



CARACTERIZAÇÃO DE LIGA NiTi SUPERELÁSTICA¹

Ronan Almeida Faustino²
Pedro Henrique Habaeb Silva²
Isabela Ibrahim Oliveira²
Vicente Tadeu Lopes Bueno³
Berenice Mendonça Gonzalez⁴
Ana Maria Gontijo Figueiredo⁵

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da caracterização mecânica e física de uma liga NiTi superelástica, visando aplicações biomecânicas envolvendo fadiga estrutural. O material na forma de tira foi caracterizado por EDS, DRX, DSC e ensaios de tração até a ruptura e carga-descarga com deformações de 2%, 4% e 6%. Posteriormente, a tira foi recozida e re-submetida ao DSC e tração às temperaturas de 22°C, 50°C, 100°C, 150°C e 190°C. E nsaios de fratura foram realizados em corpos-de-prova com entalhe de 1 mm de profundidade, às temperaturas de 22°C, 50°C e 100°C. Os ensaios de t tração e de fratura foram simulados pelo método de elementos finitos para visualização da distribuição de tensões e deformações no corpo-de-prova. A tira à temperatura ambiente é bifásica e a distribuição de tensões segundo o modelo numérico é coerente com a esperada. O recozimento possivelmente promoveu a recuperação da microestrutura, com a reorganização das deslocções, justificando os resultados obtidos nos ensaios de tração e fratura. Ainda assim, o comportamento da liga não seguiu os padrões esperados, sugerindo a permanência de micro-segregação. Essa característica dificulta o emprego do material nos ensaios de fadiga, uma vez que introduz efeitos produzidos por variáveis desconhecidas, portanto não controláveis.

Palavras-chave: Liga NiTi; Superelasticidade; Caracterização física; Caracterização mecânica.

CHARACTERIZATION OF SUPERELASTIC NiTi ALLOY

Abstract

This paper presents results of physical and mechanical characterization of a superelastic NiTi alloy, aiming biomechanical applications involving structural fatigue. The strip shaped material was characterized by EDS, DRX, DSC and tensile tests till rupture and load-unload tests up to 2%, 4% and 6% strains. Afterwards the strip was annealed and re-characterized by DSC and tensile tests at 22°C, 50°C, 100°C, 150° C and 190°C. Fracture tests were carried out in specimens with 1 mm depth notch, at 22°C, 50°C e 100°C. Tensile and fracture tests were simulated by finite element method to visualize stress and strain distribution. At room temperature the strip is dual phased. The stress distribution obtained by numeric model is consistent with the one expected. Annealing possibly produced recovery of the microstructure, reorganizing the dislocation structure, and this justifies the results obtained in tensile and fracture tests. However, the strip behavior did not follow the expected patterns, suggesting persistence of structural micro-segregation. This characteristic raises difficulties to use the material in fatigue tests, because introduces effects produced by unknown non-controllable variables.

Key words: NiTi alloy; Superelasticity; Physical characterization; Mechanical characterization.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando, Curso de Engenharia Metalúrgica – UFMG.

³ Doutor, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da UFMG.

⁴ Doutora, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da UFMG.

⁵ Doutora, Depto. de Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia da UFMG.



1 INTRODUÇÃO

Materiais com memória de forma possuem a propriedade de recuperar grandes deformações (de até aproximadamente 8%), retornando à forma que possuíam anteriormente à solitação. Quando a recuperação se dá apenas com a retirada do carregamento que produziu a deformação, essa propriedade é denominada *superelasticidade* (SE) e quando se dá com o aquecimento do material, é denominada *efeito memória de forma* (EMF). As ligas metálicas do sistema NiTi, aproximadamente equiatômico, devido às suas propriedades, tais como biocompatibilidade (resistência à corrosão e baixa toxicidade); compatibilidade biomecânica (comportamento mecânico similar ao de materiais biológicos); resistência a deformações localizadas (dobramento e torção); capacidade de recuperar grandes deformações sob tensão constante; resistência à fadiga, vêm sendo empregadas tecnologicamente, com sucesso, em áreas tão diversas quanto engenharia, medicina e odontologia. Muitos dispositivos biomecânicos têm sido produzidos com essas ligas, tais como *stents* auto-expansivos, fios ortodônticos, limas endodônticas e próteses ortopédicas de material esponjoso.⁽¹⁾ Entretanto, procedimentos médicos sempre envolvem algum grau de risco e os mais importantes estão relacionados com a resposta do tecido biológico vizinho (biocompatibilidade) e com a vida mecânica útil do componente (vida em fadiga). Os requisitos rigorosos para aplicação em dispositivos biomecânicos apontam a necessidade de uma melhor compreensão dos fatores que afetam a vida em fadiga de ligas superelásticas⁽²⁻⁶⁾ de NiTi. Nesse trabalho foi realizada a caracterização mecânica e física de uma liga NiTi superelástica para estudo de seu comportamento sob fadiga mecânica, visando aplicações biomecânicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos ensaios de caracterização foi utilizada liga Ti-49,2%_{at.}Ni na forma de tira estreita, de seção transversal 3,56 x 0,64 mm, fabricada pela *Nitinol Devices and Components*, Fremont, CA, EUA. A análise microestrutural e a composição química verificada semi-quantitativamente por espectroscopia de energia de raios X (EDS) foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) - JSM 6360, Jeol (Tokyo, Japão), em amostra de cerca de 20 mm de comprimento, embutida a frio. A seção foi lixada em lixas d'água #600 e #1000 e polidas em pasta de diamante de grana 9µm, 3µm e 1µm. As temperaturas de transformação efetivas foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando o equipamento *DSC 60*, da *Shimadzu* (Kyoto, Japão), no intervalo de temperaturas de -80°C a 80°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. As fases presentes foram identificadas através de difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro *Philips-PANalytical* (Almelo, Holanda). Os picos de difração obtidos foram indexados utilizando programa específico APD (*Philips-PANalytical*, Almelo, Holanda), com base nas fichas eletrônicas do ICDD – *International Committee for Diffraction Data*. As propriedades mecânicas foram obtidas através de ensaios convencionais de tração, em equipamento *Instron 5582*, Canton, MA, EUA, para obtenção do limite de resistência, tensão crítica de indução de martensita e deformação até a fratura, além da verificação dos módulos de elasticidade tanto da fase austenítica, quanto da martensítica. Foram ensaiadas amostras com 20 mm de comprimento útil, à temperatura ambiente, sob taxa de deformação de 10⁻³s⁻¹. Com o objetivo de verificar a capacidade de recuperação de

deformações, foram realizados, no mesmo equipamento, ensaios de carga e descarga por tração, com a aplicação de 2%, 4% e 6% de deformação máxima, também sob velocidade de deformação de 10^{-3}s^{-1} . Os ensaios de microdureza foram realizados com o equipamento *Durimet II, Leica*, com carga de 100 gf. Como as propriedades físicas e mecânicas da tira como recebida, obtidas através dos ensaios, não se encontravam bem definidas, o material foi submetido a tratamento térmico de recozimento à temperatura de 450°C durante 1 hora, com resfriamento ao ar. A tira tratada foi submetida novamente a ensaios de DSC, microdureza e tração, estes às temperaturas de 22°C, 50°C, 100°C, 150°C e 190°C. Foram realizados, também, ensaios de fratura em corpos-de-prova com entalhe passante de 1 mm de profundidade (Figura 1), às temperaturas de 22°C, 50°C e 100°C.

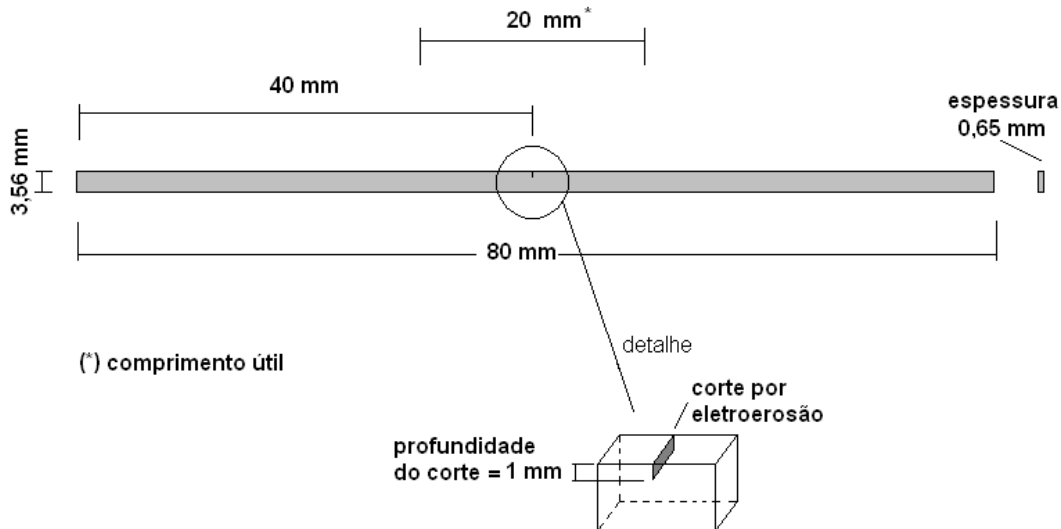


Figura 1 – Corpo-de-prova de fratura com entalhe de 1 mm de profundidade, realizado por eletroerosão.

A aplicação de cargas de tração no corpo-de-prova foi simulada numericamente pelo método de elementos finitos empregando o software ANSYS[®], para visualização da distribuição de tensões e deformações no corpo-de-prova.

3 RESULTADOS

A composição química da matriz, verificada por EDS conforme previsto, foi obtida a partir de espectros tais como o apresentado na Figura 2 e está mostrada na Tabela 1.

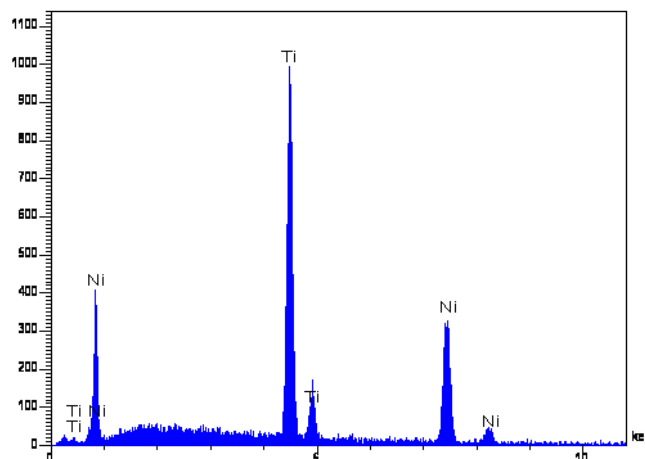


Figura 2 - Espectro de energia de raios-X (EDS) obtido na amostra de liga NiTi.

Tabela 1 – Composição química da liga de NiTi, obtida por EDS

Elemento	Composição química média da matriz (%atm)	Desvio Padrão	Comp. química fabricante (% atm.)
Ti	49,77	0,98	49,2
Ni	50,23	0,98	50,8

Após o recozimento do material, os picos de DSC se tornaram mais evidentes (Figuras 3 e 4). A Tabela 2 apresenta as temperaturas de transformação calculadas a partir das curvas das Figuras 3 e 4.

Tabela 2 – Temperaturas de transformação e desvios padrão

	A _s	A _f	M _s	M _f
1º pico	11,7 (0,4)	25,1 (0,2)	36,5 (0,1)	25,2 (0,3)
2º pico	31,1 (0,2)	42,3 (0,1)	-57,7 (0,5)	-66,7 (0,3)

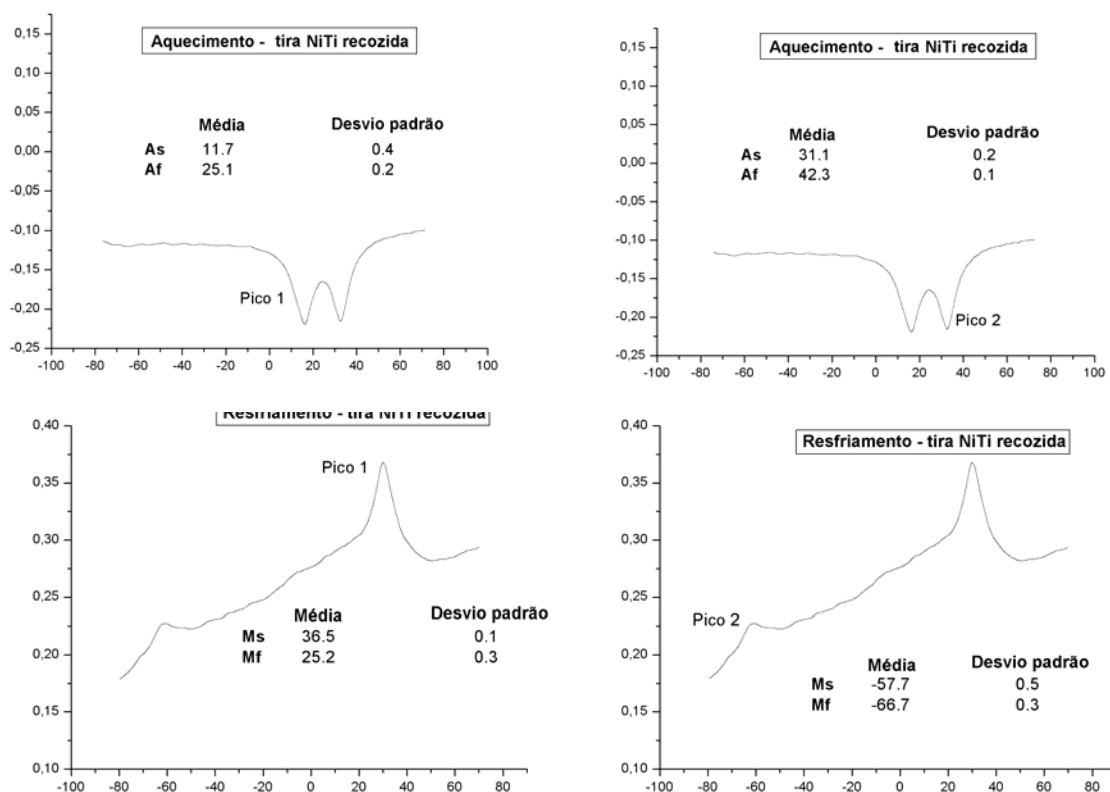


Figura 4 – Curvas de resfriamento, obtidas por DSC, do material após tratamento térmico.

As fases presentes no material como recebido, identificadas através de difratometria de raios X, foram austenita B2 e martensita B19'. A Figura 5(a) mostra um dos difratogramas obtidos. Após tratamento térmico, além da austenita B2 e da

martensita B19', presentes na amostra como recebida, foram identificados os precipitados Ti_3Ni_4 e $NiTi_2$, como pode ser verificado na Figura 5(b).

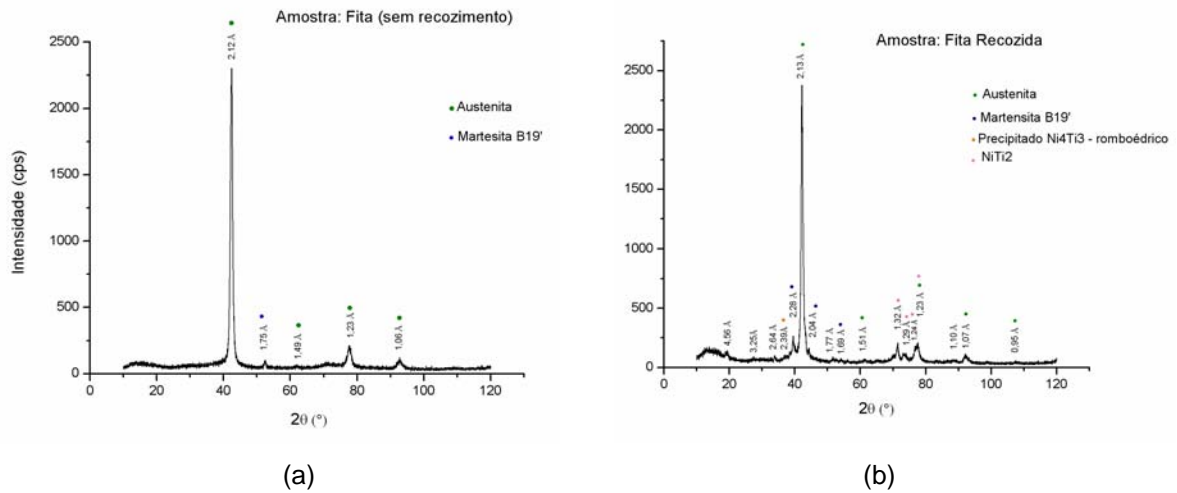


Figura 5 – Difratoograma de raios-X da liga NiTi, amostra (a) como recebida; (b) tratada termicamente

As imagens da microestrutura, obtidas no MEV, para as amostras preparadas conforme descrito são mostradas na Figura 6.

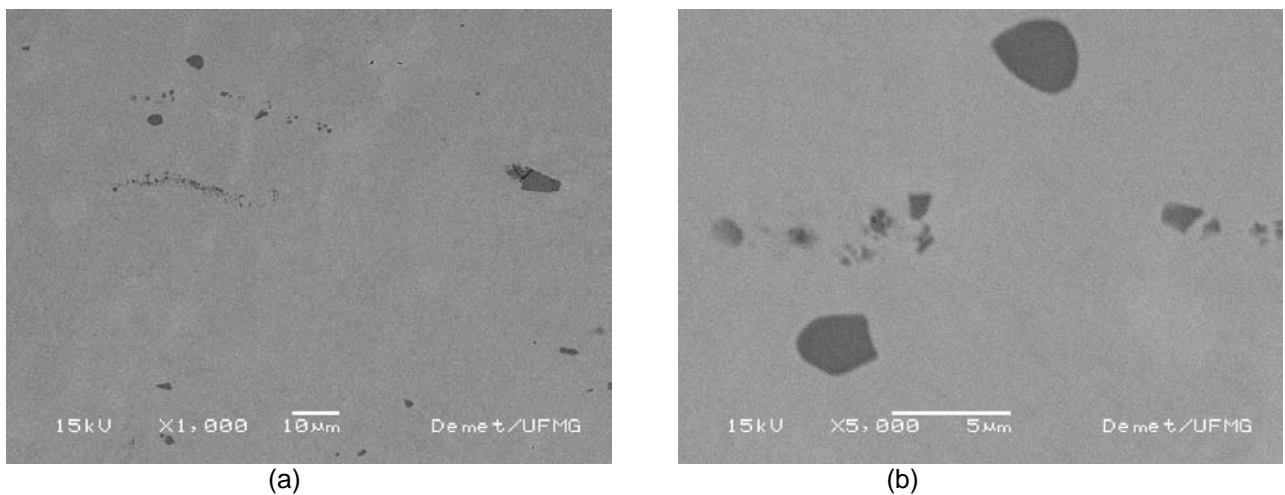


Figura 6 – Imagens, obtidas no MEV, de microestrutura da tira de NiTi com (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 5.000x.

Uma das curvas tensão-deformação, resultantes de ensaios de tração convencionais da liga como recebida, realizados à temperatura ambiente, está mostrada na Figura 7.

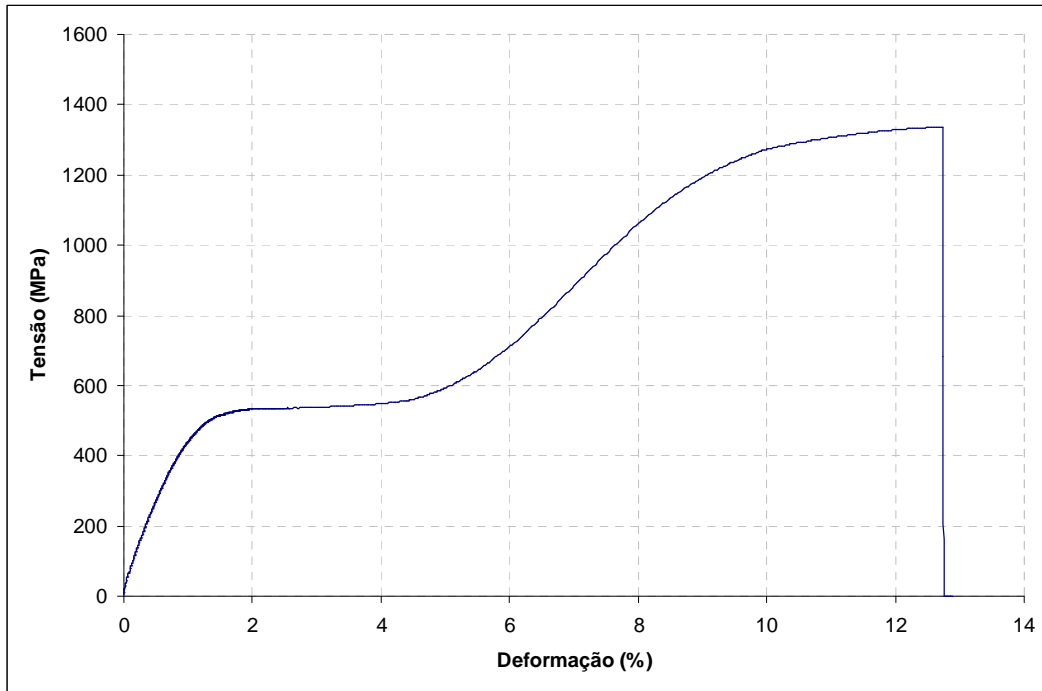


Figura 7 – Curva tensão-deformação convencional para o material como recebido.

As curvas dos ensaios de tração com deformações de 2%, 4% e 6% podem ser vistas na Figura 8.

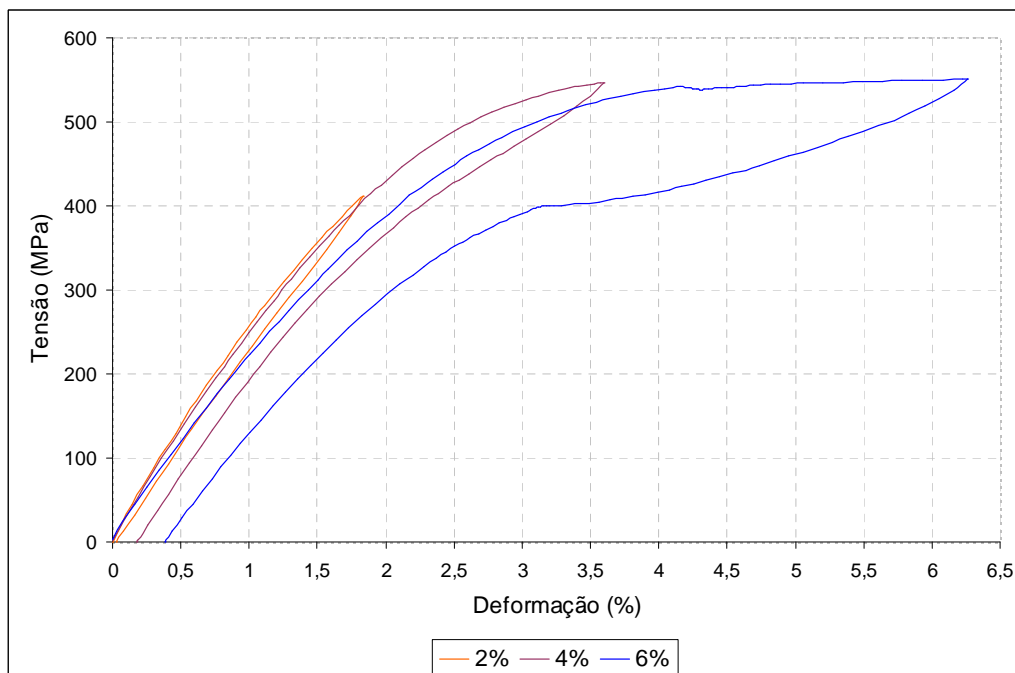


Figura 8 – Curvas tensão-deformação do material como recebido - recuperação de forma após descarga.

As curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios realizados nas temperaturas de 22°C, 50°C, 100°C, 150°C e 190°C, estão apresentadas na Figura 9.

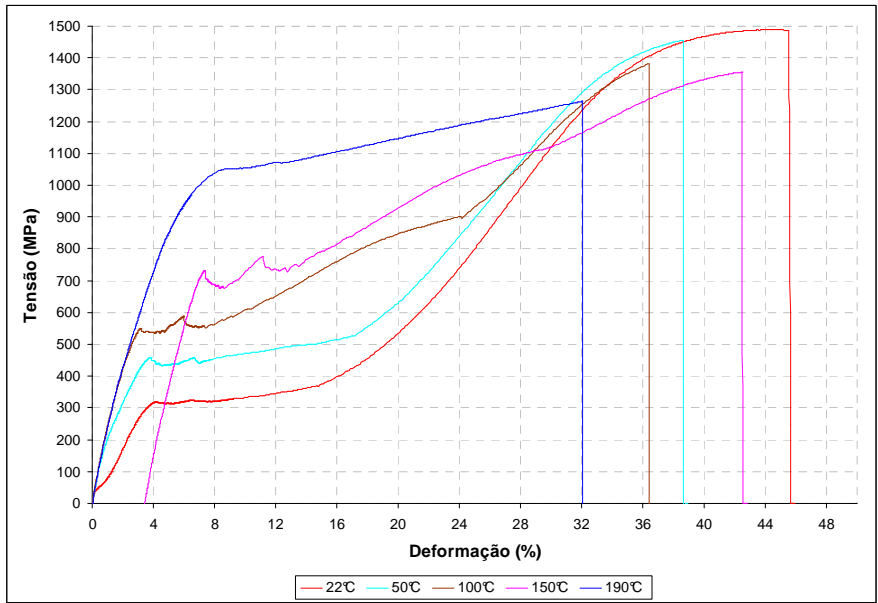


Figura 9 – Curvas tensão-deformação convencional de corpos-de-prova sem entalhe tratados termicamente, ensaiados às temperaturas de 22°C, 50°C, 100°C, 150°C e 190°C.

Com os corpos-de-prova entalhados e tratados termicamente, foram realizados ensaios de fratura sob estado plano de tensão, às temperaturas de 22°C, 50°C e 100°C. As curvas tensão-deformação obtidas estão apresentadas na Figura 10.

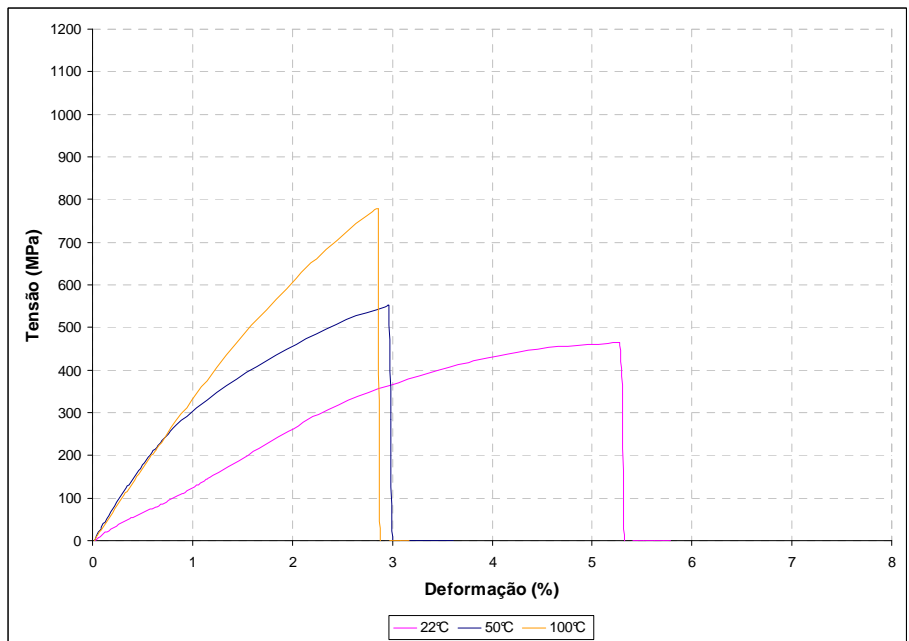


Figura 10– Curvas tensão-deformação convencional de corpos-de-prova entalhados tratados termicamente, ensaiados às temperaturas de 22°C, 50°C e 100°C.

Os resultados dos ensaios de microdureza no material como recebido e tratado termicamente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Microdureza Vickers da amostra como recebida e após tratamento térmico

Microdureza / MHV	
Tira como recebida	390 ± 20
Tira Recozida	370 ± 20



Alguns dos resultados obtidos com a simulação numérica estão apresentados nas Figuras 11 e 12, que mostram a distribuição esperada de tensões equivalentes em corpos-de-prova com e sem entalhe, submetidos à tração com deslocamento na direção axial de 0,53 mm e 4,221 mm, respectivamente.

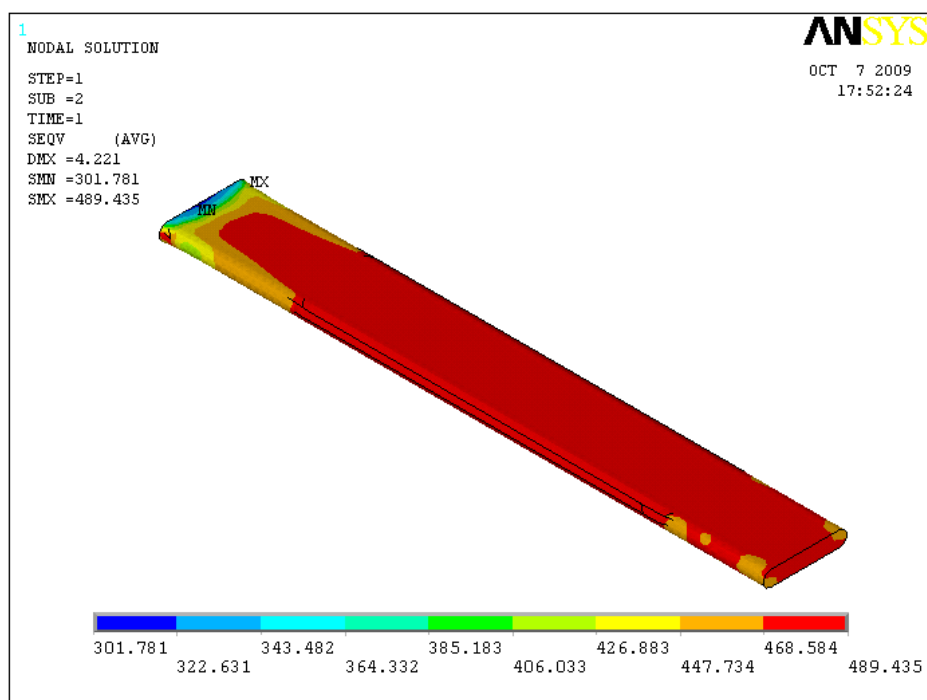


Figura 11 – Distribuição de tensão equivalente em corpo-de-prova não entalhado submetido à tração com deslocamento de 4,221 mm, na direção axial, da extremidade livre.

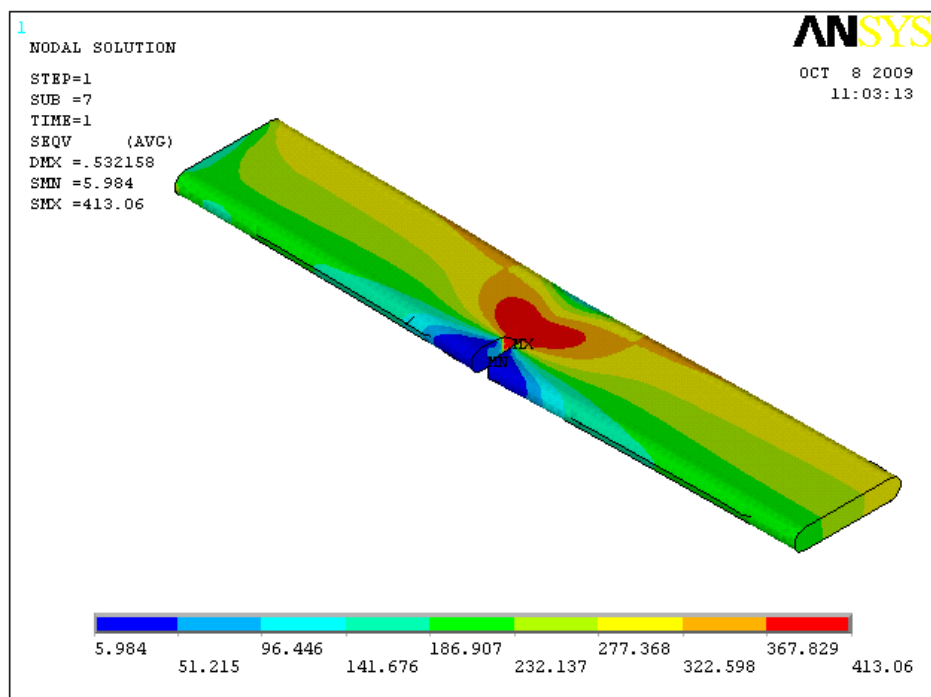


Figura 12 – Distribuição de tensão equivalente em corpo-de-prova entalhado submetido à tração com deslocamento de 0,53 mm, na direção axial, da extremidade livre.



4 DISCUSSÃO

A respeito da composição química, embora os resultados não possam ser confirmados com precisão, devido à natureza semiquantitativa da análise por EDS, as discrepâncias verificadas entre os resultados obtidos e a composição fornecida pelo fabricante parecem relativamente pequenas, considerando os desvios-padrão. Os resultados de DSC são inconclusivos e parecem indicar a existência de microsegregação na liga.⁽⁷⁾ Na microestrutura podem ser observadas leves variações de relevo indicativas da presença de martensita, o que é coerente com os resultados obtidos por raios-X. Pode-se notar, também, a presença de partículas dispersas na matriz (Figura 6b). A composição química dessas partículas, verificada por EDS, sugere Ti_4Ni_2O , óxido de presença comum nesse material.^(8,9) Nos ensaios de tração com descarregamento, a deformação residual ficou abaixo de 0,5%, como pode ser verificado na Figura 8. Tal comportamento indica que à temperatura ambiente a liga é predominantemente superelástica, mas existe algum efeito memória de forma, permitindo supor que seja bifásica nesta temperatura. As curvas da Figura 9 mostram elevações esperadas da tensão crítica de transformação e do módulo de Young com a temperatura, assim como redução da deformação na carga máxima, uma vez que a elevação de temperatura estabiliza a austenita. A deformação no início do patamar de transformação permaneceu constante nos ensaios até 150°C e dobrou de valor no ensaio à 190°C. Entretanto, a permanência do patamar de transformação martensítica acima de cerca de 100°C é incoerente com os resultados obtidos por DSC, uma vez que o valor de $A_f \approx 42,3^\circ C$ permite supor que, acima de cerca de 90°C a 100°C, o material estará austenítico estável e, portanto, não sofrerá transformação de fase, independentemente do nível de tensão aplicado, comportando-se como um material convencional. Nos ensaios de fratura (Figura 10), verifica-se a esperada elevação do módulo de Young e da tensão de ruptura com a temperatura. Entretanto, supunha-se que a tensão de ruptura dos corpos-de-prova entalhados fosse inferior à tensão de transformação martensítica (início do patamar) dos corpos-de-prova sem entalhe, uma vez que a máquina registra a tensão remota e não a tensão na ponta do entalhe. A simulação numérica (Figuras 11 e 12) mostra que a concentração de tensões ocorre na região à frente da ponta do entalhe, produzindo tensões da mesma ordem de grandeza que a produzida por um deslocamento cerca de 8 vezes maior no corpo-de-prova não entalhado.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o tratamento térmico provocou a recuperação do material, melhorando a reprodutibilidade dos resultados de ensaios de tração. Entretanto, o comportamento da liga ainda não segue os padrões esperados com base nas temperaturas de transformação medidas nos ensaios DSC, devido à permanência do patamar de transformação em temperaturas elevadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Auxílio à Pesquisa de Doutores Recém-Contratados (UFMG) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Morgan, N.B. Medical shape memory alloy applications – the market and its products, *Materials Science and Engineering A*, v.378, p.16-23, 2004.
- 2 Tobushi,H.; Hachisuka,T.;Yamada, S.; Lin, P., Rotating-bending fatigue of a TiNi shape memory alloy wire, *Mechanics of Materials*, v.26, p.35-42, 1997.
- 3 McKelvey, A.L.; Ritchie, R.O., Fatigue-crack growth propagation in Nitinol, a shape memory and superelastic endovascular stent material, *Journal of Biomedical Materials Research*, v.47, n.3, p.301-308, 1999.
- 4 Sawagushi,T.; Kaustrater,G.;Yawny,A.; Wagner,M. Eggeler,G. Crack initiation and propagation in 50.9 at. pct Ni-Ti pseudoelastic shape memory wires in bending-rotation fatigue, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34A, p.2847-2860, 2003.
- 5 Yan, W.; Wang, C.H.; Zhang, X.P.; Mai, Y.W. Effect of transformation volume contraction on the toughness of superelastic shape memory alloys, *Smart Materials and Structures*, vol.11, p. 947-955, 2002.
- 6 Figueiredo, A.M.; Modenesi, P.J.; Bueno, V.T.L. Low-cycle fatigue life of superelastic NiTi wires, *International Journal of Fatigue*, v.31, n.4, p. 571-578, 2009.
- 7 Khalil-Allafi, J.; Eggeler, G.; Dlouhy, A.; Schmahl, W.W.; Somsen, Ch. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, vol. 378 p. 148–151, 2004.
- 8 McNaney, J.M.; Imbeni, V.; Jung, Y.; Papadopoulos, P.; Ritchie, R.O. An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory Nitinol alloy under biaxial loading, *Mechanics of Materials*, v.35, p.969-986, 2003.
- 9 Schmahl, W.W.; Khalil-Allafi, J.; Hasse, B.; Wagner, M.; Heckmann, A.; Somsen, Ch., Investigation of the phase evolution in a super-elastic NiTi shape memory alloy (50.7at.%Ni) under extensional load with synchrotron radiation, *Materials Science and Engineering A*, v.378, p.81-85, 2004.