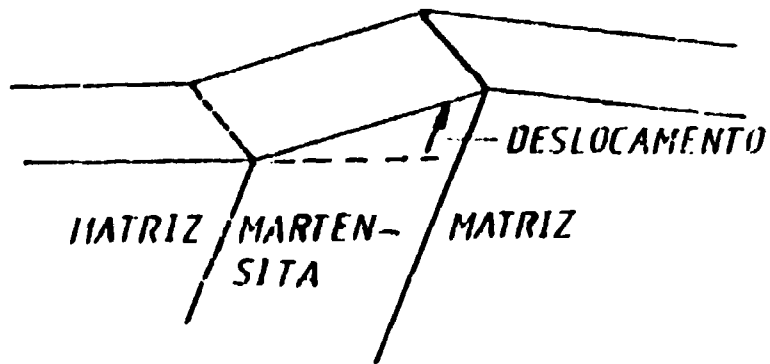


FIGURA 2

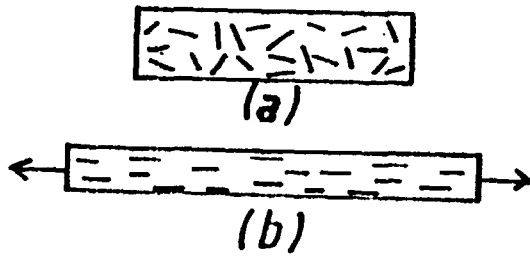


FIGURA 3

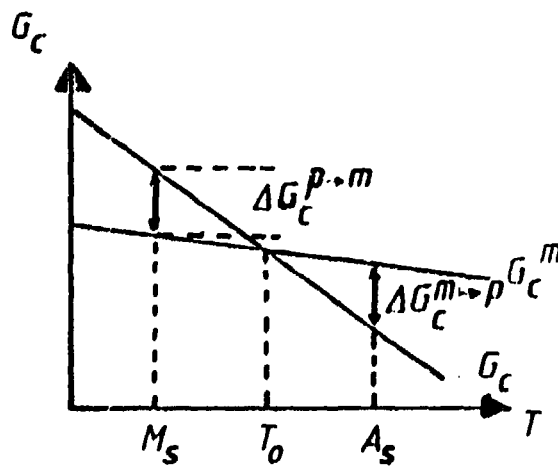


FIGURA 4

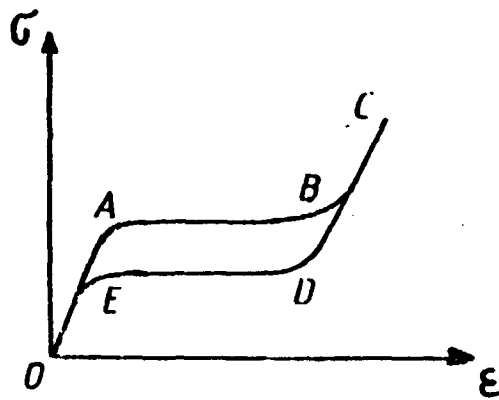


FIGURA 5

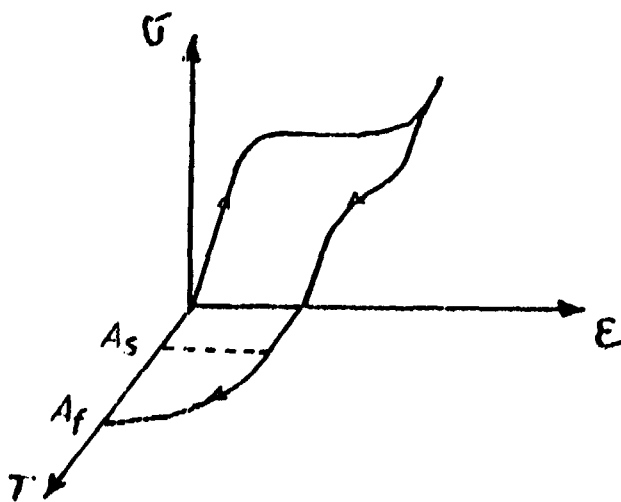
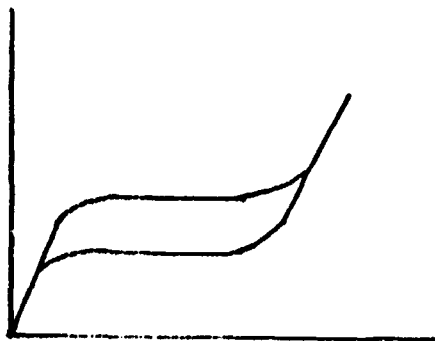


FIGURA 6

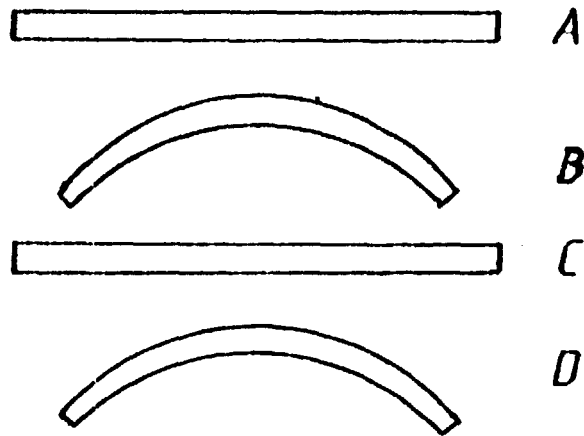


FIGURA 7

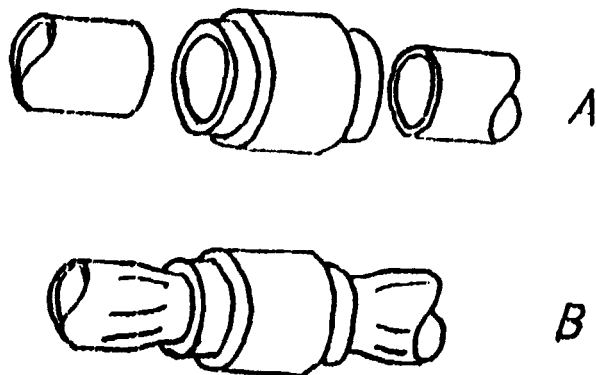


FIGURA 8