



Tema: Materiais com efeito de memória de forma

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA PARA APLICAÇÃO EM ATUADORES*

Karla Carolina Alves da Silvar¹

Vitor Cavalcanti Gomez²

Carlos Augusto do Nascimento Oliveira³

Cezar Henrique Gonzalez⁴

Resumo

As ligas com memória de forma (LMFs) destacam-se por apresentar propriedades especiais, possibilitando seu emprego em diversas aplicações tecnológicas. Esses materiais podem ser integrados a uma matriz polimérica, agindo como um reforço, constituindo uma nova classe de matérias, chamada de Compósitos Inteligentes, que têm despertado interesse por sua versatilidade na criação de atuadores e/ou sensores. Nesse contexto, fios de nitinol, foram tratados termicamente para obter temperaturas de transformação próximas a ambiente. Em seguida, amostras desse material foram submetidas a calorimetria diferencial de varredura para verificação das temperaturas de transformação. Posteriormente, os fios tratados receberam um treinamento termomecânico para obtenção do efeito memória de forma reversível e assim executar o movimento similar a abertura e ao fechamento de uma garra, pretendido para o atuador a ser desenvolvido. Após essa etapa, os fios já treinados foram incorporados a matriz constituída por silicone e resina epóxi, dando origem a um compósito que ao ser ativado por uma corrente elétrica, reproduz o movimento do treinamento termomecânico dado aos fios. Esta pesquisa tem por finalidade, desenvolver um atuador constituído por um compósito inteligente, analisando características como: transformação martensítica e flexibilidade.

Palavras-chave: Compósitos inteligentes; Ligas de Ti-Ni, Efeito memória de forma reversível; Transformação martensítica.

STUDY OF COMPOSITE REINFORCED POLYMERIC ALLOYS WITH MEMORY IN APPLICATION FORM FOR ACTUATORS

Abstract

The shape memory alloys (SMAs) stand out by having special properties, enabling their use in various technological applications. These materials can be integrated into a polymer matrix, acting as a reinforcement, constituting a new class of materials called Intelligent composites, which have attracted attention for its versatility in creating actuators and/or sensors. In this context, nitinol wires were heat treated for near ambient temperatures change. Then, samples of such material were subjected to differential scanning calorimetry to verify the transformation temperatures. Subsequently, the treated yarns were given a thermomechanical training for obtaining memory effect reversibly and thus perform similar movement opening and closing of a claw, intended for the actuator to be developed. After this step, the strands were incorporated already trained the matrix consists of silicone epoxy resin, giving rise to a composite which when activated by an electric current, reproduces the movement of thermomechanical training given to the wires. This research aims to develop an actuator consisting of a smart composite, analyzing characteristic such as martensitic transformation and flexibility.

Keywords: Intelligent composites; Ti-Ni alloys; Shape memory effect reversible; Martensitic transformation.

¹ Engenharia Mecânica, Mestre, Professora Substituta, DEMEC, UFPE, Recife, PE, Brasil.

² Engenharia Mecânica, Graduação, Aluno de Iniciação Científica, DEMEC, UFPE, Recife, PE, Brasil.

³ Engenharia Mecânica, Doutor, Professor Adjunto, DEMEC, UFPE, Recife, PE, Brasil.

⁴ Engenharia Mecânica, Doutor, Professor Associado, DEMEC, UFPE, Recife, PE, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos inteligentes recebem adequadamente esse nome por se tratar de uma estrutura sensível onde um reforço atua também como um sensor e/ou atuador tornando possível a formação de uma estrutura ativa. Eles podem ser fabricados a partir de ligas com memória de forma que funcionam com um reforço de uma matriz polimérica [1].

A função principal da matriz é manter a integridade estrutural do compósito. A resina epóxi é o principal polímero termorrígido para aplicações de engenharia para compósitos poliméricos devido à baixa retração durante a cura, excelente adesão a uma variedade de superfícies, boa estabilidade dimensional, baixa adsorção de umidade, boas propriedades térmicas e elétricas, excelente resistência química e a intempérie com alta relação resistência/peso [2]. Matrizes de silicone também vêm sendo desenvolvidas, com destaque para seu uso na indústria farmacêutica. Um exemplo é a incorporação de ivermectina para obtenção de uma curva linear de liberação de fármaco [3].

Este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação de compósitos inteligentes, utilizando ligas com memória de forma (LMFs) associadas a polímeros, na produção de um atuador capaz de simular o funcionamento de uma garra mecânica. Assim, criou-se um compósito que tenta unir as propriedades termoelásticas dos fios de Ti-Ni, com a função estrutural de polímeros, nos quais a resina epóxi tenta manter o posicionamento dos fios e o silicone possibilita a obtenção de um compósito flexível. A associação de LMFs a compósitos poliméricos possibilita a abertura de novas perspectivas com respeito ao desenvolvimento da engenharia estrutural com formas e outras propriedades adaptativas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados na Síntese da Matriz e do Reforço

Fios de Ti-Ni, adquiridos da empresa alemã: Memory Metalle GmbH, foram selecionados para composição do reforço, ponderando a disponibilidade do material, temperatura de trabalho, composição química e o diâmetro dos fios. De acordo com dados fornecidos pelo fabricante, a liga selecionada é classificada como sendo do tipo M, caracterizada por apresentar temperatura de transformação austenítica final, A_F , em torno de 55-65°C, composição de Ni-49,8 at%Ti e diâmetro 0,49 mm e são obtidas por meio do processo de trefilação, tratamentos térmicos e termoquímicos.

Epóxi diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA) é a denominação química da resina utilizada para composição da matriz, comercializada como MC 132 pela empresa Epoxyfiber. De acordo com dados fornecidos por essa empresa, seu peso específico a 20°C é 1,12g/cm³.

Para a conversão da resina epóxi em polímero termorrígido foi utilizado o agente de cura do grupo amina aromática, comercializado como FD 128 pela empresa Epoxyfiber, seu peso específico a 20°C é 1,13g/cm³, sendo essas especificações fornecidas pela empresa.

Foi utilizado também um selante à base de silicone monocomponente que vulcaniza a temperatura ambiente - silicone acético - composto formado pelo polidimetilsiloxano e sílica adquirido comercialmente com a marca Allchen Química. Segundo o fabricante apresenta cura rápida com formação de pele entre 6 e 12 minutos, aplicabilidade em temperatura de -30°C até 120°C.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



2.2 Tratamento Térmico dos Fios

As ligas de Ti-Ni foram seccionadas com o auxílio de uma cortadeira de precisão de baixa rotação usando um disco de corte diamantado. As amostras obtidas tinham entre 3 e 5 mm de comprimento e variação em massa entre 3,5 e 7 mg.

Em seguida, foram utilizados dois fornos tipo mufla, disponíveis no Laboratório de Materiais Inteligentes da UFPE. Esses fornos têm controlador de temperatura, faixa de trabalho de até 1200°C, com sistema de aquecimento através de um conjunto de resistências embutidas em refratários. A temperatura de controle variou em $\pm 5^\circ\text{C}$ e de acordo com a literatura consultada, os tratamentos térmicos foram realizados na temperatura de 500°C. O tratamento térmico consiste de homogeneização da amostra e têmpera em água a 25°C. Os tempos de permanência das amostras dentro do forno foram 1, 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à calorimetria diferencial de varredura num equipamento da marca Mettler Toledo, modelo 823e para identificar as temperaturas de transformação de fase, sendo elas: A_s (Austenita start), a temperatura na qual ocorre o início da transformação austenítica ou inversa; A_f (Austenita finished), a temperatura na qual ocorre o término da transformação austenítica ou inversa; M_s (Martensita start), a temperatura na qual ocorre o início da transformação martensítica ou direta e M_f (Martensita finished), a temperatura na qual ocorre o término da transformação martensítica ou direta.

Os valores das temperaturas são determinados pelo software “Star^e”, desenvolvido pelo fabricante do equipamento. As amostras de ligas de Ti-Ni foram ensaiadas entre as temperaturas de -50 e 130°C, a uma taxa constante de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A câmara de aquecimento do DSC foi preenchida com gás nitrogênio para a proteção do material.

2.4 Treinamento do Fio

Fios de Ti-Ni foram conformados ao redor de um tubo de 25 mm de diâmetro que possui uma ranhura para posicionamento de cada fio. Os fios são curvados individualmente, formando estruturas que têm geometria similar à forma de uma garra. Para garantir esse formato, as extremidades de cada fio se intersectam e são fixas através de fios de cobre. Em seguida, o conjunto formado é levado para o forno do tipo mufla, para realização do tratamento térmico predefinido seguido de têmpera, resultando no efeito memória de forma.

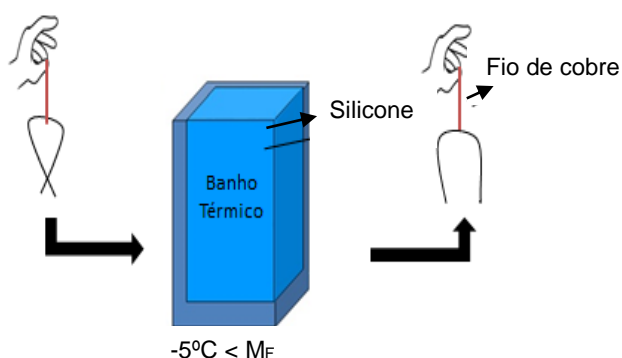
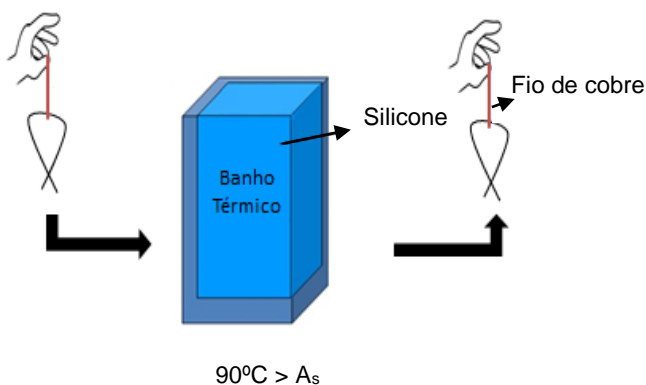
No efeito memória de forma simples (EMFS) apenas a forma da fase matriz pode ser recuperada. Em certas circunstâncias, existe a possibilidade de se recuperar as formas das fases austenita e martensita sem aplicação de cargas externas, mas a mudança de forma é promovida apenas pela variação de temperatura. Neste caso, o fenômeno é conhecido como efeito memória de forma reversível (EMFR) (Otsuka e Wayman [4]). Esse fenômeno é observado posteriormente a um tratamento termomecânico e no caso em questão, após o treinamento dos fios, pode ser observada a reprodução da abertura e do fechamento dos mesmos.

O intervalo de temperatura utilizado no treinamento foi de -5°C a 90°C e foi selecionado de acordo com as temperaturas de transformação da liga estudada. A aplicação desse intervalo foi mantida por meio de dois banhos térmicos

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

programáveis da marca Cole Parmer, nos quais os fios de Ti-Ni foram imersos em óleo de silicone, que podem ser aquecidos até 240°C, sem entrar em ebulição. A figura 1 exibe um esquema do procedimento para treinar os fios. Nesse procedimento, as amostras que se encontram com a forma curva são imersas no óleo de silicone, alcançando a temperatura de 90°C, ou seja, acima da temperatura na qual ocorre o término da transformação austenítica, A_f .

Fio Tratado Termicamente à 500°C



Tração Manual

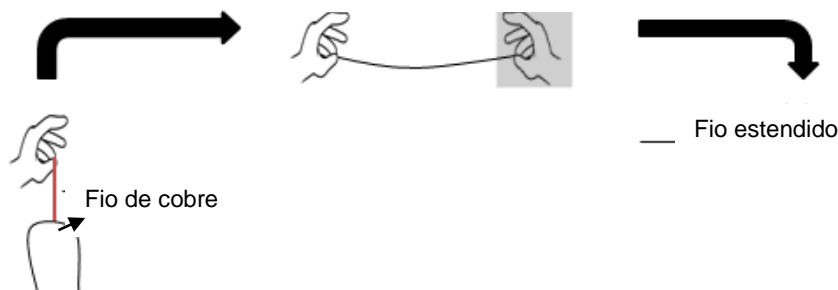


Figura 1. Esquema do treinamento dos fios de Ti-Ni para obtenção do efeito memória de forma reversível.

Posteriormente, as amostras são levadas para outro banho térmico, em óleo de silicone à -5°C , temperatura que está abaixo da temperatura a qual ocorre o término

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



da transformação martensítica, M_f . Em seguida, elas foram deformadas, aplicando forças trativas de modo a tornar os fios retos. Novamente os fios retornam ao primeiro banho térmico e ao serem aquecidos ficam restringidos a forma curva inicial. A partir do quinto ciclo o resultado do treinamento se mostrou satisfatório para se obter o efeito memória de forma reversível.

2.5 Preparação do Atuador

Após o treinamento, os 4 fios de TiNi foram fixados num molde. A quantidade de fios utilizados foi determinada empiricamente, foram testadas amostras com 1, 2, 3 e 4 fios, sendo esta última a menor quantidade de fios possíveis para se obter movimento no atuador. A resina epóxi foi preparada com os componentes DGEBA/endurecedor na proporção de 100% para 60%, misturando-os por 3 minutos para homogeneização. Uma seringa foi utilizada para garantir a distribuição volumétrica dos componentes, logo após, a mistura foi transferida para um molde, no qual permaneceria por 5 dias em temperatura ambiente, para cura total seguindo as recomendações do fabricante.

A resina epóxi foi preparada para preencher dois blocos com dimensões iguais de 2 mm de profundidade, 10mm de largura e 10mm de comprimento. Após 5 dias, com a resina curada associada aos fios, um segundo molde é utilizado para que o silicone acético seja adicionado, formando a camada final do compósito com 4mm de profundidade, 20mm de largura e 80mm de comprimento. O silicone é aplicado no molde com o auxílio de uma pistola, permanecendo 24h para cura total em temperatura ambiente.

Testes anteriores foram realizados para a determinação do material da matriz. Matrizes constituídas apenas de resina epóxi apresentaram rigidez excessiva e não permitiam o movimento desejado para o atuador. Nas matrizes constituídas apenas por silicone, os fios ficaram soltos e deslizam pela matriz. Resultado satisfatório foi encontrado unindo as vantagens da resina epóxi e do silicone, na matriz constituída por esses dois materiais, os blocos de resina epóxi mantêm os fios alinhados e posicionados enquanto o silicone tem a função estrutural de dar flexibilidade ao atuador.

2.6 Funcionamento do Atuador

O funcionamento do atuador foi investigado submetendo o compósito à passagem de corrente elétrica com variação de intensidade de 1 a 9A. A figura 2 exhibe o atuador sem o efeito da corrente elétrica. O atuador foi posicionado sobre uma mesa plana, utilizando grampo de aperto e teve suas extremidades conectadas a uma fonte de energia para posterior obtenção do efeito Joule. Ao submeter o atuador à passagem de corrente elétrica espera-se a reprodução do movimento de fechamento do mesmo, implicando na reprodução do movimento que fios de Ti-Ni foram treinados para simular.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

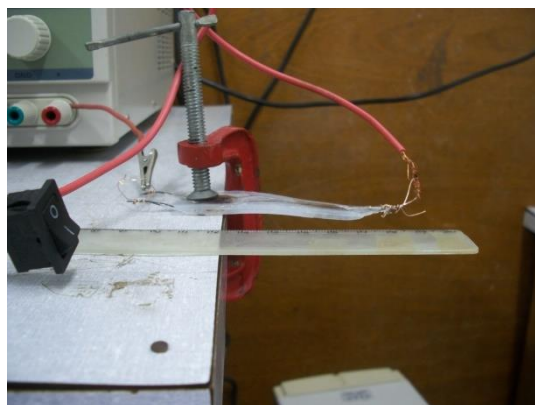


Figura 2. O atuador sem o efeito da corrente elétrica.

Ao cessar a corrente, espera-se a abertura da garra, voltando para a posição inicial vista na figura 2. A medição do deslocamento vertical do atuador foi feita posicionando outra régua na vertical, para mensurar o afastamento da extremidade livre do atuador com relação a extremidade fixa sobre a mesa. A figura 3 exhibe a forma de medição do deslocamento vertical do atuador.

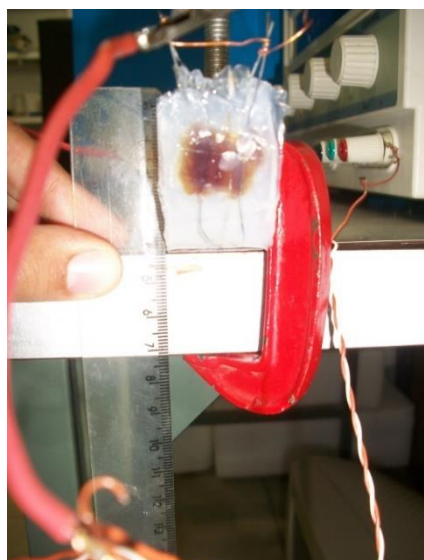


Figura 3. O atuador com o efeito da corrente elétrica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo e Seleção dos Tratamentos Térmicos nos Fios de Ti-Ni

A parte da pesquisa relacionada à seleção dos tratamentos térmicos teve por objetivo principal: obter o efeito memória de forma a temperaturas próximas da temperatura ambiente, cujos valores estivessem dentro dos intervalos de aplicabilidade da resina epóxi e do silicone acético, descritos pelos respectivos fabricantes.

A calorimetria diferencial de varredura permitiu analisar o comportamento das transformações e as temperaturas de transformação de fase do material. Com base nessa análise, o tratamento térmico selecionado para o desenvolvimento do atuador foi: homogeneização a 500°C com envelhecimento de 1h. O critério para seleção levou em consideração a presença da fase R. A transformação B2→R forma um

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

ciclo com pequena histerese ($\sim 2^{\circ}\text{C}$) com deformação recuperável associada de até 0,8% que é muito útil em sensores e atuadores térmicos cuja precisão e rapidez na mudança de forma são requeridas [6]. Consideraram-se também as temperaturas de transformação martensítica, privilegiando aquelas mais próximas a temperatura ambiente, além da intensidade das entalpias de transformação.

As curvas de calorimetria, da figura 4, mostram o deslocamento dos picos exotérmicos conforme a variação do tempo de envelhecimento, exibindo a transformação em uma ou duas etapas, para o tratamento a 500°C .

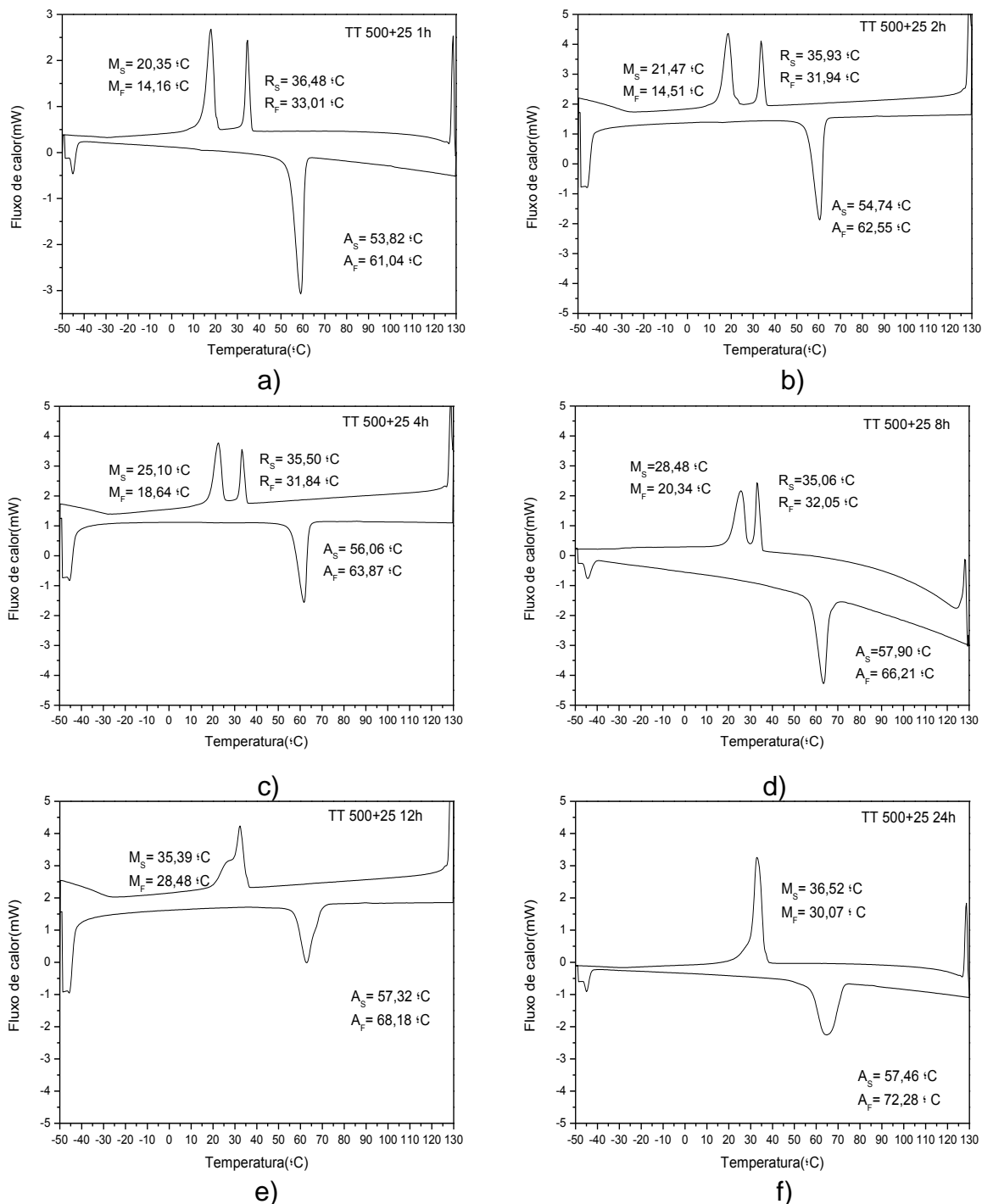


Figura 4. Curvas DSC dos fios de Ti-Ni tratados a 500°C . (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 12 horas e (f) 24 horas.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Observa-se a evolução das curvas no sentido elevar as temperaturas de transformação. Entre os tempos de envelhecimento de 1 e 24h verifica-se uma variação no sentido positivo de aproximadamente 3°C para o A_s , 11°C para o A_f , 17°C para o M_s e 16°C para o M_f . (Transformação fase R)

3.2 Verificação do Efeito Memória de Forma no atuador

Ao submeter o atuador à passagem de corrente elétrica de 9A, observa-se a ativação do compósito que tem como resposta o deslocamento da extremidade livre que vence a força da gravidade, apresentando um deslocamento de 45 mm no sentido vertical e assim simulando o fechamento da garra. Para controle da medição desse deslocamento, uma régua foi posicionada na vertical, como pode ser visto na figura 5.

O deslocamento percorrido pelo atuador com e sem a passagem da corrente elétrica demonstra que os fios obedecem ao treinamento ao qual foram submetidos para obtenção do efeito memória de forma reversível e conseguem transmitir o movimento de abertura e fechamento para o compósito formado. Esse resultado é de extrema importância, pois apesar de terem recebido o mesmo treinamento, logo após o treino, os fios foram submetidos a tração para poderem ser fixados ao molde, essa tensão poderia comprometer o efeito memória de forma reversível.



Figura 5. Vista lateral do atuador sob o efeito da corrente elétrica.

Além dessa dificuldade, a alta corrente necessária para ativar o atuador provoca um aquecimento excessivo no fio, podendo causar alterações nas propriedades termoelásticas dos fios de Ti-Ni. O volume de material utilizado na matriz e reforço é outro ponto que merece ser discutido, pois um excesso de matriz além dificultar um aquecimento homogêneo dos fios, devido a trocas térmicas por condução entre metal e polímero, pode ocultar o efeito memória de forma reversível dos fios, se esses não tiverem força suficiente para vencer a rigidez estrutural imposta pela matriz. Apesar de as proporções volumétricas desses materiais terem sido adequadas, percebe-se a necessidade de maiores estudos nessa proporção. Além disso, deve ser estudado o processo de cura da matriz, pois se sabe que a cura da

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



resina é através de um processo exotérmico e ao mesmo tempo sabe-se que as LMFs são extremamente sensíveis a variação de temperatura.

A observação do funcionamento do atuador permitiu verificar que a resposta ao aquecimento é bem mais rápido do que ao resfriamento, já que este último não foi induzido, o atuador foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente.

Com relação ao caráter estrutural do atuador, vê-se a importância das placas de resina, pois elas fazem a fixação dos fios no compósito. No trabalho em questão, a aplicação desejada necessita o uso de silicone acético, esse elastômero não adere ao fio, mas dá à estrutura a flexibilidade exigida pelas aplicações do atuador. Paik et al [5] ao desenvolver o origami robótico cita em seu trabalho que a elasticidade do circuito pode ser ajustada pela escolha do material, fazendo um comparativo entre folhas de borracha de silicone a base de polidimetilsiloxano obtido na empresa Dow Corning e a borracha de silicone adquirida na empresa Ecoflex que possuem módulo de elasticidade de 1-2 MPA e 125 kPa respectivamente.

As várias dificuldades encontradas demonstram a complexidade de obtenção desse atuador, sendo ainda necessários maiores estudos com relação a caracterização dos materiais da matriz, fadiga do atuador e processo de obtenção do mesmo. Mas mesmo com essas dificuldades encontradas, o objetivo deste trabalho foi alcançado, obtendo-se resultado expressivo na confecção de um atuador estruturado por um compósito inteligente.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram concluir:

- O tratamento térmico selecionado, homogeneização a 500°C com envelhecimento de 1h, permitiu alcançar temperaturas de transformação com valores entre 14°C e 61°C aproximadamente, o que permitiu criar um atuador com temperaturas de transformação possíveis de serem atingidas com estímulo elétrico e resfriamento ao ar livre;
- O treinamento termomecânico dados aos fios foi satisfatório, confirmado com o movimento do atuador ao ser ativado. Contudo maiores estudos ainda são necessários, pois a reprodução desse movimento exige um corrente de 9A para um deslocamento vertical de 45mm, levando a um aquecimento excessivo da estrutura que pode ocasionar, após vários ciclos térmicos, a perda do efeito memória de forma reversível.
- Percebeu-se que a corrente elétrica necessária para ativar o atuador é dependente do volume do material da matriz, pois o fios de nitinol precisam ser aquecidos homogeneamente para que o EFMR ocorra, e a troca térmica entre polímero e metal dificulta esse aquecimento, exigindo uma maior corrente elétrica para que a temperatura de transformação seja alcançada.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Programa Petrobras de Formação de Recursos Humanos (PRH-PB203) pelo suporte financeiro

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva KCA. Caracterização de compósitos de matriz polimérica reforçados com ligas com memória de forma para aplicação em microatuadores. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, p.1, 2013.
- 2 Kaw AK. *Mechanic of Composite Materials*. 2.d. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FC 33487-274: Taylor & Francis Group LLC,2006.
- 3 Valenta C, Auner BG. The Use of Polymers for Dermal and Transdermal Delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004; 58: 279-289.
- 4 Otsuka K, Wayman CM. *Shape memory materials*. Ed. Cambridge University Press, UK, p.1-131, 1998.
- 5 Paik JK, Kramer RK, Wood RJ. Stretchable Circuits and Sensors for Robotic Origami, in *Intelligent Robots and Systems*, San Francisco, CA, Sept. 2011. IROS 2011. IEEE International Conference on, 2011.
- 6 Sashihara EM. Produção da Liga NiTi com Efeito Memória de Forma em Forno de Fusão por Feixe Eletrônico e sua Caracterização. ITA. Brasil, p. 15, 2007. (Dissertação de mestrado).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.