



## Uma análise sobre a calorimetria exploratória diferencial aplicada a caracterização de Ligas com Memória de Forma

Emily Vitória Pereira Marques<sup>1</sup>  
Robson Alves Vilar<sup>2</sup>  
Gabriel Miguel Silva Costa<sup>3</sup>  
Marcos Mesquita da Silva<sup>4</sup>  
Luiz Fernando Alves Rodrigues<sup>5</sup>

### INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF), também conhecidas como Shape Memory Alloys (SMA), fazem parte da classe dos materiais metálicos e apresentam basicamente duas fases principais: a fase martensítica, de baixa temperatura e a fase austenítica, de alta temperatura.

As LMF são consideradas como materiais avançados e também conhecidas como materiais inteligentes. Essas ligas apresentam dois fenômenos principais, o fenômeno de efeito de memória de forma (EMF) e o fenômeno de superelasticidade.

O EMF ocorre quando a liga se encontra na fase austenita e ocorre um resfriamento, mudando da fase austenita para a martensita, na fase martensita ocorre uma deformação pseudo plástica, a qual é recuperada com um aumento de temperatura que promova a mudança da fase martensita para a fase austenita (LAGOUDAS, 2008).

Já o fenômeno de superelasticidade surge quando a LMF está na fase austenita e é aplicado um carregamento, fazendo com que ocorra a formação de martensita induzida por tensão, promovendo a transformação do estado do material para fase martensita, após a retirada do carregamento a liga volta para a fase austenita, sem deformações residuais (MONTEIRO, 2015).

Dentro deste contexto, os métodos de caracterização se tornam importantes para a definição das LMF, pois permitem definir suas propriedades e, conseqüentemente, suas

---

<sup>1</sup>Aluna do Curso Técnico em Petróleo e Gás, IFPB, Campus Campina Grande-PB, [marquesemily28@gmail.com](mailto:marquesemily28@gmail.com);

<sup>2</sup>Graduando do Curso de Engenharia de Computação, IFPB, Campus Campina Grande-PB, [robsonvilarvilar@gmail.com](mailto:robsonvilarvilar@gmail.com)

<sup>3</sup>Aluno do Curso Técnico em Petróleo e Gás, IFPB, Campus Campina Grande- PB, [gabrielkau23@gmail.com](mailto:gabrielkau23@gmail.com)

<sup>4</sup>Professor co-orientador: Doutor, IFPB, Campus Campina Grande- PB, [marcos.silva@ifpb.edu.br](mailto:marcos.silva@ifpb.edu.br)

<sup>5</sup>Professor orientador: Doutor, IFPB, Campus Campina Grande- PB, [luiz.rodrigues@ifpb.edu.br](mailto:luiz.rodrigues@ifpb.edu.br)



possíveis aplicações (QUEIROZ et al, 2020). Nesse âmbito, para conhecer as propriedades térmicas dessas ligas são utilizados os métodos de caracterização térmicos, os quais irão analisar as mudanças de fase, as temperaturas críticas de transformação, e histerese, podendo assim definir possíveis aplicações das ligas estudadas. Por este motivo, este trabalho apresenta uma revisão sobre um dos métodos de caracterização térmica mais utilizados: a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry). Foi possível identificar os parâmetros que têm uso mais frequente para a definição das propriedades térmicas destas ligas.

Nesse sentido, este trabalho se propõe a fazer uma revisão geral sobre as técnicas que vêm sendo empregadas na caracterização das propriedades térmicas das LMF, definindo assim, as faixas úteis de temperatura de ensaio que podem ser aplicados na execução de experimentos com algumas composições das ligas de Ni-Ti, Fe-Mn-Si-Cr-Ni e CuAlZn.

## **METODOLOGIA**

Este trabalho teve como objetivo a obtenção dos parâmetros mais comumente utilizados para a caracterização térmica das LMF. Nesse sentido, foram analisados trabalhos publicados em revistas brasileiras que utilizaram o método de DSC para determinação de propriedades térmicas das LMF. Assim, foi possível obter faixas de temperatura mais adequadas, para a execução dessas análises.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A análise de calorimetria exploratória diferencial, conhecida como DSC, é a técnica que irá medir a diferença de energia de um determinado material, em função da temperatura, que estará sendo controlada através de uma programação apropriada (IONASHIRO, 2005).

É uma técnica térmica utilizada para investigar materiais poliméricos, amostras viscosas, na indústria de fármacos (OLIVEIRA; YOSHIDA; GOMES, 2011), em líquidos (GOLIN, 2014) e materiais metálicos, a exemplo das ligas com memória de forma. Através do DSC é possível obter informações como: temperaturas de fusão, de cristalização, de transição vítrea, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, calor específico e influência do envelhecimento.



Nas LMF a análise de calorimetria exploratória diferencial é importante, pois irá trazer informações sobre as temperaturas críticas de transformação de fase, sendo  $A_F$  (austenita final),  $A_s$  (austenita inicial),  $M_F$  (martensita final),  $M_s$  (martensita inicial) e caso seja uma liga Ni-Ti pode apresentar também, dependendo da sua composição, as temperaturas de transformação da fase R:  $R_F$  (fase R final) e  $R_s$  (fase R inicial).

Nesse contexto, Lima (2017) utilizou a DSC em uma liga Ni-Ti, com composição de 52,95% de Ni e 47,05% de Ti (em peso), para caracterização térmica. Para isto ele utilizou algumas amostras tratadas termicamente a 450°C seguidas de um resfriamento em água à temperatura ambiente, variando apenas o tempo de tratamento.

Assim, a primeira amostra foi tratada por 20 minutos. Esta amostra apresentou a fase austenita e fase R com picos maiores e a fase martensita quase que imperceptível.

Já a segunda amostra foi tratada por 40 minutos e apresentou claramente a fase austenita e fase R. Além disso, quando comparada com a primeira amostra apresenta mais claramente a presença da fase martensita.

A terceira amostra foi tratada por 60 minutos e apresentou temperaturas de transformação de fase mais altas quando comparadas com as outras amostras, isto pode ser explicado maior tempo de exposição da amostra a temperatura de 450°C.

Esta análise de DSC ajudou na escolha de uma amostra para ser utilizada na caracterização termomecânica. E a amostra escolhida foi a terceira, pois apresentava  $M_F$  próxima à temperatura ambiente (27°C) que permite que haja uma deformação sem que seja necessário fazer uma diminuição da temperatura.

Outro trabalho que utilizou DSC foi o de Dias et al (2014) que apresenta uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni, com composição de Fe-14,7Mn-4,2Si-10,2Cr-4,6Ni-0,06C (porcentagem em peso), e que apresentava efeito memória de forma.

O resultado da DSC na liga inoxidável de Fe-Mn-Si-Cr-Ni, trouxe informações sobre a área que apresenta maior elasticidade, a qual foi identificada acima de  $A_F$  com uma temperatura de 120°C e foi obtida informações sobre as temperaturas de  $M_s$  (35°C) e  $M_F$  (30°C).



Quando comparado os resultados obtidos nos trabalhos de Dias et al (2014) e Lima (2017) fica perceptível que por apresentarem temperaturas de transformações críticas muito próximas, poderia ser utilizado a faixa de temperatura de  $-60^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , a ser trabalhada na análise de DSC.

Um outro trabalho foi o de Oliveira et al (2009) que realizou a análise de DSC para uma liga de Cu-Al-Zn, com composição de Cu-25,3%Zn-4,0%Al (em peso), que sofreu tratamento térmico de homogeneização a temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ , seguido de resfriamento em água a 25 graus e revenimento em água durante 15 minutos à  $100^{\circ}\text{C}$ . A partir dos resultados obtidos na análise de DSC desta liga foi observado que para a fase austenita iniciar e finalizar foi necessário um maior fluxo de calor, que fica evidente através do maior pico no gráfico.

Comparando os resultados obtidos no trabalho de Lima (2017) que utiliza uma liga Ni-Ti e no trabalho de Oliveira et al (2009) que utiliza uma liga Cu-Al-Zn, é possível identificar que a liga Ni-Ti apresenta um maior comportamento elástico se comparado com a liga Cu-Al-Zn e que a transformação martensítica ocorre mais rapidamente na liga Cu-Al-Zn quando comparado com a liga Ni-Ti utilizada no trabalho de Lima (2017)

O trabalho de Lima (2017) apresentou uma faixa de temperatura para análise de DSC próxima da que foi utilizada por Oliveira et al (2009). Comparando a faixa de temperatura de Dias et al (2014), Lima (2017) e Oliveira et al (2009), fica perceptível que a faixa de temperatura utilizada no trabalho de Lima (2017) satisfaz as faixas de temperatura para os trabalhos de Dias et al (2014) e de Oliveira et al (2009), abrangendo assim as ligas Ni-Ti, com composição de 52,95% de Ni e 47,05% de Ti, as ligas inoxidáveis de Fe-Mn-Si-Cr-Ni, que apresentou composição de Fe-14,7Mn-4,2Si-10,2Cr-4,6Ni-0,06C e as ligas de Cu-Al-Zn, com composição de Cu-25,3%Zn-4,0%Al.

Oliveira et al (2011) utilizou a DSC como método térmico para caracterização da liga Ni-Ti, com composição de 49,6%Ti-50,4%Ni (percentual atômico), esta liga foi dividida em duas amostras, sendo a primeira tratada termicamente na temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  por períodos 1 hora e a segunda amostra tratada termicamente na temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. A liga apresentou as fases martensita, austenita e fase R, sendo a última presente, pois a liga apresenta uma alta concentração de níquel.



A primeira amostra apresentou um menor comportamento elástico, pois esta amostra é menos austenítica. Quando comparado com a segunda amostra, é observado também que para iniciar a fase R e a fase martensita na segunda amostra foi necessária uma maior quantidade de calor quando comparada com a primeira amostra.

Lagoudas (2008) apresenta exemplos de composições gerais da liga Ni-Ti com composições variando de 50% de Ti e 50% de Ni, até 49 % de Ti e 51% de Ni, Oliveira et al (2011) apresenta uma liga Ni-Ti com composição de 50,4 % de Ni e 49,6 % de Ti, a qual está dentro da composição geral estabelecida.

Analisando os trabalhos de Lima (2017), Dias et al (2014), Oliveira et al (2009) e Oliveira et al (2011) foi observado que apresentavam temperaturas de transformação próximas, podendo assim concluir que pode ser utilizada a faixa de temperatura de -60°C a 120°C para a análise de DSC para as ligas Ni-Ti, com composição de 52,95% de Ni e 47,05% de Ti e com composição de Ti-50,4at%Ni., para a liga de Fe-Mn-Si-Cr-Ni, com composição de Fe-14,7Mn-4,2Si-10,2Cr-4,6Ni-0,06C, para a liga de Cu-Al-Zn, com composição de Cu-25,3%Zn-4,0%Al.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os aspectos observados percebe-se que os métodos de caracterização são de extrema importância para analisar as propriedades térmicas das ligas e definir possíveis aplicações. Dentre os métodos existentes, o DSC se destaca, pela sua grande aplicação nas LMF e por definir as temperaturas de transformação, as quais são de extrema importância nas ligas. Ao analisar os resultados da análise de DSC foi possível definir que a faixa de temperatura de -60°C até 120°C poderia ser utilizado para ligas Ni-Ti, com composição de 52,95% Ni- 47,05%Ti e com composição de Ti-50,4at%Ni, poderia ser utilizado também para a liga de Fe-Mn-Si-Cr-Ni, com composição de Fe-14,7Mn-4,2Si-10,2Cr-4,6Ni-0,06C e para a liga de Cu-Al-Zn, com composição de Cu-25,3%Zn-4,0%A.

**Palavras-chave:** Ligas com Memória de Forma, DSC, Métodos de Caracterização.

## AGRADECIMENTOS



Os autores agradecem o apoio financeiro do IFPB e CNPq, disponibilizados através dos editais Chamada 01/2020- Interconecta - Coordenador de Projeto e 16/2020 - PIBIC/CNPq.

## REFERÊNCIAS

DIAS, D. M. M ; CRONEMBERGER, M. E. R ; KÄFER, K.A; NAKAMATSU, S; ROVERE, C. A. D ; KURI, S. E; MARIANO, N. A. Caracterização de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito de memória de forma. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014.

DE OLIVEIRA, Marcelo Antonio; YOSHIDA, Maria Irene; GOMES, ElionaiCassiana de Lima. Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica. **Química Nova**, 2011.

GOLIN, Raissa Harumi. **Desenvolvimento e caracterização térmica de sistemas líquido-cristalinos contendo ácido kójico**. 2014. 33 f. TCC (Graduação)- Curso de Farmácia-Bioquímica, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, São Paulo, 2014.

LAGOUDAS, D.C., **Shape memory alloys: modelingandengineeringapplications**.Ed. Springer Science, TX, USA, 2008. 435p.

LIMA, Walber Medeiros. **Caracterização termomecânica de um fio atuador de liga com memória de forma de Ni-Ti**. 2017. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

MONTEIRO, Roana D'ávila Souza. **Caracterização eletromecânica de mini molas superelásticas de nitinol em regime de efeito memória de forma sob carga constante**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H; ARAÚJO, C. J; PINA, E. A. C; FILHO, S. U; FILHO, O. O. A. Caracterização do efeito memória de forma reversível de molas de Cu-Zn-Al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2009

OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H; URTIGA FILHO, S. L; DA SILVA, N. J. Tratamentos Térmicos e Efeito do Envelhecimento Eletrotérmico na Evolução da Transformação de Fase de Ligas de Ti-Ni. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2011

QUEIROZ, Paulo Ricardo de Oliveira; QUEIROZ, Luiz Paulo de Oliveira; DA SILVA, Fernanda Monique; MELO, Rafael Leandro Fernandes; SOUZA, Isabel Cristina da Costa; JUNIOR, João Dehon da Rocha; MAIA, Allan da Silva; VILAR, Zoroastro Torres. Caracterização de lâminas NiTi e compósitos ativos através de ensaios Eletrotermomecânicos. **Brazilian Journal of Development**, 2020.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005