



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

"Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma"



Autor: Jardel Oliveira Magela



Orientadora: Prof^ª. Dra. Margareth Spangler Andrade

Fevereiro de 2010



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Jardel Oliveira Magela

"Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais
Orientadora: Prof^ª. Dra. Margareth Spangler Andrade

Belo Horizonte, fevereiro de 2010.

M191i

Magela, Jardel Oliveira.

Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma [manuscrito] / Jardel Oliveira Magela. – 2010.
xxii,106f.: il. color., graf., tabs.

Orientadora: Profª. Dra. Margareth Spangler de Andrade.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Efeito da memória de forma - Teses. 2. Transformações de fases - Teses. 3. Transformações martensíticas - Teses. 4. Calorimetria - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 66.040.2

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

À minha mãe Sra. Anália Oliveira Magela e à minha irmã Camila.

Agradecimentos

“São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento.” (Leonardo da Vinci)

Agradeço a Deus que abre os caminhos e me dá forças para percorrê-los.

Agradeço à minha mãe e minha irmã, pelo amor incondicional, pela paciência inabalável e pelo incentivo constante. Ao meu pai, meus irmãos, sobrinhos, cunhados e amigos pelo apoio.

À Dra. Margareth Spangler Andrade, pela generosidade, por sempre criar desafios e por acreditar na minha capacidade de vencê-los, mesmo quando eu mesmo duvidava.

Aos colegas de mestrado, especialmente Damaris Guimarães, Fernanda Dias, Marcela Menezes e Michelle Duarte, pela companhia sempre agradável nos momentos de estudo e nos de descontração.

À Dra. Maria Ivonete Nogueira da Silva, pela enorme contribuição para o desenvolvimento do trabalho.

À Dra. Ana Luiza Resende de Castro, pelas inúmeras explicações, pelas tão produtivas discussões, e pela calma que conseguia me transmitir nos momentos de desespero.

A todos aqueles que colaboraram com a execução dos experimentos, especialmente o Dr. José Mário Carneiro Vilela, o M.Sc. Nilton José Lucinda de Oliveira, a Sra. Deusira Martins, o Eng. Jorge Milton Elian Saffar, o Sr. Ademir Duarte, e o Eng. Leandro Ferreira Machado.

A todos os funcionários, bolsistas e ex-bolsistas do Setor de Tecnologia Metalúrgica do CETEC-MG, por me acolherem como uma família, especialmente a Dra. Cynthia Serra, a M.Sc. Célia Loureiro, a M.Sc. Ana Paula Manfridini, o Eng. Tiago Gomes, a Eng. Jordana Paiva, e os amigos Felipe Numeriano, Pedro Habaeb, Juliane Costa e Hannah Sá.

M.Sc. Mário Lúcio Talarico, coordenador do Setor de Tecnologia Metalúrgica do CETEC, pela disponibilização dos laboratórios.

Ao Departamento de Física da UFMG, especialmente ao Prof. Geraldo Mathias pela disponibilização do Laboratório de Transporte Elétrico e ao Prof. Nivaldo Speziali por contribuir com a caracterização de DRX das amostras.

Ao Dr. Antônio Valadão Cardoso e ao Dr. Antônio Carlos Vassalo Alves do Setor de Análises Químicas STQ - Laboratório de Reologia do CETEC-MG pela disponibilização do DSC.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CETEC pela disponibilização de profissionais e laboratórios.

À REDEMAT/UFOP pelo apoio institucional e financeiro.

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Notações	xvii
Resumo	xxi
Abstract	xxii
1. Introdução	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. O Efeito Memória de Forma	5
3.1.1. História das ligas com memória de forma.....	5
3.2. A Transformação Martensítica.....	7
3.2.1. Definição	7
3.2.2. Características da transformação martensítica	8
3.2.3. Morfologia da fase martensítica	10
3.2.4. Discordâncias e a fase martensítica.....	12
3.2.5. As temperaturas características da transformação martensítica.....	12
3.2.6. A termoelasticidade da fase martensítica	13
3.2.7. A transformação martensítica nas ligas Ni-Ti.....	15
3.2.8. A Fase-R.....	16

3.3. A influência da composição química nas ligas binárias Ni-Ti.....	18
3.4. Propriedades das ligas Ni-Ti com efeito memória de forma.....	19
3.4.1. Efeito de memória de forma simples.....	21
3.4.2. Efeito de memória de forma bidirecional ou reverso.....	21
3.4.3. Superelasticidade.....	22
3.4.4. Flexibilidade como Borracha ou <i>Rubber-like behavior</i>	23
3.5. Programação de uma LMF.....	24
3.6. Aplicações das LMFs.....	25
3.7. Medidas Calorimétricas.....	28
3.8. Resistividade elétrica de ligas Ni-Ti.....	31
3.9. Atrito interno.....	31
3.10. Tratamentos térmicos em ligas Ni-Ti.....	35
4. Parte experimental.....	36
4.1. Material.....	36
4.2. Métodos.....	36
4.2.1. Preparação das amostras.....	37
4.2.2. Tratamento térmico.....	38
4.2.3. Ensaio de tração.....	39
4.2.4. Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
4.2.5. Ensaio de resistividade elétrica.....	40
4.2.6. Ensaio de atrito interno.....	41
4.2.7. Ensaio de difração de raios-X.....	42

4.2.8. Microscopia ótica	43
4.2.9. Microscopia de força atômica (AFM)	44
5. Resultados e Discussão	45
5.1. Ensaio preliminares em amostras CR	45
5.2. Ensaio de Tração.....	57
5.3. Ensaio de difração de raios-X.....	65
5.4. Ensaio de DSC	68
5.5. Ensaio de Resistividade elétrica	75
5.6. Ensaio de atrito interno	83
6. Conclusões	86
7. Relevância dos Resultados.....	88
8. Sugestões para Trabalhos Futuros	89
9. Publicações	90
Anexos.....	91
Anexo I – Picos de DRX das ligas Ni-Ti	91
Anexo II – Curva obtida no equipamento DSC marca <i>Perkin Elmer</i> durante o resfriamento e aquecimento da liga, após tratamento térmico a 900°C por 30 minutos e têmpera em água. Taxa de 2°C/min.....	97
Referências Bibliográficas	98

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a calor (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).....	1
Figura 3.1 – Representação esquemática da distorção de Bain, sendo: (A) célula TCC dentro de uma estrutura CFC; (B) célula TCC da austenita; (C) martensita tetragonal e (D) a distorção de Bain converte a célula TCC para CCC.	9
Figura 3.2 – Placas de martensita observadas em uma liga Cu-Zn-Al, onde as setas indicam o contorno de grão.	10
Figura 3.3 – Representações esquemáticas da mudança de forma na superfície de uma amostra devido à transformação martensítica em um grão.	11
Figura 3.4 – Esquema do cisalhamento e elevação da superfície associados à formação da martensita.	11
Figura 3.5 – Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características, M_i , M_f , A_i , A_f , onde H denota a histerese e M_d está indicada no fim da faixa cinza.	13
Figura 3.6 – Representação da transformação martensítica térmica e efeito memória de forma	14
Figura 3.7 – Estrutura cristalina CCC do Cloreto de Césio, assim como a fase austenítica B2 nas ligas Ni-Ti	15
Figura 3.8 – Estrutura monoclinica da fase martensítica de uma liga Ni-Ti	16
Figura 3.9 – Célula unitária trigonal da fase-R de uma liga Ni-Ti	17
Figura 3.10 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura (a) e curva de DSC (b) de uma liga 49,8-Ti – 50,2 Ni (at %) envelhecida	18
Figura 3.11 – Diagrama de fase no equilíbrio do sistema Ni-Ti	19
Figura 3.12 – Representação esquemática do efeito memória de forma	21

Figura 3.13 – Representação esquemática da curva de tensão em função da deformação em ligas que exibem o comportamento superelástico.....	23
Figura 3.14 – Alguns exemplos de aplicações das LMFs na medicina e odontologia.....	26
Figura 3.15 – Alguns exemplos de aplicações tecnológicas das LMFs.....	26
Figura 3.16 – Aplicações das LMFs em peças de vestuário, acessórios e objetos de arte.....	27
Figura 3.17 – Partes de um automóvel nas quais as LMFs podem ser utilizadas: 1) proteção do pára-choque, 2) fechadura, 3) regulador dos faróis, 4) ajuste do carburador, 5) controle do motor, 6) controle da transmissão, 7) ajuste da climatização, 8) ajuste da pressão sob os pára-brisas, 9) ajuste dos espelhos, 10) ajuste da inclinação dos bancos, 11) fechadura central, 12) suspensão variável, 13) trava de segurança, 14) fechadura do porta-malas.....	28
Figura 3.18 – Esquema da célula do DSC 2920 da <i>TA Instruments</i> utilizado neste trabalho.	29
Figura 3.19 – Picos na curva de DSC para uma amostra de Ni-Ti com 49,5%at de Ni fabricada utilizando a metalurgia do pó.	30
Figura 3.20 – Curvas de resistividade elétrica para uma liga binária de Ni-Ti com as respectivas transformações de fases, com (a) e sem a presença da fase-R (b)	31
Figura 3.21 – Decaimento livre das oscilações de um amostra após uma excitação realizada por meio de um pulso eletromagnético	32
Figura 3.22 – Esquema da montagem do pêndulo de torção invertido do tipo Kê	33
Figura 3.23 – Curvas de atrito interno em função da temperatura de amostras de aço ABNT 304 deformadas de 3, 6, 9 e 12% a -10°C.	34
Figura 3.24 – Curvas de DSC para amostras: (a) solubilizada a 1000°C por 1 h seguida de têmpera em água, (b)–(f) envelhecidas a 450°C por 1, 10, 24, 73, 150 h, respectivamente. ...	35
Figura 4.1 – Corpos de prova antes do ensaio de tração.....	37
Figura 4.2 – Dispositivo porta-amostra utilizado para a preparação das amostras para caracterização microestrutural do material.....	38

Figura 4.3 – Ensaio de tração na máquina Instron 5869 e detalhe de uma amostra presa às garras.	39
Figura 4.4 – DSC 2920 da <i>TA Instruments</i> e placas de alumínio utilizadas nos ensaios sobre as plataformas do constantan.....	40
Figura 4.5 – Representação esquemática da montagem feita para os ensaios de resistividade elétrica.	41
Figura 4.6 – Detalhes do pêndulo de torção invertido do CETEC, onde (a) mostra o sistema completo, (b) o módulo controlador, (c) o sistema de pesos e bobina de indução eletromagnética e (d) o compartimento de amostra e a mangueira para fluxo de óleo do banho que controla a temperatura.	42
Figura 4.7 – Microscópio ótico com câmera para captura e computador para análise de imagens.....	44
Figura 4.8 – Microscópio de força atômica Dimension 3000.....	44
Figura 5.1 – Curva de DSC de uma amostra não deformada. Ciclo de 65 → -75°C→65°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 5°C/min.	46
Figura 5.2 – Curva de DSC de uma amostra não deformada. Ciclo de 65 → -75°C→65°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 2°C/min.	46
Figura 5.3 – Curva de DSC de uma amostra CR. Ciclo de 65 → 0°C→75°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 2°C/min.....	48
Figura 5.4 – Curvas de DSC e resistividade para o resfriamento de uma amostra CR.....	49
Figura 5.5 – Curvas de DSC e resistividade para o aquecimento de uma amostra CR.....	50
Figura 5.6 – Difratoograma de raios-X padrão para uma amostra CR aquecida até 80°C e resfriada até a temperatura ambiente.....	51
Figura 5.7 – Difratoograma de raios-X padrão para uma amostra CR resfriada em nitrogênio líquido e aquecida até a temperatura ambiente.	52

Figura 5.8 – Imagens de uma amostra CR, previamente aquecida a 80°C, lixada, polida e sem ataque. Microscopia ótica: (a) Seção transversal; (b) e (c) seção longitudinal. (d) Microscopia de força atômica	53
Figura 5.9 – Precipitado poligonal observado por microscopia de força atômica.	53
Figura 5.10 – Microscopia ótica de uma amostra não deformada, previamente aquecida a 80°C, lixada e polida. Ataque: HF, CH ₃ COOH e HNO ₃ na proporção de 1:5:5: (a) Seção transversal; (b) Seção longitudinal.	54
Figura 5.11 – Microscopia ótica de uma amostra não deformada, previamente resfriada em nitrogênio líquido, lixada e polida. Ataque: HF, CH ₃ COOH e HNO ₃ na proporção de 1:5:5: (a) Seção transversal; (b) Seção longitudinal.	55
Figura 5.12 – Imagens de AFM de amostras CR, previamente resfriada, contendo B19' e fase-R. (a) seção transversal. (b): seção longitudinal.	55
Figura 5.13 – Imagens de microscopia ótica de uma amostra após tratamento térmico a 900°C por 30 minutos, seguido de têmpera em água, lixada, polida e sem ataque.	56
Figura 5.14 – Placas de martensita B19' observadas em uma liga tratada a 900°C por 30 minutos e temperada em água. (a) Microscopia ótica e (b) microscopia de força atômica.	56
Figura 5.15 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo fase-R e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.	57
Figura 5.16 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo martensita B19' e fase-R e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.	58
Figura 5.17 – Comparação das curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo B19' e fase-R (azul), e apenas fase-R (vermelho), deformadas de: (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8%.	59
Figura 5.18 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, aquecidas até 80°C e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.	60
Figura 5.19 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, resfriadas em nitrogênio líquido e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.	60

Figura 5.20 – Comparação das curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, previamente aquecidas até 80°C (vermelho), e resfriadas em nitrogênio líquido (azul), deformadas de: (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8%.....	61
Figura 5.21 – Representação gráfica do percentual de recuperação elástica + pseudo-elástica, após o descarregamento dos ensaios de tração. Amostras CR previamente aquecidas (vermelho) e resfriadas (azul), e amostras solubilizadas (preto); deformadas de 2, 4, 6, e 8%.	63
Figura 5.22 – Representação gráfica do percentual de recuperação por EMF para amostras deformadas de 8%: previamente aquecidas, previamente resfriadas e solubilizadas.....	64
Figura 5.23 – Difratogramas padrão de raios-X para amostras CR aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	66
Figura 5.24 – Comparação dos difratogramas padrão de raios-X para amostras CR aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente, não deformada e deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	66
Figura 5.25 – Difratogramas padrão de raios-X para amostras CR resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.....	67
Figura 5.26 – Comparação dos difratogramas padrão de raios-X para amostras CR resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente, até a temperatura ambiente, não deformada e deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	68
Figura 5.27 – Curva de DSC de uma amostra CR contendo fase-R, sem deformação.	69
Figura 5.28 – Curvas de DSC de amostras CR contendo fase-R deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	69
Figura 5.29 – Curva de DSC de uma amostra CR contendo fase-R e B19', sem deformação.	70
Figura 5.30 – Curvas de DSC de amostras CR contendo fase-R e B19' deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	71

Figura 5.31 – Curva de DSC de uma amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, aquecida até 80°C e resfriada até a temperatura ambiente, sem deformação.....	72
Figura 5.32 – Curvas de DSC de amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, temperadas em água, aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente. Deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	72
Figura 5.33 – Curva de DSC de uma amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, resfriada em nitrogênio líquido e aquecida até a temperatura ambiente, sem deformação.....	73
Figura 5.34 – Curvas de DSC de amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, temperadas em água, resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente. Deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	74
Figura 5.35 – Representação gráfica das temperaturas de transformação de fase em amostras sem deformação e deformadas de 2, 4, 6 e 8%: (a) CR aquecidas, (b) CR resfriadas, (c) tratadas e aquecidas e (d) tratadas e resfriadas.....	75
Figura 5.36 – Curvas de resistividade elétrica de amostras CR (a) resfriadas em nitrogênio líquido, (b) aquecidas até 80°C e (c) comparadas em um mesmo gráfico.....	77
Figura 5.37 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra CR contendo fase-R, sem deformação.....	77
Figura 5.38 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras CR contendo fase-R deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	78
Figura 5.39 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra CR contendo B19' e fase-R, sem deformação.....	79
Figura 5.40 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras CR contendo B19' e fase-R, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.	79
Figura 5.41 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o aquecimento de uma amostra CR no intervalo de -100°C a 100°C.....	80

Figura 5.42 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o aquecimento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água no intervalo de -100°C a 100°C.....	81
Figura 5.43 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o resfriamento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água no intervalo de 100°C a -70°C.....	82
Figura 5.44 – Curvas de resistividade elétrica de amostras aquecidas até 80°C (preto) e solubilizadas a 900°C por 30 minutos, seguidas de têmpera em água.....	83
Figura 5.45 – Curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostras contendo fase-R. (a) Ciclo de aquecimento e (b) ciclo de resfriamento.....	84
Figura 5.46 – Curva de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostra contendo martensita B19' e fase-R durante o ciclo de aquecimento.....	84
Figura 5.47 – Curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostras inicialmente contendo fase-R: (a) deformada de 2% e (b) deformada de 4%.....	85

Lista de Tabelas

Tabela III.1 - Propriedades das ligas Ni-Ti com memória de forma	20
Tabela IV.1 - Composição química da liga Ni-Ti estudada (% at.)	36
Tabela V.1 - Temperaturas de transformação de fase na liga Ni-Ti CR, observadas por calorimetria e resistividade elétrica.....	50
Tabela V.2 - Percentual de recuperação elástica + pseudo-elástica, após o descarregamento dos ensaios de tração. Amostras CR previamente aquecidas e resfriadas, e amostras solubilizadas; deformadas de 2, 4, 6, e 8%.	62
Tabela V.3 - Temperaturas de transição de fase da liga tratada a 900°C por 30 minutos e temperada em água, obtidas através de ensaio de DSC e resistividade elétrica.....	82

Lista de Notações

%at – percentual atômico

α, β, γ – ângulos em uma rede cristalina

ΔG_m – energia motriz de transformação

°C – grau Celsius

μm – micrômetro (1×10^{-6} m)

A – amplitude

a, b, c – eixos em uma rede cristalina

A_f – temperatura de fim da reversão da fase martensítica

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)

A_i, A_s – temperatura de início da reversão da fase martensítica

A_p – temperatura de pico da reversão da fase martensítica

B19' – estrutura da fase martensítica monoclinica em ligas Ni-Ti

B2 – estrutura da fase austenítica em ligas Ni-Ti

CCC – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CFC – estrutura cristalina cúbica de face centrada

cm – centímetro

CR – condição inicial da amostra (Como Recebida)

DRX – difração de raios-X

DSC – calorimetria exploratória diferencial

EMF– efeito memória de forma

f – frequência

g – grama

GPa – giga Pascal (1×10^9 Pascal)

H – histerese

Hz – hertz

J – Joule

K – kelvin

Kg – quilograma

LMF – ligas com efeito memória de forma

ln – logaritmo neperiano

LVDT – *Linear Variable Differential Transducer* (transdutor diferencial linear variável)

M – martensita

m – metro

M_d – temperatura máxima em que a martensita pode ser induzida por deformação

MDSC – calorimetria exploratória diferencial modulada

MEV – microscopia eletrônica de varredura

M_f – temperatura de fim da transformação martensítica (monoclínica)

M_i, M_s – temperatura de início da transformação martensítica (monoclínica)

min – minuto

MO – microscopia ótica

M_p – temperatura de pico da transformação martensítica (monoclínica)

MPa – mega Pascal (1×10^6 Pascal)

MVSM – microscopia de varredura por sonda mecânica

N – newton

nm – nanometro (1×10^{-9} m)

Q^{-1} – coeficiente de atrito interno

R – estrutura da fase martensítica trigonal em ligas Ni-Ti

R_f – temperatura de fim da transformação martensítica (trigonal)

R_i , R_s – temperatura de início da transformação martensítica (trigonal)

R_p – temperatura de pico da transformação martensítica (trigonal)

s – segundo

T_{amb} – temperatura ambiente

TCC – estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado

u.a. – unidade arbitrária

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UNL – Universidade Nova Lisboa

W – watt

ε – deformação

μ – micro (1×10^{-6})

π – pi (3,14)

ρ – resistividade elétrica

σ – tensão

$\sigma_{A \rightarrow M}$ – tensão na qual começa a formação da martensita

$\sigma_{M \rightarrow A}$ – a tensão na qual começa a reversão da martensita

τ – tempo de relaxação

Ω – ohm unidade de resistência (razão da tensão pela corrente elétrica)

Resumo

As ligas Ni-Ti com efeito memória de forma são capazes de recuperar uma forma predefinida pela mudança de temperatura. Quando uma liga com memória de forma se encontra abaixo de sua temperatura de transformação, ela pode ser facilmente deformada, mas ao ser aquecida ela recupera sua forma original exercendo uma força considerável. Esta propriedade é explorada em aplicações tecnológicas. Uma liga comercial de Ni-Ti, aproximadamente equiatômica, submetida a tratamento térmico de envelhecimento a cerca de 500°C foi estudada. Na condição como recebida a liga apresentou precipitados e duas transformações de fase no resfriamento: da fase matriz (cúbica de corpo centrado – B2) para a fase martensítica trigonal (R) e, da fase R para a fase martensítica monoclinica (B19'). O material foi subdividido em dois lotes, um deles foi estudado no estado como recebido e o outro foi submetido a tratamento térmico a 900°C, por 30 minutos, objetivando solubilizar os precipitados presentes. Ensaio de tração foram realizados à temperatura ambiente em corpos de prova da liga extraídos dos dois lotes, em duas condições: após aquecimento até 80°C e após resfriamento em nitrogênio líquido. Foram utilizadas deformações de 2, 4, 6 e 8%. As técnicas de calorimetria exploratória diferencial, resistividade elétrica e atrito interno foram utilizadas para medir as temperaturas de transformações de fase antes e após a deformação. A difração de raios-X foi empregada para identificar as fases presentes no material em cada condição. As análises metalográficas por microscopia ótica e microscopia de força atômica foram utilizadas para avaliação da morfologia das fases martensíticas presentes nas amostras. Observou-se que o tratamento térmico solubilizou parte dos precipitados e fez com que a fase R fosse suprimida. Foi verificado que a deformação reorienta as placas de martensita R em baixas tensões. Pode ocorrer, ainda, reorientação das variantes de B19' existentes e ou indução destas, sendo que a quantidade de B19' aumenta em função da deformação, para as amostras envelhecidas. Na liga como recebida, as temperaturas de início e fim da formação das fases martensíticas foram $R_i=43^\circ\text{C}$, $R_f=16^\circ\text{C}$, $M_i=-26^\circ\text{C}$ e $M_f=-46^\circ\text{C}$. Para a liga submetida a tratamento térmico de solubilização as temperaturas foram $M_i=34^\circ\text{C}$ e $M_f=13^\circ\text{C}$. As temperaturas de transformação reversa da liga envelhecida foram $R_i^*=9^\circ\text{C}$, $R_f^*/A_i=37^\circ\text{C}$, $A_f=44^\circ\text{C}$ para as amostras não deformadas e ocorreram no intervalo entre 26°C e 50°C para aquelas deformadas. Nas amostras solubilizadas as temperaturas de transformação reversa foram: $A_i=37^\circ\text{C}$ e $A_f=65^\circ\text{C}$, houve uma pequena elevação destas temperaturas nas amostras deformadas.

Abstract

The Ni-Ti shape memory alloys are able to recover a preset shape by temperature change. When a shape memory material is below its transformation temperature, it can be easily deformed, but when heated, it recovers its original shape exerting considerable strength. This property is exploited in technological applications. A commercial Ni-Ti alloy, about equiatomic, submitted to aging heat-treatment at 500°C was studied. In the as received condition, the alloy showed precipitates and two phase transformations in cooling: from the matrix phase (body-centered cubic - B2) to the trigonal martensitic phase (R) and R phase to monoclinic martensitic phase (B19'). The material was subdivided into two lots, one was studied at as-received and the other was subjected to heat treatment at 900°C for 30 minutes, aiming to solubilize the precipitates present. Tensile tests were performed at room temperature in specimens of the alloy from the two lots under two conditions: after heating to 80°C and after cooling in liquid nitrogen. Strains of 2, 4, 6 and 8% were used. The techniques of differential scanning calorimetry, electrical resistivity and internal friction were used to measure the phase transformation temperatures before and after deformation. X-ray diffraction was used to identify the phases present in the material in each condition. Metallographic analysis by optical microscopy and atomic force microscopy were used to evaluate the morphology of martensite phases present in the samples. It was observed that the heat treatment solubilized part of the precipitates and caused the deletion of the R-phase. It was found that the deformation reorients the R martensite plates at low stress. The induction or reorientation of variants of existing B19' may also occur, and the amount of B19' increases with the deformation for aged samples. For the as received alloy, the temperatures of beginning and end of the formation of martensite phases were $R_s=43^\circ\text{C}$, $R_f=16^\circ\text{C}$, $M_s=-26^\circ\text{C}$ and $M_f=-46^\circ\text{C}$. For the heat-treated alloys, temperatures were $M_s=34^\circ\text{C}$ and $M_f=13^\circ\text{C}$. The reverse transformation temperatures of the aged alloy were $R_s^*=9^\circ\text{C}$, $R_f^*/A_s=37^\circ\text{C}$, $A_f=44^\circ\text{C}$ for samples without deformation and occurred between 26°C and 50°C for the deformed ones. For the solubilized samples, the reverse transformation temperatures were: $A_s=37^\circ\text{C}$ and $A_f=65^\circ\text{C}$, there was a small increase of these temperatures in the deformed samples.

1. Introdução

As ligas com efeito memória de forma (LMF) são materiais que, após serem submetidos a uma deformação permanente retornam à sua forma inicial quando aquecidos a uma temperatura moderada ^[1, 2]. O efeito memória de forma (EMF) é definido como a capacidade de um material voltar a sua forma original, depois de ter sido deformado plasticamente, quando submetido a uma temperatura moderadamente elevada. Esta propriedade pode ser observada tanto em ligas metálicas quanto em cerâmicas e polímeros ^[3]. Porém, nos materiais cerâmicos e nos poliméricos o efeito memória não apresenta tanta viabilidade de aplicação quanto nas ligas metálicas. Embora os materiais cerâmicos, apresentem uma resposta ao estímulo bem mais rápida que em ligas metálicas, as deformações de memória de forma são bem menores. Os materiais poliméricos geralmente não são resistentes a altas temperaturas ^[3].

As ligas de níquel-titânio (Ni-Ti) têm sido alvo de vários estudos devido ao efeito memória de forma, às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas, à elevada resistência à corrosão e à biocompatibilidade, o que permite que estas ligas tenham inúmeras aplicações tanto na engenharia quanto na medicina.

A figura 1.1 apresenta o EMF em uma liga Ni-Ti que, após ser submetida a uma deformação, é aquecida e recupera sua forma original.

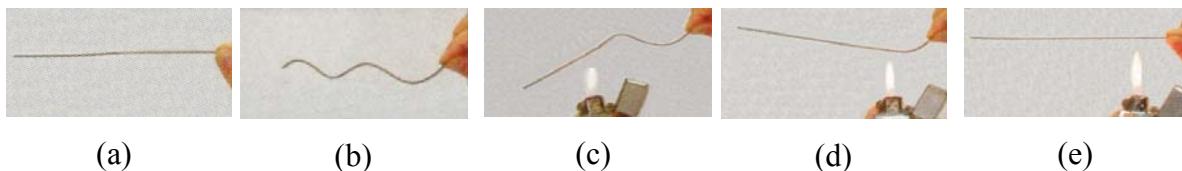


Figura 1.1 – Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti ^[4]. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a calor (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).

O EMF em ligas metálicas se deve a alterações reversíveis introduzidas na estrutura cristalina do material através da deformação. Tais alterações estruturais ocorrem na maior parte das LMFs através de uma transformação de fase não difusional, a transformação martensítica, que pode ser induzida pela aplicação de tensão ou pelo resfriamento. Quando aquecida, a martensita que foi gerada por tensão reverte, retornando à estrutura inicial, austenita ou fase mãe, anulando assim, a deformação aplicada ao material ^[5].

O EMF foi primeiramente observado em uma liga Au-47,5 at% Cd por Chang e Read ^[6], o efeito foi publicado com a descoberta em ligas Ni-Ti por Buehler e seus colaboradores ^[7].

Muitas outras ligas como In-Tl, Cu-Zn, Cu-Al-Ni e Fe-Mn-Si foram descobertas no período entre as duas descobertas citadas e posteriormente ^[3].

Apesar de várias ligas apresentarem EMF, existe maior interesse comercial apenas naquelas ligas em que é possível obter uma quantidade considerável de recuperação da deformação, ou nos casos em que uma força significativa é exercida durante a recuperação da forma. Atualmente essas características são observadas somente nas ligas de cobre dos sistemas Cu-Al-Zn e Cu-Al-Ni, assim como nas ligas Ni-Ti ^[8].

As ligas Ni-Ti são os materiais com memória de forma mais usados em aplicações práticas, pois apresentam um dos melhores desempenhos entre as ligas com EMF, com recuperação de forma de até 8% em tração, ótima resistência à fadiga e à corrosão e alta biocompatibilidade. Por essas características as ligas Ni-Ti tem sido usadas em inúmeras aplicações: na indústria naval, aeronáutica, aeroespacial, nuclear, automobilística, robótica, em materiais com utilidades domésticas, na medicina e na odontologia ^[9].

Sabe-se que em ligas Ni-Ti aproximadamente equiatômicas o EMF é dependente do conteúdo de Ni, de tratamentos termo-mecânicos e da adição de elementos de liga. Esses fatores afetam a estrutura da liga e controlam as temperaturas de transformação que definem o efeito memória de forma.

A proposta deste trabalho foi analisar fios de uma liga comercial Ni-Ti aproximadamente equiatômica variando-se os tratamentos térmicos e mecânicos a eles submetidos e determinando seus efeitos nas temperaturas de reversão martensítica, na microestrutura e nas estruturas das fases formadas, no comportamento de amortecimento de vibrações mecânicas e de memória de forma. Este estudo teve como objetivo a melhor compreensão das transformações martensíticas envolvidas e a obtenção de condições otimizadas para aplicações tecnológicas

As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, tais como: a) aquecimento a uma temperatura acima da qual só existe a fase matriz, b) resfriamento abaixo da temperatura na qual a estrutura é completamente martensítica, c) solubilização a uma temperatura acima da qual são dissolvidos os precipitados existentes na matriz. Em seguida, foram conduzidos ensaios de tração para obter deformações de 2, 4, 6 e 8% para todos os tipos de tratamentos térmicos a que as amostras foram submetidas. A análise microestrutural do material após cada tratamento foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia de varredura por sonda

mecânica (MVSM). Ensaio de difração de raio-X (DRX) foram conduzidos com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes no material após os tratamentos térmicos e mecânicos. Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados visando analisar as mudanças nas temperaturas de transformação de fase por meio das curvas de fluxo de calor em função da temperatura. Ensaio de atrito interno e de resistividade elétrica foram também conduzidos em temperaturas entre ambiente e 80°C, que corresponde à faixa de temperatura na qual ocorre a reversão da martensita e o efeito memória de forma nestas ligas.

2. Objetivos

Este trabalho objetiva o estudo de propriedades físicas, mecânicas e estruturais de uma liga Ni-Ti aproximadamente equiatômica visando determinar os efeitos de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica e no comportamento do efeito memória de forma da mesma. Propõe-se o melhor entendimento e controle das variáveis importantes para a utilização da liga em aplicações tecnológicas diversas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O Efeito Memória de Forma

Pode-se dizer que um material possui EMF quando este sofre deformação plástica, e recupera suas dimensões originais, ao ser aquecido a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura na qual foi deformado. Com a recuperação da forma, a liga com memória produz um deslocamento ou uma força, ou uma combinação destes dois, possibilitando a utilização destes materiais em uma vasta gama de aplicações tecnológicas, tanto em engenharia como em medicina^[10].

3.1.1. História das ligas com memória de forma

Os primeiros passos rumo à descoberta do EMF foram dados na década de 30. Em 1932 A. Ölander^[11] descobriu que uma liga de Au-Cd de composição variando entre 50-47,5%at. Cd tinha comportamento elástico acentuado^[5, 6, 12, 13].

Em 1938, Greninger e Mooradian observaram a formação e desaparecimento da fase martensítica diminuindo e aumentando a temperatura de uma liga Cu-Zn^[14]. Porém, o fenômeno básico do EMF governado pelo efeito termoelástico da fase martensítica foi amplamente reportado somente uma década depois, por Kurdjumov e Khandros em 1949^[15], e por Chang e Read em 1951^[3, 5, 8, 12, 13]. Esses dois últimos pesquisadores utilizaram observações metalográficas e medições de resistividade para constatar a reversibilidade da transformação austenita-martensita em uma liga Au-Cd^[12, 16], porém eles se dedicaram mais a pesquisar as características da flexibilidade como borracha (*Rubber like behavior*)^[6].

A primeira aplicação prática do EMF foi proposta por Rachinger em 1957. Utilizando a superelasticidade de uma liga Cu-Al-Ni, termo que será explicado no item 3.4.3, foi projetado um dispositivo que simultaneamente calibrava um bastão e testava a resistência elétrica de um extensômetro sob um ciclo de deformação reversível de 2%^[17].

Na década de 60, Buehler e outros pesquisadores do Naval Ordnance Laboratory (da Marinha dos EUA) descobriram o EMF em ligas de Ni-Ti equiatômicas^[18], o que causou grande avanço nos estudos sobre LMF, já que as ligas de Ni-Ti permitem uma maior gama de aplicações devido a sua grande capacidade de recuperação da forma, chegando a 8% em tração^[9]. Esta liga recebeu o nome de NiTiNol, que vem do acrônimo Nickel-Titanium + Naval Ordnance Laboratory (NOL)^[5, 12, 13, 19].

O registro da primeira patente de um dispositivo utilizando EMF foi feito em 1961. Muldower e Feder projetaram uma chave elétrica de um atuador térmico utilizando uma liga de Au-Cd [20]. A partir de então inúmeras aplicações utilizando o EMF têm sido propostas.

Quando, em 1966, John N. Pridgeon descobriu o EMF em uma liga U-Nb no Laboratório Nacional Oak Ridge nos Estados Unidos, G. B. Brook e R. F. Iles, pesquisadores do Centro de Pesquisa Fulmer, na Inglaterra, foram instigados a investigar a existência do EMF em outras ligas. Já que todas as ligas que apresentavam este efeito até então conhecidas apresentavam morfologia martensítica, foi pressuposto que o EMF pudesse ocorrer em outras ligas com essa morfologia. Em consequência de seus estudos, em 1969 Brook e Iles reivindicaram uma patente atestando o EMF em muitas outras ligas, incluindo Cu-Ni e Cu-Ni-Al [21]. Normalmente é possível observar o EMF em ligas à base da combinação de metais de transição e ou metais preciosos. Pode-se citar como exemplo: In-Cd, In-Tl, Ti-Nb, Ni-Al, Ni-Ti, Ag-Cd, Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Si, Au-Cd, Au-Cu-Zn, Fe-Pt, Fe-Ni e Fe-Mn-C [1].

No início da década de 80, foi observado que ligas do sistema Fe-Mn-Si apresentam EMF comparável ao das ligas Cu-Zn-Al. A partir desta observação, a empresa japonesa NKK iniciou estudos sobre adição de elementos de liga tais como Ni, Cr e Co às ligas Fe-Mn-Si, com o objetivo de desenvolver uma liga ferrosa com EMF que apresentasse elevada resistência à corrosão [22].

Apesar do intenso estudo e desenvolvimento de diferentes LMFs, muitos fatores inviabilizam que estas ligas sejam mais amplamente aplicadas. O processamento das ligas é muito complexo e o custo de produção é bastante elevado já que é necessário um rigoroso controle de pureza e da composição química do material. Existe também a dificuldade de se reproduzir o EMF após ciclagens térmicas e ou mecânicas sem que haja danos à capacidade de o material recuperar a sua forma original. E, por fim, ligas com bom EMF podem não atingir as especificações necessárias em termos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [5].

A melhor combinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas associadas à recuperação total da forma original ainda é encontrada apenas nas ligas Ni-Ti [22].

3.2. A Transformação Martensítica

3.2.1. Definição

O EMF em ligas metálicas é relacionado a uma transformação do tipo martensítica e de sua reversão.

Transformação martensítica é a mudança de fase que ocorre no estado sólido de modo adifusional. O termo transformação martensítica foi primeiramente relacionado à mudança estrutural que ocorre na têmpera dos aços e ainda continua sendo estudada em outros sistemas importantes, tais como: ligas a base de ferro sem carbono, ligas de metais não ferrosos e mistura de semicondutores. Historicamente, portanto, a martensita é o produto da transformação da austenita do aço submetida a um resfriamento rápido. Com o tempo, foi constatado que não somente o aço, mas diversas ligas (Fe-Cr, Fe-Ni, Cu-Zn, Cu-Al...) e elementos puros (Co, Ti, Li...), também podem apresentar esse tipo de transformação ^[23].

Existem diferentes definições para a transformação martensítica, dentre elas pode-se citar:

“É uma transformação de primeira ordem com cisalhamento homogêneo da rede cristalográfica” ^[24].

“É uma transformação adifusional, comandada por cisalhamento, que distorce a rede e ocorre por nucleação e crescimento” ^[25].

“É uma transformação de fase que ocorre através de movimentos cooperativos de átomos” ^[26].

“É definida como uma transformação na qual o crescimento dos cristais produto acontece através de um movimento coordenado de muitos átomos do cristal matriz, de tal forma que gera uma estrutura produto, sendo a distância através da qual qualquer átomo move no curso da transformação, uma fração de um espaçamento de rede” ^[27].

Talvez a definição mais interessante seja: “A martensita é definida como a microestrutura proveniente da transformação martensítica” ^[28].

Nos aços é a fase de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), originada através da têmpera da fase de alta temperatura, cúbica de face centrada (CFC). A fase de baixa temperatura foi denominada martensita e a de alta temperatura austenita em homenagem ao

metalurgista alemão Adolf Martens e ao metalurgista inglês William Chandler Roberts-Austen, respectivamente [26].

3.2.2. Características da transformação martensítica

A dureza e a resistência dos aços aumentam após a transformação martensítica, porém, descobriu-se com o tempo, que esta não é uma característica intrínseca da transformação. Ao longo dos anos, verificou-se a ocorrência de transformação adifusional, com características semelhantes às das dos aços, em outras ligas e elementos. Mantiveram-se denominações martensita e austenita para as fases de baixa e alta temperatura, sem que este fato implicasse em identidades de estruturas.

A transformação martensítica é adifusional, sendo assim, a martensita tem exatamente a mesma composição que sua fase matriz, a austenita [19]. A transformação se dá através de um mecanismo de cisalhamento. Os átomos se movem cooperativamente e quase simultaneamente para efetuar a transformação, um mecanismo bem contrastante com o movimento átomo a átomo através de interfaces durante as transformações dependentes da difusão [29].

A mudança de fase ocorre devido a esse movimento coletivo, coordenado e cooperativo dos átomos a uma distância inferior ao parâmetro de rede da fase matriz. Esse movimento cooperativo conduz a uma deformação inelástica do reticulado cristalino e é semelhante a um cisalhamento, segundo um plano e uma direção cristalográfica bem definidos. Isso implica em relações de orientação particulares entre a fase matriz e a fase transformada. O plano de hábito ocorre devido a essa deformação inelástica ou cisalhamento das redes da matriz e da fase transformada. O plano de hábito não corresponde normalmente a um plano de índices simples, mas é geralmente bem definido para cada tipo de liga [24].

A transformação martensítica nos aços foi analisada por Bain em 1924, que representou graficamente a mudança da estrutura CFC da austenita para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da martensita. Através do esquema vislumbrado por Bain, uma rede tetragonal de corpo centrado (TCC) contida na rede cúbica de face centrada é transformada em uma rede cúbica de corpo centrado por meio de uma compressão paralela ao eixo c e de uma expansão nos dois eixos a , [30] conforme mostrado na figura 3.1.

No entanto, a teoria da distorção de Bain não corresponde à realidade física da transformação martensítica, já que associado a ela não há um plano invariante não distorcido e nem a

presença de um relevo superficial após a transformação, fatores que caracterizam a transformação martensítica nos aços. Contudo, a distorção de Bain fornece uma medida aproximada de magnitude dos movimentos atômicos envolvidos na transformação ^[30], além de ser uma forma didática de comparar as estruturas da austenita e da martensita e ser uma ferramenta matemática efetiva para relacionar processar as duas estruturas.

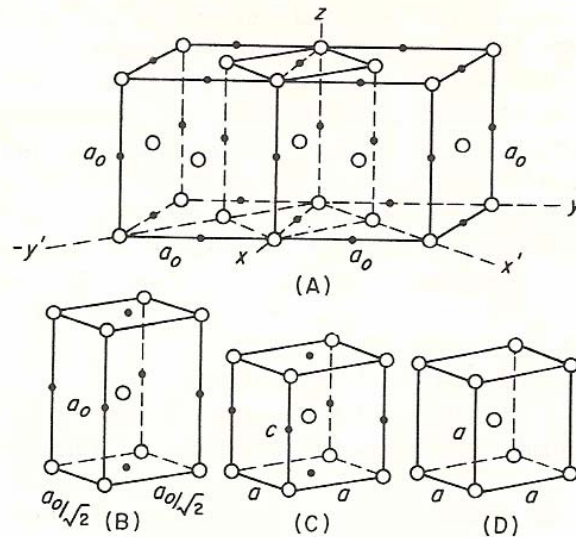


Figura 3.1– Representação esquemática da distorção de Bain, sendo: (A) célula TCC dentro de uma estrutura CFC; (B) célula TCC da austenita; (C) martensita tetragonal e (D) a distorção de Bain converte a célula TCC para CCC ^[30].

Existem várias diferenças quanto ao comportamento dos sistemas que apresentam transformação martensítica, porém existem características que padronizam esse tipo de transformação. São elas:

- i) já que não ocorre difusão, a composição química da fase martensítica é a mesma da fase matriz austenítica;
- ii) envolve movimento cooperativo de átomos sobre distâncias menores que um espaçamento interatômico;
- iii) o movimento resulta de cisalhamento de pequenos volumes da rede;
- iv) existe uma correspondência de orientação cristalográfica entre a fase austenítica e a martensítica; ^[5]
- v) todo cristal de martensita possui um plano de hábito específico que permanece invariante na rede durante a transformação;

vi) a transformação é acompanhada por uma variação dimensional e, sobre superfícies polidas, pelo aparecimento de relevo ^[31].

3.2.3. Morfologia da fase martensítica

A formação da martensita ocorre por um processo de cisalhamento rápido que implica em uma mudança de forma. Estruturas em forma de placas, lentes, ripas ou agulhas são projetadas através da superfície e há uma emissão acústica, sendo que cada ruído é acompanhado de um novo relevo na superfície. Essas estruturas crescem muito rapidamente e sua propagação pode ser interrompida por um contorno de grão de austenita ou até mesmo por outra estrutura de martensita. Sendo assim, aquelas que se formam primeiro tendem a ser maiores e o tamanho de grão da martensita é menor que o da sua matriz, a austenita ^[32]. Na figura 3.2 é possível observar placas de martensita em uma amostra de Cu-Zn-Al.

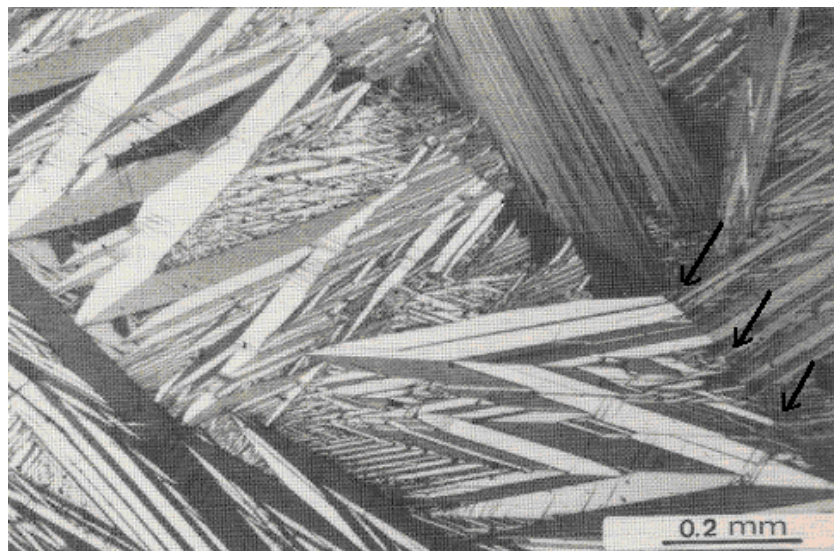


Figura 3.2 – Placas de martensita observadas em uma liga Cu-Zn-Al, onde as setas indicam o contorno de grão ^[31].

Um relevo superficial é macroscopicamente observado em superfícies polidas de ligas que sofrem transformação martensítica. Essa mudança de forma ou distorção superficial corresponde à característica geométrica mais evidente da transformação martensítica. Uma maneira simples e prática de observá-la é fazer um risco na superfície polida de uma amostra antes da transformação; após a transformação este risco muda de direção, ^[3, 5, 12] como mostrado na figura 3.3, onde A representa a fase matriz, austenita, e M a martensita.

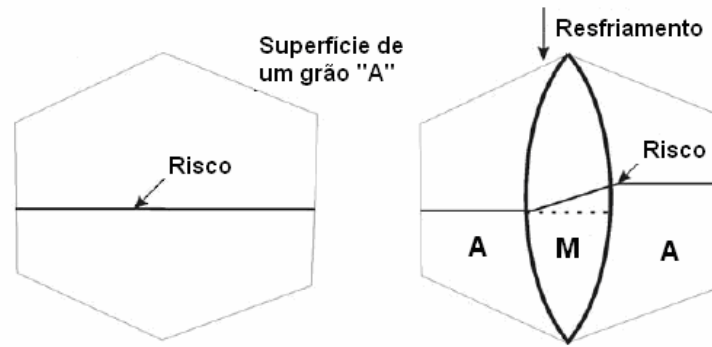


Figura 3.3 – Representações esquemáticas da mudança de forma na superfície de uma amostra devido à transformação martensítica em um grão ^[12].

Ao se formar na superfície plana da matriz austenítica, uma plaqueta de martensita produz relevo superficial devido aos movimentos atômicos característicos a ela, e mantém um plano de hábito. Por meio da figura 3.4 observa-se que os planos se deformam em planos e as retas em retas, produzindo os sinais superficiais visíveis da transformação martensítica. A existência de um plano invariante faz com que não haja cavidades, porém é possível que haja alterações no volume global resultando em expansão ou contração perpendicular ao plano invariante ^[32].

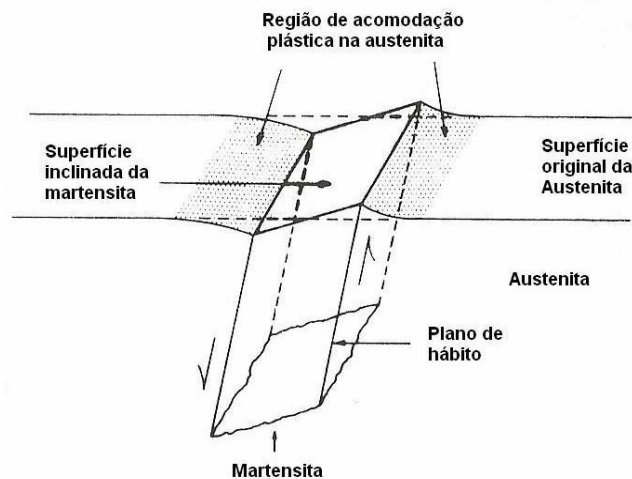


Figura 3.4 – Esquema do cisalhamento e elevação da superfície associados à formação da martensita ^[29].

Como a formação da martensita ocorre simultaneamente em vários locais da matriz, as distorções locais devidas a uma orientação determinada da martensita devem se adequar às distorções vizinhas, ou os planos não permanecerão macroscopicamente planares. ^[5] Essa cooperatividade das diferentes orientações ou variantes resulta em uma deformação

macroscópica mínima. O relevo superficial observado origina-se da necessidade de obter-se esta acomodação de variantes nas superfícies livres.

A coerência das interfaces entre as variantes é fundamental para que haja minimização de energia. Isso leva a crer que outra característica da transformação é a sua natureza auto-acomodativa, que leva à formação simultânea de duas ou mais variantes. No caso em que as variantes apresentam uma relação de macla a coerência existirá devido à presença de um plano em comum. Entretanto, existe também a ocorrência de martensita não maclada [5].

3.2.4. Discordâncias e a fase martensítica

Sabe-se que a interface martensita-austenita é formada por um conjunto de discordâncias [32, 33, 34]. No entanto, a reversibilidade da transformação martensítica elimina a necessidade de se considerar a formação e fluxo de discordâncias como inerentes à transformação [5]. As discordâncias se originam dos mecanismos de auto-acomodação das variantes de martensita [35]. Quando a formação da martensita ocorre a uma alta velocidade, ocorrem níveis altos de energia de deformação localizada, que pode ser acomodada na rede com a formação de discordâncias [5].

3.2.5. As temperaturas características da transformação martensítica

A formação da fase martensítica pode ser provocada tanto pelo resfriamento quanto pela aplicação de tensões mecânicas a uma temperatura adequada. Através do resfriamento, quando não há tensão aplicada, denomina-se M_i a temperatura inicial de formação da martensita e M_f a temperatura inferior a M_i , a partir da qual toda a fase austenítica já foi transformada em martensítica. Quando o material em seu estado martensítico é aquecido, ocorre a transformação reversa. A martensita se transforma em austenita e é chamada A_i a temperatura na qual a transformação começa a ocorrer e A_f aquela na qual toda a martensita já foi revertida em austenita.

A reversão da martensita não ocorre no aquecimento imediatamente após M_i , há uma histerese H . Pode-se observar, ainda, uma temperatura máxima M_d , acima de M_i , na qual a transformação martensítica pode ser induzida pela deformação plástica. As temperaturas características da transformação martensítica estão representadas, esquematicamente, na Figura 3.5.

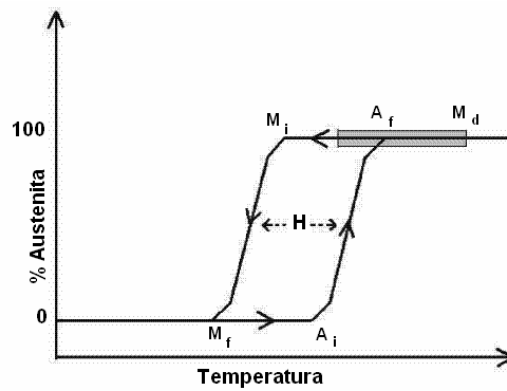


Figura 3.5 – Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características, M_i , M_f , A_i , A_f , onde H denota a histerese e M_d está indicada no fim da faixa cinza ^[10].

3.2.6. A termoelasticidade da fase martensítica

A transformação martensítica termoelástica causadora da recuperação de forma é resultado da necessidade de a estrutura da rede cristalográfica do cristal se acomodar a um estado de mínima energia, a uma dada temperatura ^[3].

A transformação martensítica é chamada termoelástica quando a deformação associada a ela é pequena, pois as tensões resultantes da transformação permanecem no campo elástico. De fato, a energia motriz de transformação ΔG_m , proporcional ao volume de martensita formado, é baixa para fornecer trabalho mecânico suficiente para realização da deformação plástica ^[24]. A microestrutura obtida é formada de plaquetas alternadamente macladas correspondentes à deformação de sinais contrários, sendo a deformação macroscópica da fase matriz bastante reduzida, esta estrutura é denominada auto-acomodante. Pela elevada simetria cristalográfica da fase matriz, podem coexistir vários planos de hábito durante a transformação de um monocristal da matriz. As placas têm planos de hábito e de cisalhamento equivalentes do ponto de vista cristalográfico, denominadas variantes de martensita, ou seja, cada variante corresponde a uma possibilidade de orientação cristalográfica. Assim, para uma fase matriz cúbica, na ausência de tensões, podem coexistir diversas variantes diferentes e equiprováveis ^[24].

Nas ligas Ni-Ti, a relação de simetrias entre as duas fases leva a uma transformação altamente ordenada, onde o deslocamento de átomos individuais pode ser precisamente previsto e eventualmente levam a uma mudança de forma em escala macroscópica. A estrutura da martensita possui mais baixa simetria comparada com a da fase matriz.

Se um único cristal da fase matriz é resfriado abaixo de M_f , são geralmente criadas variantes de martensita com 24 planos de hábito cristalograficamente equivalentes. No entanto, há apenas uma orientação possível da fase matriz e todas as configurações martensíticas revertem para esta orientação e, assim, a forma definida no aquecimento acima de A_f é recuperada [13].

Enquanto a maioria dos metais se deforma por escorregamento ou discordância, as ligas Ni-Ti martensíticas respondem à tensão aplicada simplesmente mudando a orientação de sua estrutura cristalográfica através do movimento de contornos de maclas. O mecanismo pelo qual variantes da martensita se deformam é chamado de maclação, e pode ser descrito como uma disposição simetricamente espelhada de átomos através de um plano atômico específico, o plano de maclação [13]. Uma amostra de Ni-Ti será deformada até que consista apenas da variante correspondente que produza a deformação máxima. Deformações acima deste limite irão causar deformação plástica convencional, que é irreversível e, portanto, perda da memória de forma.

Se a deformação se dá dentro do limite do EMF, a amostra irá conter diferentes variantes. Quando aquecida acima de A_f , a fase matriz com orientação idêntica a que existia antes da deformação é criada a partir das variantes de acordo com as correspondências da rede entre a fase original e cada variante, o que é exemplificado na figura 3.6. Este fenômeno faz com que haja a reversão completa da forma que ela tinha antes da deformação [36] e é a base de propriedades como o EMF e a superelasticidade.

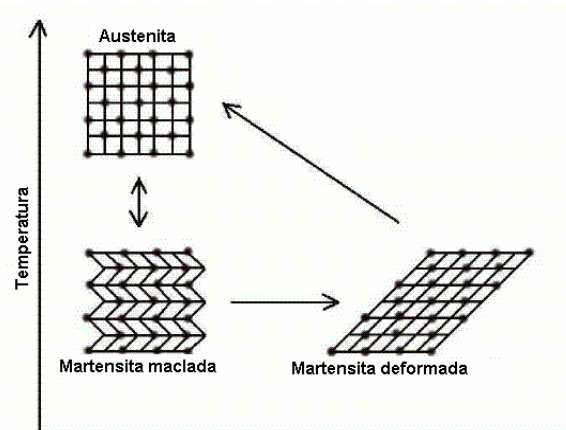


Figura 3.6 – Representação da transformação martensítica térmica e efeito memória de forma [13].

A austenita sofre mudança de estrutura e maclação quando é resfriada e se transforma em martensita. A estrutura martensítica é deformada pela reorientação da rede em diferentes regiões. Quando aquecida, a martensita deformada retorna a sua forma austenítica original [13].

3.2.7. A transformação martensítica nas ligas Ni-Ti

O EMF está simultaneamente relacionado a uma ordenação das fases envolvidas na transformação e a termoelasticidade da martensita. A martensita induzida termicamente é obtida no resfriamento ou por resfriamento da fase de alta temperatura até a temperatura ambiente ou até temperaturas mais baixas [37]. O fato de a martensita ser induzida pela aplicação de tensão em ligas Ni-Ti é a propriedade crucial que permite que essas ligas tenham aplicações tecnológicas. Na transformação induzida termicamente não se observa mudança da forma devido à auto-acomodação das placas de martensita [38].

As mudanças estruturais nesta liga podem ser classificadas em (1) a transformação martensítica, no qual a estrutura de alta temperatura B2 (estrutura CCC do tipo CsCl, figura 3.7) é transformada em uma estrutura monoclinica, B19' (figura 3.8), e (2) “instabilidades pré-transformação martensítica” acima da temperatura M_i [39]. É conveniente lembrar que a rede monoclinica se caracteriza por três eixos diferentes, com dois ângulos iguais a 90° e um diferente ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$), e a rede cúbica por três eixos iguais e ângulos retos ($a = b = c, \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) [40].

As figuras 3.7 e 3.8 mostram, respectivamente, as estruturas das fases austenítica (B2) e martensítica (B19') nas ligas Ni-Ti.

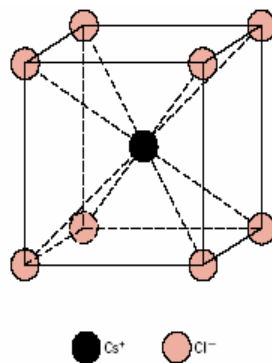


Figura 3.7 – Estrutura cristalina CCC do Cloreto de Césio, assim como a fase austenítica B2 nas ligas Ni-Ti [41].

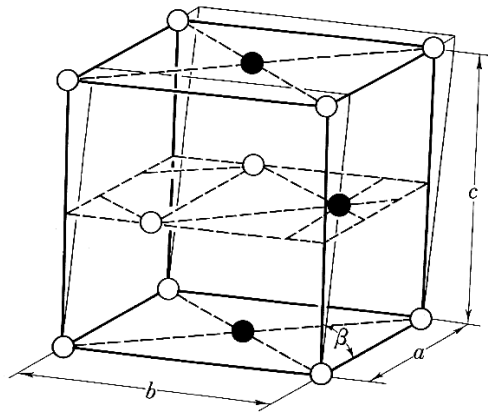


Figura 3.8 – Estrutura monoclinica da fase martensitica de uma liga Ni-Ti ^[26].

Em condições adequadas, a alteração de forma se dá através de formação e/ou reorientação das placas de martensita formadas pela tensão aplicada ou pelo abaixamento da temperatura. A recuperação da forma original ocorre quando a martensita B19', que nas ligas Ni-Ti diferentemente dos aços não é TCC e sim monoclinica, é aquecida e reverte à fase de alta temperatura, denominada de austenita B2, que também difere dos aços por não ser CFC e sim CCC. A baixa simetria da estrutura cristalina da martensita em relação à estrutura da austenita limita o caminho da transformação reversa, fazendo com que o efeito memória de forma ocorra ^[10].

3.2.8. A Fase-R

Nas ligas Ni-Ti aproximadamente equiatômicas submetidas a um tratamento de envelhecimento com temperatura e tempo adequados, ocorre a formação de outra fase, a fase-R. A formação da fase-R precede a formação da martensita, porém é também considerada como uma transformação martensítica por ocorrer pelos mesmos mecanismos. Este tipo de transformação também ocorre em ligas Ni-Ti-Fe e Ni-Ti-Al ^[3].

A fase-R aparece em ligas Ni-Ti recozidas e envelhecidas ou termomecanicamente tratadas fazendo com que a transformação martensítica aconteça em dois passos ^[31, 41, 42]. Já que a transformação da fase-R acontece anteriormente à martensítica monoclinica, ela foi por muito tempo considerada um fenômeno pré-martensítico, mas atualmente é claramente definido que a transformação da fase-R é também do tipo martensítica, que compete com a transformação martensítica monoclinica ^[43].

Sendo assim, atualmente atribui-se o EMF em ligas Ni-Ti às transições de fase entre a austenita B2, a “martensita” fase-R que tem estrutura trigonal, e a martensita monoclinica B19' [44]. O termo trigonal é outra denominação para a estrutura romboédrica; o R de fase-R se refere a romboédrica. Esta fase é caracterizada pela existência de três eixos iguais, igualmente inclinados ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) [40]. A figura 3.9 mostra a estrutura trigonal da fase-R.

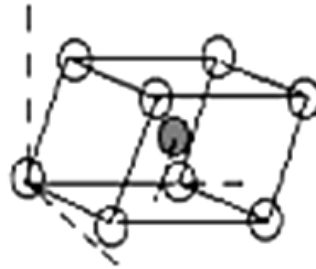


Figura 3.9 – Célula unitária trigonal da fase-R de uma liga Ni-Ti [45].

O processamento de ligas Ni-Ti geralmente envolve tratamentos termomecânicos, o que leva a precipitação de partículas metaestáveis de Ni_4Ti_3 . Essas partículas são coerentemente precipitadas na matriz, têm forma lenticular e podem formar oito variantes [3]. As partículas de Ni_4Ti_3 afetam as características da transformação martensítica favorecendo a formação da fase-R e afetando o conteúdo de Ni na matriz [46, 47]. O comportamento da transformação austenita-martensita em dois passos envolve os perfis de concentração de Ni entre partícula e diferenças nas barreiras de nucleação entre a fase-R e B19' [42]. Na figura 3.10 é possível observar por medidas de resistividade elétrica os picos de transformação da fase austenítica para fase-R, e da fase-R para a martensítica monoclinica, assim como sua reversão para a fase matriz, B2. As notações R_i e R_f indicam as temperaturas de início e fim da transformação da fase-R.

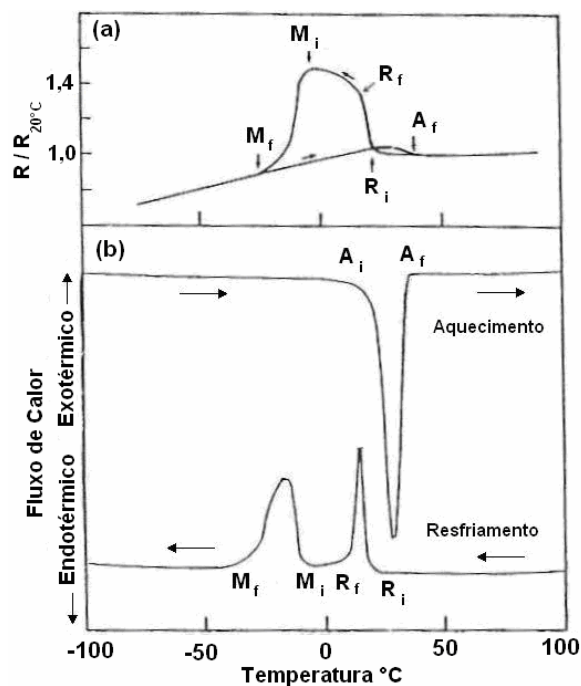


Figura 3.10 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura (a) e curva de DSC (b) de uma liga 49,8-Ti – 50,2 Ni (at %) envelhecida [3].

3.3. A influência da composição química nas ligas binárias Ni-Ti

As ligas Ni-Ti são baseadas num composto intermetálico equiatômico e pequenas alterações na estequiometria causam grandes alterações nas características da liga. A temperatura de transformação é extremamente sensível à composição: uma modificação de 1% no teor de Ni pode resultar em uma mudança de 100°C nas temperaturas M_i ou A_f [12].

É possível variar as temperaturas críticas de transição de fase tanto por pequenas variações de composição de Ni ou substituindo parte do níquel por cobalto. O abaixamento de A_f é possível adicionando níquel. Se o teor de níquel ultrapassar 55,6% em peso, ocorre a formação de uma segunda fase estável (Ni_3Ti), e propriedades marcantes das ligas Ni-Ti são perdidas. Para evitar esse problema, pode-se fazer a substituição por cobalto para baixar as temperaturas de transição [13]. As propriedades das ligas Ni-Ti também podem ser modificadas por tratamentos térmicos e mecânicos, fato que instigou o presente estudo. Na figura 3.11 é apresentado o diagrama de fases no equilíbrio do sistema Ni-Ti.

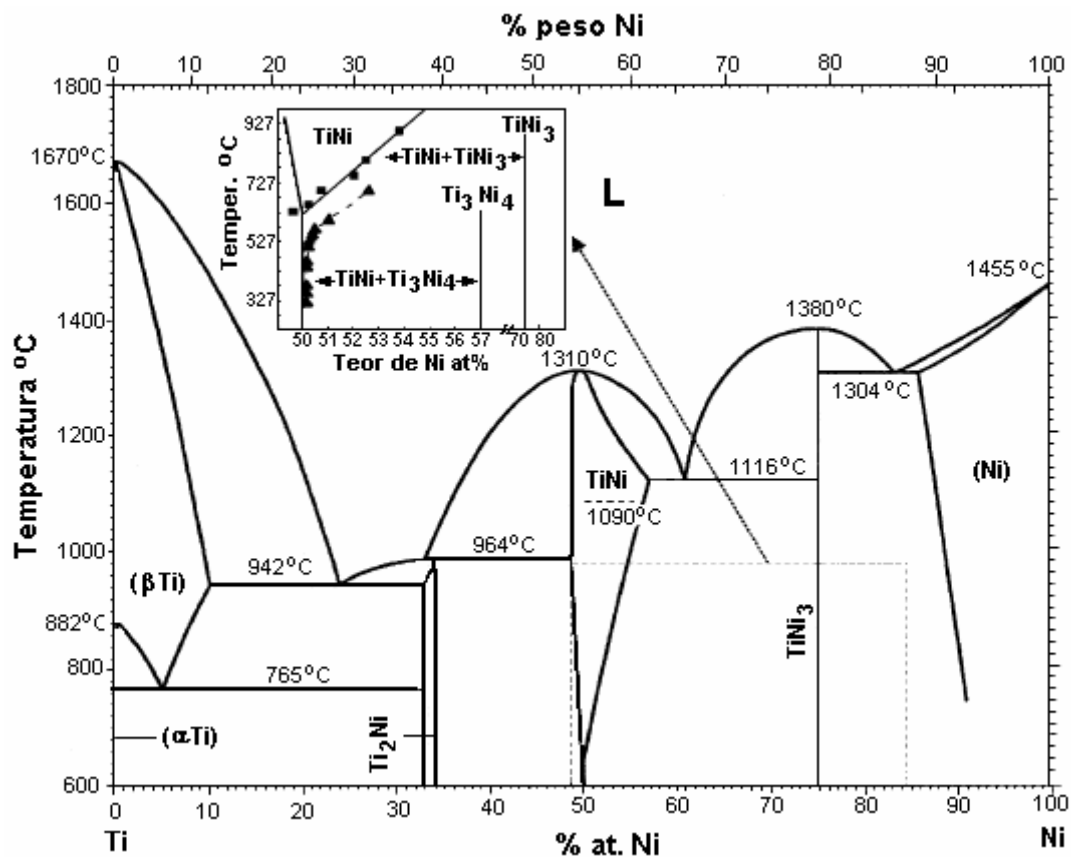


Figura 3.11 – Diagrama de fase no equilíbrio do sistema Ni-Ti ^[48].

As propriedades que permitem a aplicação na engenharia das ligas Ni-Ti podem ser otimizadas controlando a precipitação de partículas de Ni_4Ti_3 na matriz austenítica (B2) ^[43]. A precipitação de partículas ricas em Ni afeta a concentração de níquel da matriz do material e sabe-se que a temperatura M_i aumenta consideravelmente com a diminuição do teor de níquel ^[49]. Este tipo de precipitação é dependente do tempo e temperatura de envelhecimento do material e, como já foi dito, possibilita a formação da fase-R.

A transformação fase-R/austenita em ligas Ni-Ti é particularmente apropriada para aplicações médicas porque a faixa de operação térmica das transformações de fase não viola as restrições para aplicações in-vivo e sua estabilidade cíclica é excelente. No entanto, comparada com a transformação austenita/martensita a tensão de recuperação é menor ^[50].

3.4. Propriedades das ligas Ni-Ti com efeito memória de forma

As LMFs apresentam propriedades completamente diferentes dos materiais habituais. A memória de forma é apenas um dos vários comportamentos termomecânicos que esta classe de materiais pode apresentar em função da composição química, estrutura e do tipo de ciclos

de carregamento termomecânico [8]. A tabela III.1 apresenta algumas propriedades relevantes das ligas Ni-Ti.

Tabela III.1 - Propriedades das ligas Ni-Ti com memória de forma [8].

Propriedades físicas	
Ponto de fusão (°C)	≈1300
Densidade (g/cm ³)	6,45
Resistividade (μ Ω . cm)	
Austenita	100
Martensita	70
Condutividade térmica (W / m . K)	
Austenita	18
Martensita	8,5
Capacidade calorífica (J / kg . K)	400
Propriedades mecânicas	
Módulo de Young (GPa)	
Austenita	≈80
Martensita	25 a 40
Tensão de ruptura (MPa)	
Austenita	195 a 690
Martensita	70 a 140
Propriedades características do efeito de memória de forma	
Temperaturas de transformação (°C)	-200 a 110
Deformação recuperável (% em tração)	8,5
Histerese (°C)	15 a 25
Resistência à corrosão	Excelente. Semelhante à dos aços inox da série ABNT 300

3.4.1. Efeito de memória de forma simples

O efeito memória de forma é uma consequência da ação da tensão na transformação ou na estrutura martensítica. A aplicação de tensão em temperatura inferior a M_d causará transformação martensítica ou reorientação de placas de martensita formadas termicamente. Com a retirada da tensão, certa quantidade de deformação permanece na amostra. Esta deformação será anulada no aquecimento até a temperatura que provoca reversão da martensita à austenita. A Figura 3.12 ilustra o EMF esquematicamente.

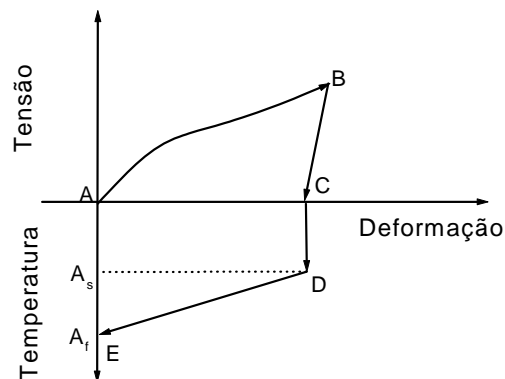


Figura 3.12 – Representação esquemática do efeito memória de forma [3].

Este efeito pode ser observado quando se efetua um trajeto de carregamento termomecânico compreendendo: a) um resfriamento, sem tensões aplicadas, a partir de uma temperatura superior a A_f até uma temperatura inferior a M_f ; b) aplicação de uma tensão σ , a uma temperatura inferior a M_f ; c) um reaquecimento até uma temperatura superior a A_f sem tensão aplicada [8].

O efeito de memória de forma simples é observado quando existe um ciclo termomecânico que depende da formação da martensita, e/ou da sua reorientação induzida por uma tensão aplicada, e finalmente da sua reversão para a fase matriz provocada por um aquecimento a uma temperatura superior a A_f .

3.4.2. Efeito de memória de forma bidirecional ou reverso

O efeito de memória simples se refere ao fato de a deformação introduzida no material desaparecer por aquecimento a temperatura superior a A_f , mas o resfriamento posterior até uma temperatura abaixo de M_f pode não trazer nova alteração de forma. No entanto, em algumas ligas é possível induzir um efeito de memória de forma bidirecional ou reverso. Porém, a força que o material pode exercer ao retornar à forma de baixa temperatura, no estado martensítico, é sempre menor do que aquela que ocorre no EMF simples.

Os tratamentos termomecânicos de “treinamento” com vista à obtenção do efeito de memória de forma duplo baseiam-se na introdução de defeitos microestruturais que induzem concentrações de tensões; estas tensões são depois responsáveis pelo crescimento das placas de martensita seguindo certas direções preferenciais durante o resfriamento, resultando em uma mudança de forma global mais acentuada seguindo essa mesma direção [8].

Após a aplicação de uma tensão elevada em uma LMF e subsequente aquecimento, pode acontecer a recuperação incompleta da deformação e uma deformação residual permanece no final do ciclo. Se forem efetuados vários ciclos termomecânicos consecutivos de carga e descarga observa-se que a deformação residual acumulada vai aumentando, tendendo a estabilizar após certo número de ciclos, fazendo com que o material seja treinado para apresentar EMF bidirecional [3, 8].

Esta deformação residual não-reversível está associada a alterações da estrutura interna do material como a permanência de martensita residual e o aumento da densidade de discordâncias. A este estado interno do material, fora do equilíbrio termodinâmico, está associado um campo de tensões internas específico que orienta as variantes que se formam durante o resfriamento, na ausência de tensões aplicadas [3, 8].

3.4.3. Superelasticidade

Um material tem comportamento superelástico ou pseudoelástico quando a transformação martensítica induzida por deformação ocorre em uma temperatura em que a martensita é instável, ou seja, acima de A_f . Quando a tensão é retirada, há a reversão da martensita para a austenita [3, 5, 6, 9, 22]. Assim como o EMF, a superelasticidade foi primeiramente observada em ligas Au-47,5%Cd, em 1951 [3].

Este comportamento é caracterizado pelo fato de as ligas com memória de forma poderem sofrer uma deformação muito extensa que é total ou parcialmente recuperável. Em princípio, tanto a superelasticidade como o efeito de memória de forma são observados numa mesma amostra, dependendo da temperatura do ensaio e da história termomecânica da liga. O efeito de memória de forma ocorre na seqüência de uma deformação a uma temperatura abaixo de M_i , seguida de aquecimento a uma temperatura acima de A_f , enquanto a superelasticidade ocorre acima de A_f .

A história termomecânica da amostra está ligada, dentre outros aspectos, à maneira pela qual se atinge a temperatura de ensaio, que pode ser pelo aquecimento ou pelo resfriamento.

Assim, por exemplo, quando a temperatura está no intervalo (M_i , A_i), e a amostra está no estado completamente martensítico, a temperatura foi atingida pelo resfriamento, e quando a amostra está no estado totalmente austenítico ela foi atingida pelo aquecimento ^[33].

Para que a superelasticidade ocorra, além da escolha da temperatura de ensaio, é necessário que a tensão aplicada não exceda o limite de escoamento das fases presentes. A recuperação de forma será então menos completa para policristais, devido aos contornos de grãos e os pontos triplos agirem como concentradores de tensão, induzindo deformação plástica e inibindo a reversão ^[33].

Assim sendo, quando o material com comportamento superelástico está sujeito a uma temperatura acima de A_f e a austenita é submetida a uma tensão, ela transforma-se em martensita. Quando se retira a tensão aplicada, a martensita reverte-se em austenita ocorrendo então um retorno à forma inicial, não por elevação da temperatura, mas sim pela retirada da tensão aplicada ^[8]. A figura 3.13 apresenta a representação esquemática da curva de tensão em função da deformação em um material superelástico, onde $\sigma_{A \rightarrow M}$ define a tensão na qual começa a formação da martensita e $\sigma_{M \rightarrow A}$, a tensão na qual começa a formação da austenita.

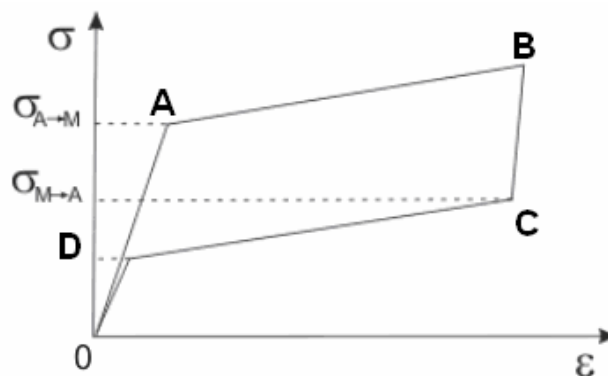


Figura 3.13 – Representação esquemática da curva de tensão em função da deformação em ligas que exibem o comportamento superelástico ^[3].

A transformação se inicia no ponto A, completando-se em B. Este processo também apresenta histerese. Com o decréscimo da tensão, quando ela atinge $\sigma_{M \rightarrow A}$, em C, a reversão se inicia e, por fim, termina em D ^[5].

3.4.4. Flexibilidade como Borracha ou *Rubber-like behavior*

Este fenômeno foi observado pela primeira vez, como mencionado no capítulo anterior, por Ölander em uma liga Au-47,5at%Cd, na década de 30 ^[11]. Posteriormente foi observado o mesmo comportamento em ligas termoelásticas tais como Au-Cd-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al,

Au-49,5%Cd e In-Tl. Ele se manifesta quando a liga é deformada logo após a transformação martensítica ocorrer. Até mesmo a curva tensão-deformação, para este tipo de transformação martensítica, é similar à curva de uma liga que exhibe o comportamento superelástico, exceto pelo fato de, nestas ligas, ele ocorrer unicamente no estado martensítico [3].

Sabe-se que a flexibilidade como borracha ocorre pelo movimento reversível dos contornos de maclas, razão pela qual o contorno se torna reversível após envelhecimento, e tem sido alvo de estudos, que ainda precisam ser aprimorados [3].

3.5. Programação de uma LMF

A utilização das propriedades de EMF simples e da superelasticidade das ligas Ni-Ti para aplicações específicas requer que a liga Ni-Ti a ser utilizada seja moldada no formato desejado. Um tratamento térmico apropriado é então feito para ajustar a amostra à forma desejada. Os métodos de tratamento térmico utilizados para ajustar o formato para aplicação do EMF e do comportamento superelástico do Ni-Ti são semelhantes. Parâmetros adequados de tratamento, assim como a temperatura e o tempo de aplicação são necessários para obter a forma e o comportamento esperado do material [3]. Eles devem geralmente ser determinados experimentalmente de acordo com os requisitos de cada peça desejada. O resfriamento rápido deve ser preferencialmente utilizado, podendo ser têmpera em água ou resfriamento rápido ao ar.

O procedimento para se obter EMF duplo pode ser realizado o treinamento do EMF simples ou treinamento de martensita induzida por deformação. No treinamento do EMF, a amostra é resfriada até uma temperatura inferior a M_f e deformada até adquirir o formato desejado. Então é aquecida até uma temperatura superior a A_f , e deixada livre para assumir sua forma austenítica. Este procedimento é repetido entre 20 e 30 vezes, completando o treinamento. A partir de então o material assumirá uma forma programada no resfriamento abaixo de M_f e outra quando aquecido acima de A_f [13].

No treinamento de indução de martensita por deformação, a amostra é deformada em uma temperatura um pouco acima de M_i para produzir as variantes preferenciais de martensita induzida por deformação e então resfriada a uma temperatura abaixo de M_f . Submetida a um aquecimento a uma temperatura acima de A_f , a amostra retoma sua forma austenítica original. Este procedimento é repetido entre 20 e 30 vezes [13].

3.6. Aplicações das LMFs

Existem tantas possibilidades de aplicações tecnológicas para as LMFs, que talvez a única limitação para tais aplicações seja a capacidade humana de imaginá-las. Comercialmente há mais interesse nas ligas a base de Ni-Ti e de Cu-Al, já que o EMF é mais acentuado em tais ligas, como já foi dito anteriormente.

LMFs do tipo Ni-Ti aproximadamente equiatômicas são tecnologicamente importantes devido às peculiares propriedades do efeito memória de forma e propriedades superelásticas [3, 51]. Entretanto, aplicações dessas ligas são condicionadas a temperaturas menores que 100°C, devido à temperatura de início de transformação martensítica, M_i , ser usualmente menor que 60°C. Ligas com memória de forma de alta temperatura com temperaturas M_i superiores a 100°C têm sido exaustivamente pesquisadas, devido a suas potenciais aplicações em várias áreas [50]. Exemplo disso, são as ligas ternárias de alta temperatura Ti-Ni-Zr e Ti-Ni-Hf que foram desenvolvidas com temperaturas M_i mais elevadas [51].

As ligas Ni-Ti foram inicialmente utilizadas em aplicações aeroespaciais, industriais e comerciais, podendo-se citar como exemplo juntas de tubos hidráulicos, conectores e atuadores para válvulas de segurança [52]. O número de aplicações das LMFs, bem como as empresas que as fabricam, tem aumentado consideravelmente, desde a aplicação das ligas Ni-Ti como conexão sem solda, na tubulação do submarino nuclear Nautilus [4, 9].

Atualmente, as aplicações das LMFs são vastas e bastante diversificadas, existindo no mercado industrial milhares de produtos diferentes. Exemplos clássicos da utilização destas ligas são conexões hidráulicas, antenas de satélite e fios ortodônticos. Na função de sensor, a liga com memória de forma atua como detector/atuador de temperatura. Em caso de elevação de temperatura, o detector se solta e permite, por exemplo, o fechamento de portas corta-fogo [24].

Muitos procedimentos médicos de intervenção minimamente invasiva e percutânea estão sendo revolucionados pela utilização de materiais à base de ligas superelásticas do sistema Ni-Ti. A flexibilidade e resistência à deformação permanente permitem que um dispositivo de Ni-Ti seja inserido através de uma pequena incisão até alcançar a parte do corpo desejada, expandir-se para readquirir sua forma original, com dimensão maior [52]. Aplicações bem conhecidas também incluem dispositivos ortodônticos, cateteres, equipamentos para cirurgias minimamente invasivas, componentes ortopédicos, stents, e mini-sondas de filmes finos

apropriadas para a aplicação de determinados medicamentos ^[52]. Na figura 3.14 é possível observar alguns dispositivos de aplicação médica que utilizam LMFs.

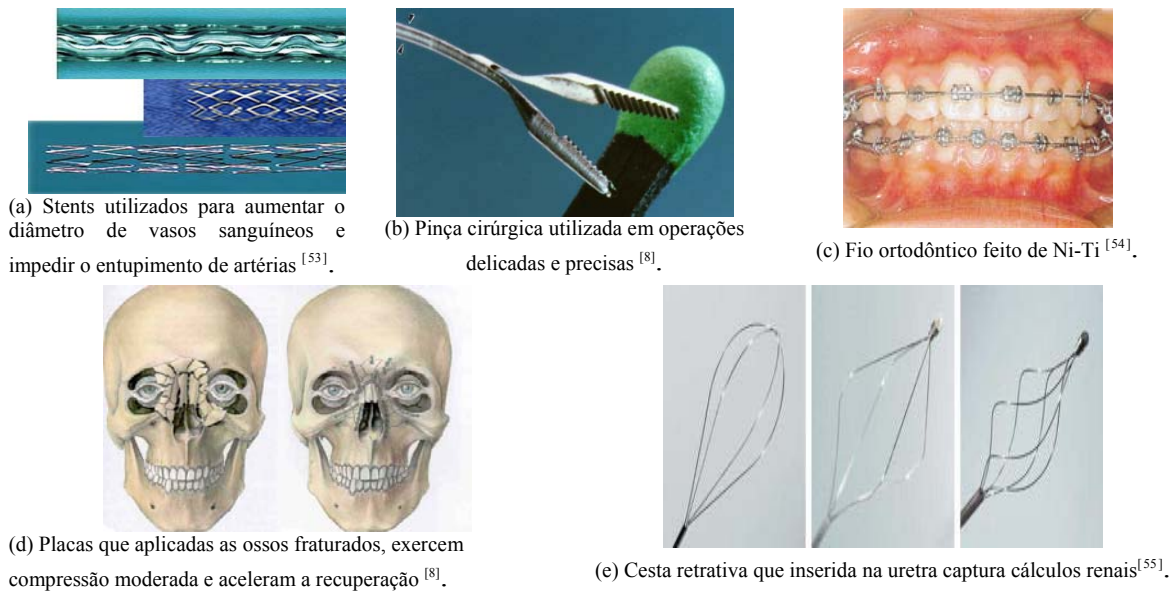


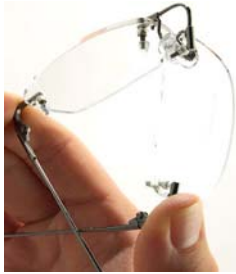
Figura 3.14 – Alguns exemplos de aplicações das LMFs na medicina e odontologia.

As aplicações de LMFs no campo tecnológico englobam uma grande diversidade de dispositivos, devido à alta qualidade e confiabilidade deste tipo de material, combinadas a um decréscimo significativo no preço devido à crescente concorrência no mercado por indústrias que investem na fabricação dessas ligas. ^[56] Fora as aplicações na medicina, as LMFs tem sido utilizadas de maneiras bem distintas por causa de suas propriedades funcionais: EMF simples e duplo, pseudo ou superelasticidade, alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas, entre outras.



Figura 3.15 – Alguns exemplos de aplicações tecnológicas das LMFs.

As LMFs já foram utilizadas para substituir materiais convencionais na fabricação de artefatos de uso pessoal como: armações de óculos (figura 3.16a), aros para bojos de sutiãs (figura 3.16b), proteção para calcanhares em sapatos (figura 3.16c), jóias e bijuterias (figura 3.16d), obras de arte (figura 3.16e,f). Além desses exemplos outros tipos de equipamentos a base de LMFs existem e outros já apareceram no mercado por um tempo limitado, porém suficiente para garantir bons lucros a seu inventor ^[2].



(a) Armação de óculos feita de Ni-Ti superelástico ^[58].



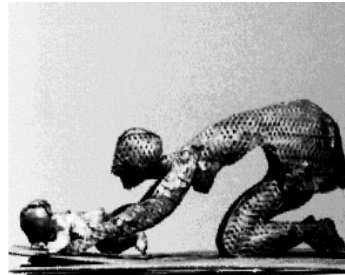
(b) Aro de sutiã feito com Ni-Ti garantindo sustentação e conforto ^[59].



(c) Protetor de calcanhares acoplado em calçados ^[55].



(d) Braceletes e colares que se ajustam sem presilha. ^[55].



(e) “Espoir-Desespoir,” obra do artista Olivier Deschamps feita em Ni-Ti. ^[60].



(f) A estatueta muda de posição conforme a temperatura ^[60].

Figura 3.16 – Aplicações das LMFs em peças de vestuário, acessórios e objetos de arte.

Na indústria automobilística também existem várias possibilidades de interesse de aplicação das LMFs, já que é possível utilizá-las em atuadores de diferentes funções em veículos. Os atuadores à base de LMFs podem ser ativados por uma corrente elétrica, ou pela variação de temperatura. Assim, vários componentes mecânicos e elétricos de um automóvel podem passar a ser constituídos de LMFs, otimizando seu funcionamento. Na figura 3.17 é possível observar algumas delas.

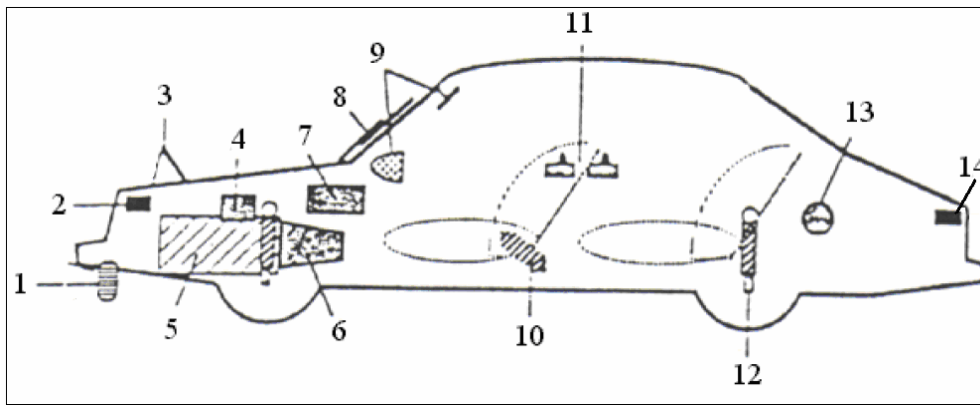


Figura 3.17 – Partes de um automóvel nas quais as LMFs podem ser utilizadas: 1) proteção do pára-choque, 2) fechadura, 3) regulador dos faróis, 4) ajuste do carburador, 5) controle do motor, 6) controle da transmissão, 7) ajuste da climatização, 8) ajuste da pressão sob os pára-brisas, 9) ajuste dos espelhos, 10) ajuste da inclinação dos bancos, 11) fechadura central, 12) suspensão variável, 13) trava de segurança, 14) fechadura do porta-malas. ^[8]

3.7. Medidas Calorimétricas

A calorimetria exploratória diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transformações nos materiais em função do tempo e da temperatura. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos exotérmicos e endotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica.

O DSC permite medir a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma amostra ao ser submetida a um ciclo térmico de aquecimento e/ou de resfriamento que esteja no intervalo de temperaturas de transformação de fase. Os picos exotérmicos e os endotérmicos permitem determinar o início e o final das transformações responsáveis, respectivamente, pela absorção ou pela liberação de calor. Para este tipo de ensaio utilizam-se amostras de dimensões muito reduzidas, da ordem de 15mg.

Os instrumentos de DSC apresentam erros de 1 a 2% na suas medidas calorimétricas, o que é adequado para a maioria das determinações e apresentam vantagens, como rapidez e baixo custo, quando comparados com outros métodos tais como: Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termo-mecânica (TMA), Análise Dilatométrica e Análise Dínamo-mecânica (DMA). É o instrumento mais adequado e utilizado na calorimetria moderna ^[12]. Além disso, permitem trabalhar com pequenas quantidades de amostra e com vários tipos de amostra (em pó, filme, fibra, sólido ou líquido), conseguindo-se detectar pequenos desvios exotérmicos ou

endotérmicos causados por uma cristalização/recristalização, transição-vítrea ou transformação de fases [12].

Para a análise de ligas Ni-Ti, o DSC fornece informações sobre as fases presentes no material, e o efeito das mudanças de temperatura nas transformações de fase pode ser facilmente estudado [61, 62].

O equipamento fornece importantes informações que podem ser usadas em materiais para: caracterizá-los, selecioná-los para aplicações específicas, prever o desempenho de um produto e otimizar condições de processamento. Medidas específicas realizadas pelo DSC em diferentes materiais incluem: transição vítrea, ponto de fusão, tempo e temperatura de cristalização, percentual de cristalinidade, calor de fusão e de reações, calor específico e capacidade calorífica, estabilidade à oxidação, taxa de cura, cinética de reações, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, etc.

A figura 3.18 mostra a representação esquemática da célula do DSC 2920 da *TA Instruments* utilizada neste trabalho, onde é possível observar todos os componentes do sistema de transferência e medição de calor para a amostra e a referência.

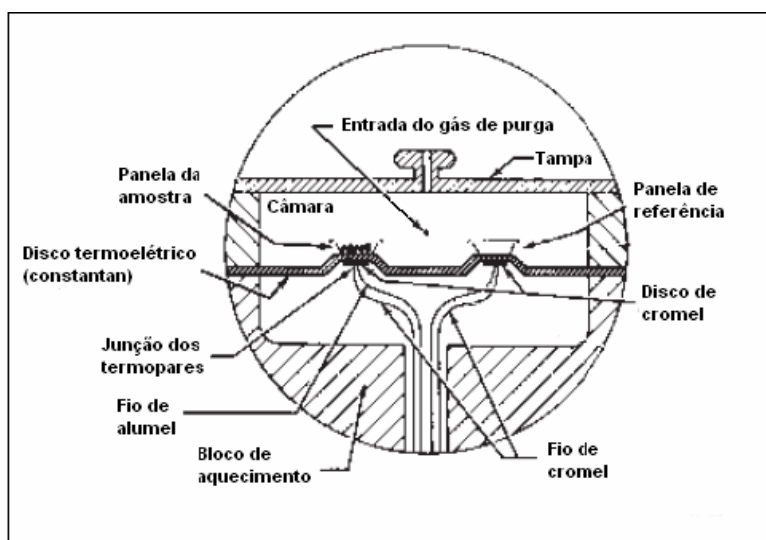


Figura 3.18 – Esquema da célula do DSC 2920 da *TA Instruments* utilizado neste trabalho [63].

Na célula do DSC a transferência primária de calor para a amostra e a amostra de referência é feita utilizando um disco de constantan como meio. A amostra em uma panela e a referência (uma panela vazia) são colocadas em elevações no disco de constantan.

À medida que o calor é transferido através do disco, a diferença do fluxo de calor é medida por termopares de área formados pela junção do disco de constantan e pequenas chapas de cromel que cobrem o lado de baixo das plataformas elevadas. Fios de alumel e cromel são ligados às chapas formando termopares que medem diretamente a temperatura da amostra. Esta avaliação contínua e direta da temperatura é responsável pela precisão e reprodutibilidade das medidas das temperaturas de transição.

A constância da sensibilidade calorimétrica é mantida através da faixa de temperatura utilizada por linearização eletrônica da constante de célula que é obtida na calibração do equipamento. A temperatura da amostra é controlada por um sistema de resposta do controle da temperatura com seu próprio termopar localizado no bloco de aquecimento de prata. Isto permite manter a temperatura isotermicamente, elevá-la ou abaixá-la com variadas taxas programadas.

O gás de purga entra na câmara através de um orifício na parede do bloco entre as duas plataformas. O gás é pré-aquecido por circulação através do bloco antes de entrar na câmara, resultando em um ambiente com uniformidade e estabilidade térmica, permitindo a sensibilidade do equipamento e uma linha de base plana.

A figura 3.19 apresenta uma curva de aquecimento e resfriamento obtida pelo DSC para uma amostra de Ni-Ti com 49,5%at de Ni fabricada por metalurgia do pó. Nesta figura é possível observar no resfriamento um pico exotérmico referente à formação da martensita e, no aquecimento, um pico endotérmico referente à sua reversão.

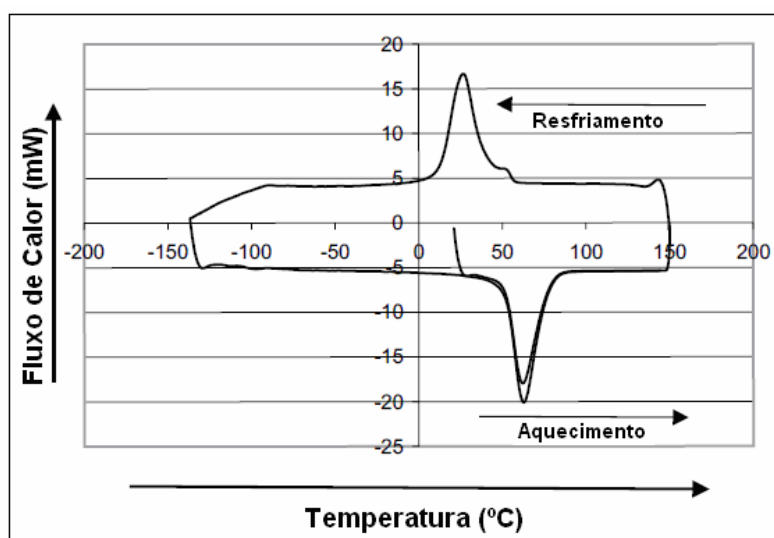


Figura 3.19 – Picos na curva de DSC para uma amostra de Ni-Ti com 49,5%at de Ni fabricada utilizando a metalurgia do pó ^[64].

3.8. Resistividade elétrica de ligas Ni-Ti

A variação da resistividade elétrica em função da temperatura, assim como os ensaios por DSC, é um método bastante efetivo de se medir as temperaturas de transformação de fase e outras características de um material. As LMFs apresentam variações significativas da resistividade (em alguns casos acima de 20%) ao atravessarem a faixa das temperaturas de transformação.

A variação da resistividade elétrica nas ligas binárias Ni-Ti traduz-se por: um aumento durante a transformação $B2 \rightarrow R$, uma diminuição durante a transformação $R \rightarrow B19'$, bem como de $B2 \rightarrow B19'$ ^[8]. A figura 3.20a apresenta curvas de resistividade em uma liga binária de Ni-Ti. A figura 3.20b é representativa da resistividade elétrica em uma liga Ni-Ti sem a presença de fase-R.

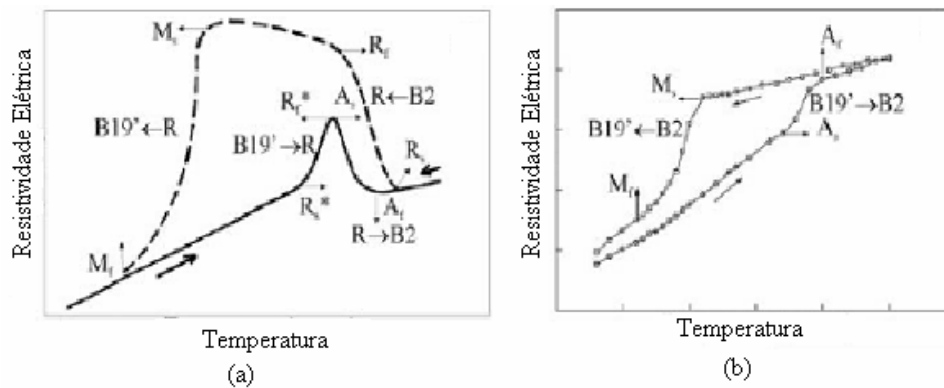


Figura 3.20 – Curvas de resistividade elétrica para uma liga binária de Ni-Ti com as respectivas transformações de fases, com (a) e sem a presença da fase-R (b)^[12].

3.9. Atrito interno

O amortecimento mecânico dos materiais, designado por atrito interno, é o resultado de uma transformação irreversível de energia mecânica em energia térmica que é dissipada pelo material e pode ser definido como a capacidade de um material em amortecer vibrações mecânicas^[65].

O amortecimento é ocasionado por mudanças na vibração da estrutura cristalina dos sólidos provocadas, por exemplo, por interações soluto-discordâncias que resultam na dissipação da energia vibracional na forma de calor. A mudança da capacidade de um material em

amortecer vibrações como função do tempo ou da temperatura corresponde a uma mudança no estado estrutural, subestrutural ou microestrutural dos sólidos [66].

Uma medida de atrito interno comumente utilizada é o decaimento logarítmico natural da razão entre as amplitudes sucessivas de oscilação de uma amostra submetida a uma tensão cíclica de torção no regime elástico. Uma tensão de torção é aplicada e com a sua retirada o sistema fica em decaimento livre. A figura 3.21 mostra uma curva obtida de uma amostra em decaimento livre.

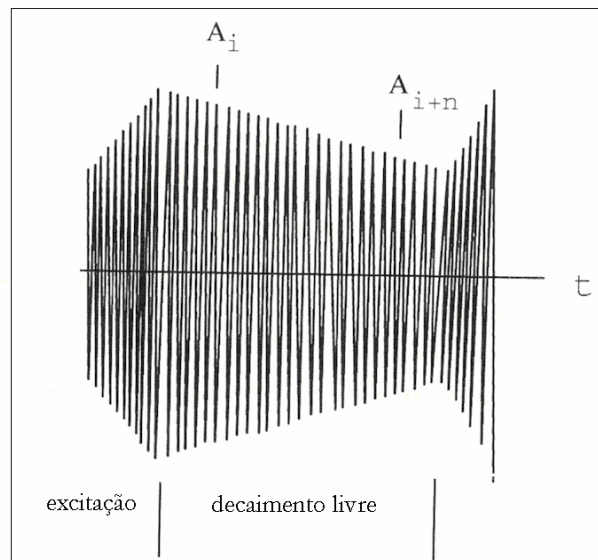


Figura 3.21 – Decaimento livre das oscilações de um amostra após uma excitação realizada por meio de um pulso eletromagnético [67].

O método de medidas de atrito interno está relacionado com a diferença de fase de uma amplitude i e outra $i+n$ e é apresentado pela Equação (1).

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \cdot \ln\left(\frac{A_i}{A_{i+n}}\right) \quad (1)$$

Onde Q^{-1} é o atrito interno, i é a i -ésima amplitude de oscilação da amostra e n é a n -ésima amplitude de oscilação após a oscilação i .

O valor da temperatura de ocorrência do pico de atrito interno depende da frequência de oscilação do pêndulo, f , e do tempo de relaxação, τ , e podem ser relacionados pela Equação (2):

$$T_{máx} = \frac{Q}{R \ln(2\pi f_0 \tau)} \quad (2)$$

Onde Q é a energia de ativação e R, a constante dos gases.

O atrito interno apresenta um grande potencial na determinação de fatores que afetam o desempenho mecânico de um material e pode ser utilizado para o estudo dos seguintes fenômenos e propriedades: envelhecimento após deformação, relaxação mecânica, precipitação, avaliação de revestimentos e transformações de fase que envolvem mudança na capacidade de amortecimento como, por exemplo, as transformações martensíticas e as transformações magnéticas.

No caso das ligas Ni-Ti com memória de forma, de acordo com o estado do material e a deformação, observam-se três situações para as quais o atrito interno assume valores muito diferentes:

- no estado austenítico, o atrito interno devido ao movimento reversível das discordâncias e defeitos pontuais é baixo ($Q^{-1} \cong 10^{-4}$),
- no estado martensítico, o atrito interno está associado ao movimento reversível das interfaces entre variantes de martensita, e é mais elevado que na austenita ($Q^{-1} \cong 5 \times 10^{-3}$),
- durante a transformação de fase o atrito interno assume um valor mais elevado, pois está associado à formação e movimento de interfaces austenita/martensita ($Q^{-1} \cong 10^{-2}$) [6].

A figura 3.22 apresenta o esquema de um pêndulo de torção invertido tipo Kê utilizado para medidas de atrito interno.

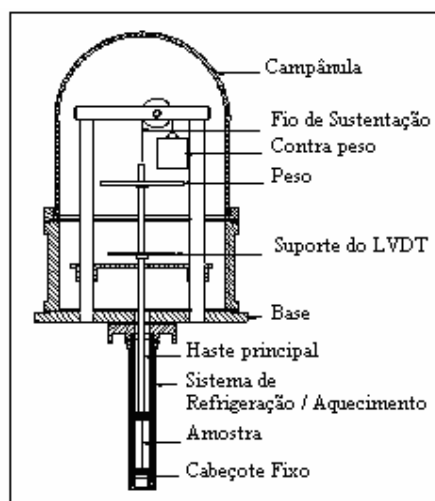


Figura 3.22 – Esquema da montagem do pêndulo de torção invertido do tipo Kê [66].

Um pulso eletromagnético aciona o pêndulo que faz girar um prato suporte com o LVDT acoplado a uma haste que segura a amostra. Após a emissão do pulso, a amostra fica sob uma tensão de torção, que é aliviada quando o sistema pára de enviar pulsos eletromagnéticos deixando, assim, a amostra em um decaimento livre. O LVDT detecta o movimento de uma haste horizontal, também presa ao prato suporte, o computador registra as amplitudes de oscilações sucessivas. A medida de atrito interno é proporcional à razão entre uma dada amplitude e sua sucessiva, durante o decaimento livre. Se a amostra está sob tensão, a curva da amplitude da amostra no decaimento é modificada e também o valor do coeficiente de amortecimento, ou seja, o valor de atrito interno. O ajuste do pêndulo para um ensaio de atrito interno deve ser feito com precisão e os ensaios são demorados, durando em média 3 horas. O tempo de ensaio depende da taxa de aquisição de dados no aquecimento da amostra [66].

A figura 3.23 apresenta picos de atrito interno referentes à reversão de martensita ε induzida por deformação em corpos de prova de um aço ABNT 304, deformados a -10°C de 3, 6, 9 e 12%.

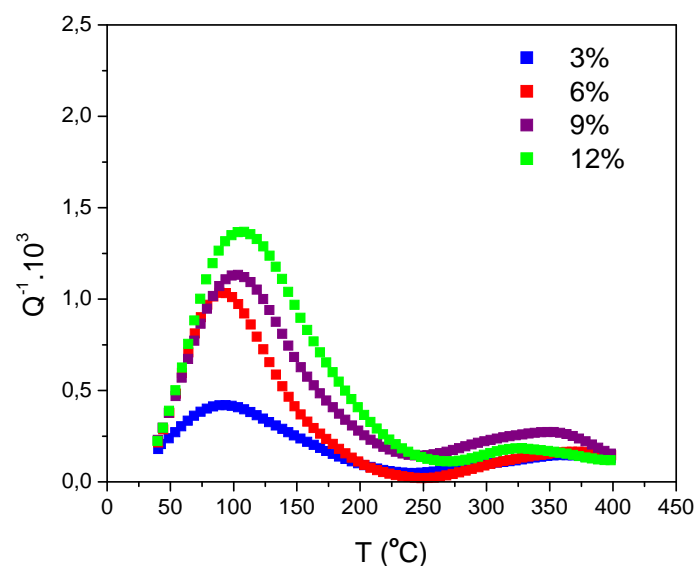


Figura 3.23 – Curvas de atrito interno em função da temperatura de amostras de aço ABNT 304 deformadas de 3, 6, 9 e 12% a -10°C [68].

É importante ressaltar a necessidade de separar diferentes picos de atrito interno, que podem estar superpostos, ou seja, realizar a deconvolução da curva obtida no pêndulo de torção. A deconvolução deste tipo de curva é o ajuste médio no qual é possível determinar alguns parâmetros, como o quadrado da dispersão fazendo, por exemplo, uma aproximação gaussiana. A análise da altura, área e temperatura dos picos deconvoluídos pode fornecer dados relacionados com as quantidades de fases e o início das transformações de fases [66].

3.10. Tratamentos térmicos em ligas Ni-Ti

Nas ligas de Ni-Ti ricas em Ni, os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento visam controlar a presença/forma/distribuição de precipitados ricos em Ni na matriz [12]. Estes tratamentos permitem que as transformações de fase ocorram em uma ou em múltiplas etapas durante o aquecimento e resfriamento [3, 42-44, 46].

O tratamento térmico de envelhecimento ocasiona a existência da fase-R nas ligas Ni-Ti, devido a uma heterogeneidade composicional criada na matriz de B2 pela presença dos precipitados de Ni_4Ti_3 , permitindo duas transformações no resfriamento: $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B19'$, e duas no aquecimento: $B19' \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ [42, 44, 46]. Após este tipo de tratamento, o material passa a apresentar transformações em múltiplas etapas, as quais são detectadas pela ocorrência de dois ou mais picos endotérmicos/exotérmicos durante a análise por DSC [12, 69]. A figura 3.24 apresenta curvas de DSC para um monocristal de Ni-Ti 50,6%atTi, submetido a diferentes tratamentos térmicos e sofrendo transformações em quantidades diferentes de acordo com o tratamento recebido.

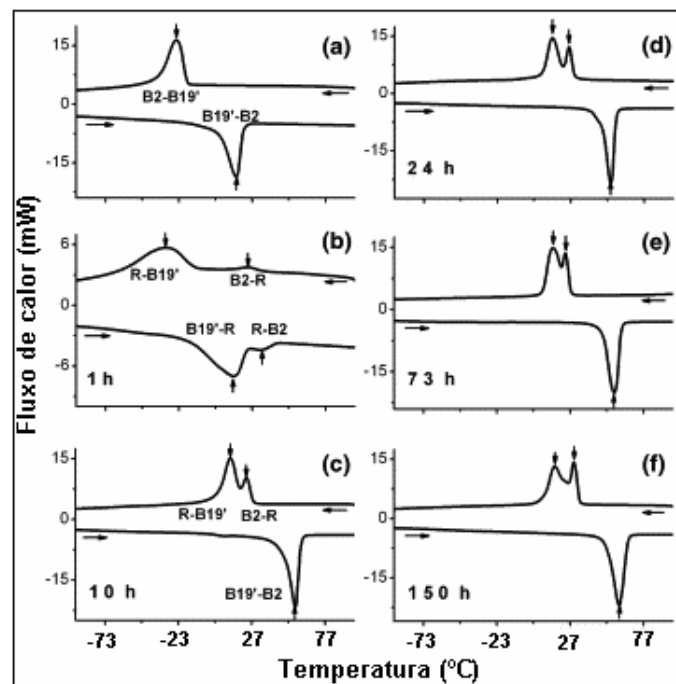


Figura 3.24 – Curvas de DSC para amostras: (a) solubilizada a 1000°C por 1 h seguida de têmpera em água, (b)–(f) envelhecidas a 450°C por 1, 10, 24, 73, 150 h, respectivamente [70].

O tratamento térmico de solubilização permite a dissolução dos precipitados de Ni_4Ti_3 na matriz e assim, a extinção da fase-R. Ou seja, as transformações no resfriamento ou aquecimento passam a ocorrer em apenas uma etapa.

4. Parte experimental

4.1. Material

Foi estudado um fio com 0,76mm de diâmetro de uma liga Ni-Ti fornecido pela Shape Memory Applications Inc. que apresenta efeito memória de forma após recozimento a aproximadamente 500°C com indicação de temperatura A_f de 37°C. A composição nominal do material está apresentada na tabela IV.1. A condição inicial da amostra será de agora em diante denominada CR, “Como Recebida”.

Tabela IV.1 - Composição química da liga Ni-Ti estudada (% at.)

Ni	Ti
50,2	49,8

4.2. Métodos

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e mecânicos em condições de temperaturas de importância para as aplicações práticas da liga. Os tratamentos tiveram como objetivo analisar a variação das temperaturas críticas de transformação de fases, as alterações no tipo e na quantidade das fases formadas e na intensidade do efeito memória de forma.

Ensaio de tração foram realizados nos fios à temperatura ambiente visando deformar as amostras e induzir e ou reorientar a martensita em diferentes quantidades.

As mudanças nas temperaturas de transformações de fase em função dos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados às amostras foram avaliadas por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*), ensaios de atrito interno e de resistividade elétrica.

Os ensaios de difração de raios-X objetivaram identificar as fases presentes no material CR e após cada tratamento térmico e mecânico.

A caracterização microestrutural das amostras foi feita por microscopia ótica (MO) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Todos os ensaios foram realizados nos laboratórios do CETEC-MG, com exceção dos ensaios de DRX e resistividade elétrica, que foram realizados no Departamento de Física da UFMG.

4.2.1. Preparação das amostras

O fio foi cortado para se obter amostras de aproximadamente 70mm de comprimento que em seguida foram submetidas a tratamentos térmicos.

Para cada tipo de tratamento térmico foram utilizadas cinco amostras. Um grupo de cinco amostras CR foi resfriado em nitrogênio líquido, a aproximadamente -196°C , para indução de uma estrutura predominantemente martensítica à temperatura ambiente T_{amb} (23°C). Quatro dessas amostras foram submetidas à tração nesta temperatura até as deformações máximas de 2, 4, 6 e 8% e descarregadas.

Outro grupo de amostras CR foi aquecido até 80°C e resfriado até a T_{amb} para obtenção da fase-R, e então ensaiadas em tração da mesma forma anteriormente descrita.

Um grupo de dez amostras foi submetido a um tratamento térmico a 900°C por 30 minutos, seguido de têmpera em água, objetivando a solubilização dos precipitados de Ni_4Ti_3 existentes na matriz. Em seguida foram repetidos os procedimentos de resfriamento em nitrogênio líquido e o aquecimento até 80°C antes da execução dos ensaios de tração em lotes de 5 amostras.



Figura 4.1 – Corpos de prova antes do ensaio de tração.

Para a análise da microestrutura, uma parte do corpo de prova foi cortada e inserida em um dispositivo porta-amostra, que pode ser visto na figura 4.2. Não foi feito embutimento em resina, porque a cura da resina provoca aquecimento, e se assim fosse feito, a martensita induzida pela deformação em tração poderia ser revertida. O porta-amostra foi feito em aço inoxidável sendo composto de duas chapas entre as quais as amostras foram fixadas longitudinalmente por meio de parafusos permitindo seu lixamento e polimento.

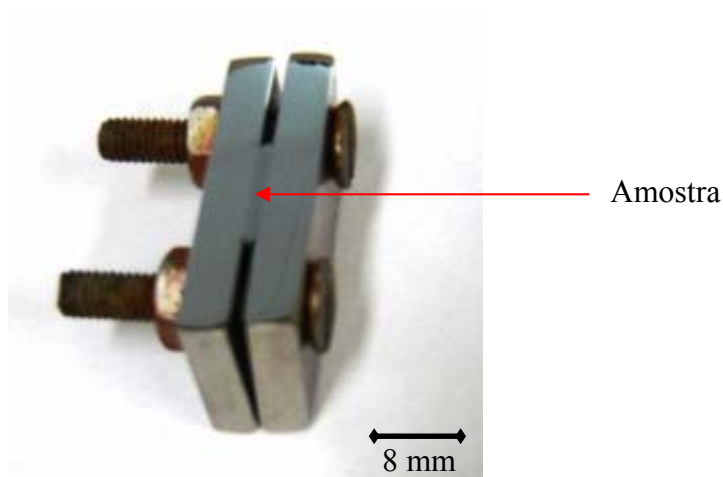


Figura 4.2 – Dispositivo porta-amostra utilizado para a preparação das amostras para caracterização microestrutural do material.

As amostras foram lixadas utilizando lixas com granulometria de 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500 mesh respectivamente. Em seguida, foram polidas em panos com pasta de diamante com granulometria de 3 e 1 μ m por 5min em cada um. Foi feito um ataque químico em solução de ácido fluorídrico concentrado (HF), ácido acético concentrado (CH₃COOH) e ácido nítrico concentrado (HNO₃) na proporção de 1:5:5 durante 10s. Esta solução atacou as placas de martensita, evidenciando suas diferentes orientações.

As amostras para os ensaios de DRX e resistividade elétrica foram previamente decapadas em solução de ácido fluorídrico concentrado (HF), ácido nítrico concentrado (HNO₃) e água destilada na proporção de 1:1:2 durante 15s, visando remover a camada de óxido de titânio que se forma na superfície do material.

4.2.2. Tratamento térmico

Foi feito um tratamento de solubilização na liga utilizando um forno tipo mufla previamente aquecido a uma temperatura de 900°C. As amostras permaneceram no forno durante 30 minutos e em seguida foi feita a têmpera em água.

Parte das amostras foi aquecida em água e outra parte mergulhada em nitrogênio líquido antes que fossem realizados os ensaios de tração.

4.2.3. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de induzir martensita e ou reorientar as placas daquelas já existentes para posteriormente avaliar seus efeitos nas temperaturas de reversão para a fase B2 durante o aquecimento, assim como sobre o efeito memória de forma do material.

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Instron, modelo 5869, ao ar, à temperatura ambiente (23°C). A deformação foi realizada a uma velocidade de deslocamento de cabeçote de 25mm/min, o que corresponde a 0.00833s^{-1} . Foi utilizada uma célula de carga de 500N. As amostras foram presas à máquina por garras, deixando um espaço entre elas de 50mm, e 10mm entre as laterais de cada garra.

A máquina utilizada e o detalhe das garras com a amostra podem ser vistos na figura 4.3.

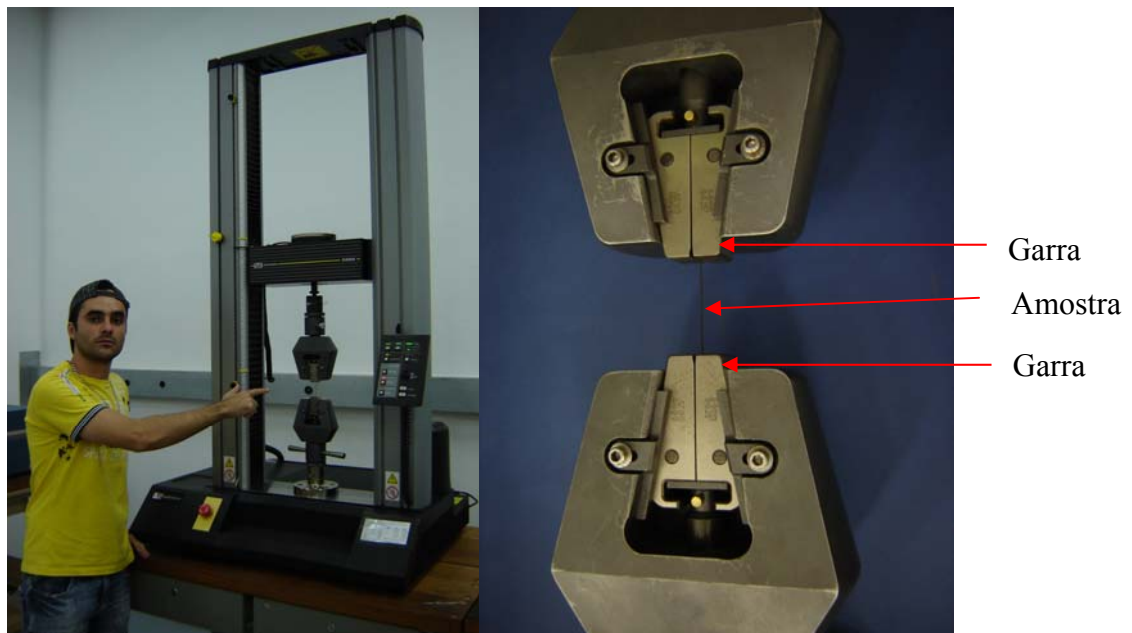


Figura 4.3 – Ensaio de tração na máquina Instron 5869 e detalhe de uma amostra presa às garras.

Os corpos de prova sofreram deformações de 2%, 4%, 6% e 8% sob carga, para cada tratamento térmico preliminar, totalizando dezesseis corpos de provas com diferentes características. A recuperação pseudoelástica após a descarga foi medida, assim como a recuperação da deformação pelo EMF após aquecimento subsequente para amostras deformadas de 8%.

4.2.4. Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios calorimétricos, realizados no DSC 2920 da *TA Instruments* (figura 4.4), e tiveram como objetivo estudar o comportamento das transformações martensíticas que podem ocorrer nestas ligas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ ou $B2 \rightarrow B19'$) e reversa ($B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ ou $B19' \rightarrow B2$).



Figura 4.4 – DSC 2920 da *TA Instruments* e panelas de alumínio utilizadas nos ensaios sobre as plataformas do constantan.

As amostras da liga, pesando aproximadamente 15mg, foram acondicionadas em panelas abertas de alumínio e submetidas a ciclos térmicos na faixa de temperaturas -80 a 80°C . Os ensaios das amostras CR foram iniciados em 0°C com aquecimento até 80°C , resfriamento até -80°C e, novamente, aquecimento até 80°C . Para as amostras deformadas foi feito um ciclo de aquecimento de 0 a 80°C . A taxa de aquecimento/resfriamento foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para todos os ensaios e foi utilizado nitrogênio líquido para fazer o controle do resfriamento e nitrogênio gasoso como gás de purga. Com isso foi possível obter os picos e as faixas de transformação para cada condição de amostra.

4.2.5. Ensaios de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram executadas utilizando o método dos quatro pontos. As amostras utilizadas nos ensaios tinham 10mm de comprimento e foram cortadas do material CR e deformado. Quatro fios de ouro foram fixados com tinta prata ao longo da amostra com espaçamento de aproximadamente 3.33mm um do outro, como exemplificado na figura 4.5.

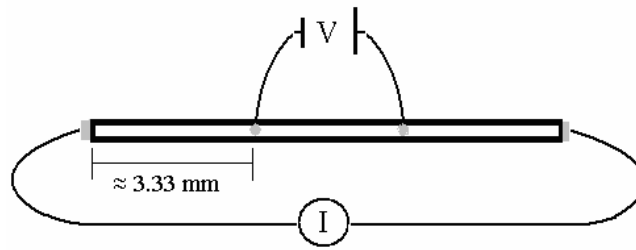


Figura 4.5 – Representação esquemática da montagem feita para os ensaios de resistividade elétrica.

Uma fonte de corrente programável Keithley 220 foi utilizada para alimentar o sistema elétrico. Um sistema DMM 196 da Keithley foi utilizado para converter o sinal analógico para digital, controlar o fluxo de corrente e promover medidas de resistividade. O estudo da dependência da temperatura com a resistividade foi feito utilizando um criostato de hélio numa taxa constante de 5°C/min para aquecimento e resfriamento, e foi usado nitrogênio líquido para temperaturas inferiores a 25°C.

4.2.6. Ensaios de atrito interno

O equipamento utilizado para medidas de atrito interno foi o pêndulo de torção invertido tipo Kê. O pêndulo de torção possui sistemas de refrigeração, aquecimento e vácuo, dispositivo para aplicação de campo magnético para condicionamento das amostras e plataforma de aquisição e tratamento de dados. O ajuste do pêndulo de torção consiste de um equilíbrio mecânico do sistema de pesos que balanceiam a amostra com o prato suporte do LVDT, “*Linear Variable Differential Transducer*”. Essa é uma etapa fundamental do ensaio, porque evita que a amostra esteja sob tensão durante o ensaio, alterando o espectro de atrito interno. A figura 4.6 mostra aspectos do pêndulo de torção invertido utilizado nos ensaios.

Amostras medindo 30mm de comprimento foram retiradas dos corpos de prova CR e tratados termomecanicamente. Os espectros de atrito interno foram obtidos no pêndulo de torção invertido no intervalo de temperaturas de -10 a 80°C e de 80 a 0°C. A taxa de aquecimento e resfriamento média utilizadas nos ensaios de atrito interno foi de aproximadamente $17 \times 10^{-3} \text{°C/s}$ (1°C/min). A frequência de vibração utilizada foi aproximadamente 1Hz.



Figura 4.6 – Detalhes do pêndulo de torção invertido do CETEC, onde (a) mostra o sistema completo, (b) o módulo controlador, (c) o sistema de pesos e bobina de indução eletromagnética e (d) o compartimento de amostra e a mangueira para fluxo de óleo do banho que controla a temperatura.

4.2.7. Ensaios de difração de raios-X

A técnica utilizada para a caracterização da estrutura cristalina da liga foi a difração de raios-X (DRX). A técnica de DRX está baseada no espalhamento dos fótons de raios-X pelos elétrons dos átomos da amostra. A intensidade observada nos difratogramas depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas espalhadas pelos diferentes planos atômicos que constituem a amostra, conforme a lei de Bragg (equação 3):

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e n é um número inteiro.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, e não se observará qualquer sinal de raios X.

Os ensaios feitos nas amostras deformadas serviram para observar qualitativamente as fases presentes nas amostras em cada condição de tratamento termomecânico. Foi utilizado um difratômetro de raios-X para policristais com geometria Bragg-Brentano / 2θ - 2θ , da marca Rigaku, modelo GEIGERFLEX 2037 com monocromador Grafite [0002], $2d = 6.708\text{\AA}$. Foi utilizado um tubo de Cu - foco fino longo/linha - (40kV e 30mA). O passo utilizado foi de $0,05^\circ$ e o tempo de amostragem foi de 25s.

4.2.8. Microscopia ótica

A diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura caracteriza a técnica de microscopia ótica que permite um aumento da visualização da superfície do material analisado ^[41]. A análise de microscopia ótica permite a quantificação e caracterização das microestruturas presentes no material antes e após tratamentos termomecânicos, além da microestrutura de seções da amostra, tamanho de grão e determinação da presença de precipitados e inclusões.

A microscopia ótica é a técnica comumente utilizada por ser acessível e, muitas vezes, suficientemente informativa. As observações são geralmente feitas com aumentos na faixa de 50 a 1000 vezes. A seção longitudinal das amostras obtidas após os tratamentos termomecânicos foram observadas após preparação metalográfica. A figura 4.7 mostra o microscópio ótico acoplado à câmera digitalizadora e ao computador com *software* para analisar imagens, utilizado neste trabalho.



Figura 4.7 – Microscópio óptico com câmera para captura e computador para análise de imagens.

4.2.9. Microscopia de força atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica fornece informações quantitativas em três direções cartesianas (x, y e z) e possibilita a reconstrução quantitativa dos aspectos morfológicos tridimensionais da amostra em grandes ampliações. Os microscópios com sonda de varredura empregam uma minúscula sonda, que possui extremidade muito fina e que é colocada muito próxima da superfície da amostra. Essa sonda é então submetida a uma varredura de exploração através do plano de superfície. Durante a varredura, a sonda experimenta deflexões perpendiculares a esse plano, em resposta a interações eletrônicas ou de outra natureza que existem entre a sonda e a superfície da amostra ^[41].

A caracterização morfológica da liga foi realizada utilizando Microscópios de Força Atômica Dimension 3000 e Multimode III da Digital Instruments (Veeco) operando ao ar. Na figura 4.8 é apresentado um dos microscópios de força atômica utilizados.



Figura 4.8 – Microscópio de força atômica Dimension 3000.

5. Resultados e Discussão

5.1. Ensaio preliminares em amostras CR

No intuito de direcionar o trabalho e instituir parâmetros e critérios a serem obedecidos na execução dos experimentos, ensaios preliminares foram executados.

As temperaturas de transformação de fase na liga CR foram medidas utilizando o DSC e a resistividade elétrica, e a ocorrência de dois tipos de transformação foi observada: B2→R e R→B19'.

A existência da fase-R indica que o material foi submetido a tratamento de envelhecimento e que existem precipitados de Ni₄Ti₃ em sua matriz, propiciando a transformação intermediária B2→R→B19' no resfriamento, e B19'→R→B2 no aquecimento.

Para os ensaios de DSC foi estabelecida uma taxa de 2°C/min, uma vez que durante o resfriamento foram observados dois picos de transformação, um referente à transformação B2→R e outro a R→B19', conforme pode ser observado nas figuras 5.1 e 5.2. Entretanto, durante o ciclo de aquecimento dois picos de reversão só puderam ser observados utilizando a taxa de aquecimento de 2°C/min, sendo que com taxas superiores, apenas um pico foi observado, conforme mostra a figura 5.1, que apresenta a curva de um ensaio de DSC feito à taxa de 5°C/min.

A figura 5.2 apresenta a curva de DSC de uma amostra CR, tendo sido utilizada uma taxa de 2°C/min para o resfriamento e aquecimento durante o ensaio. Nesta curva é possível visualizar os dois picos de reversão: B19'→R e R→B2, durante o aquecimento.

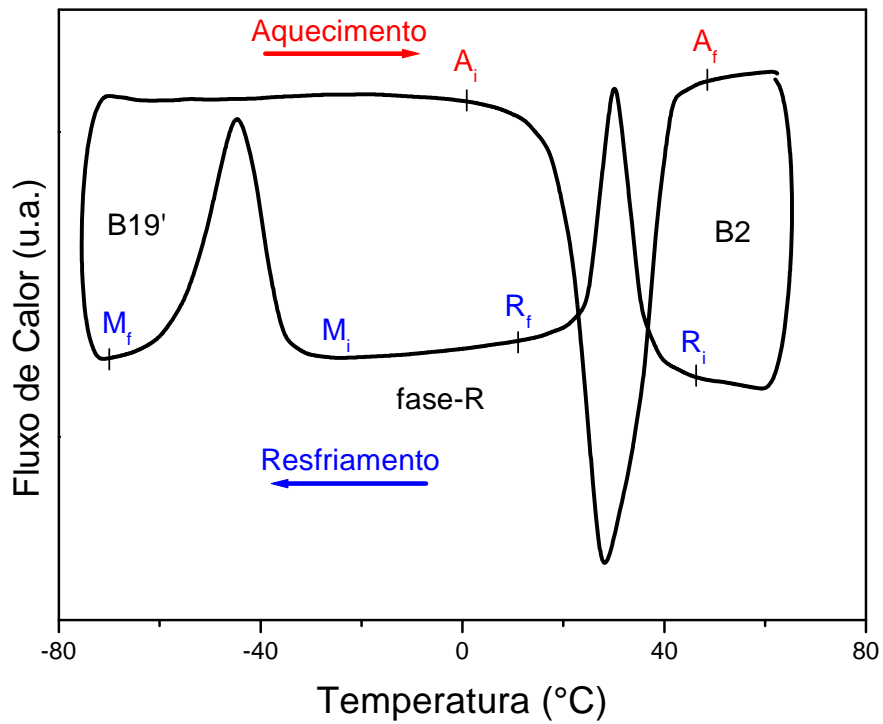


Figura 5.1 – Curva de DSC de uma amostra não deformada. Ciclo de 65 → -75°C→65°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 5°C/min.

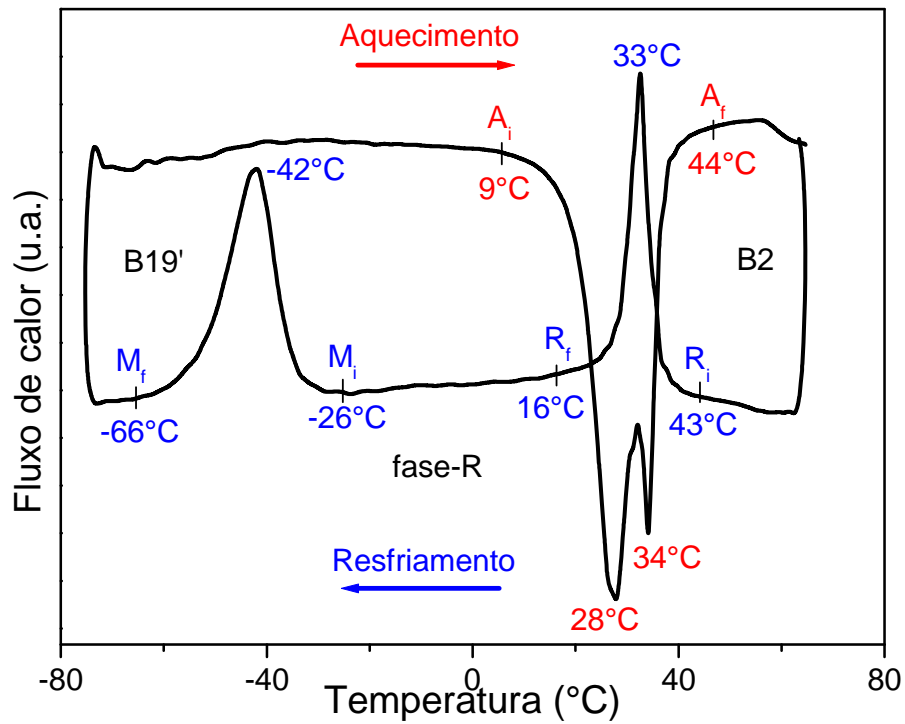


Figura 5.2 – Curva de DSC de uma amostra não deformada. Ciclo de 65 → -75°C→65°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 2°C/min.

Estando a amostra em 65°C, ou seja, totalmente austenítica, durante o resfriamento houve início da formação da fase-R em 43°C (R_i), com um pico em 33°C (R_p), e o fim da transformação ocorrendo em 16°C, temperatura a partir da qual a amostra se apresentava com fase-R em sua totalidade.

Prosseguindo o ciclo de resfriamento, em -26°C (M_i) a fase-R então presente na amostra começa a se transformar em martensita B19', apresentando um pico em -42°C (M_p), e em -66°C a transformação R→B19' está completa. A partir de então, com a amostra apresentando B19' em sua totalidade, prosseguiu-se com o resfriamento até -75°C e, em seguida, foi iniciado o ciclo de aquecimento. O início da transformação reversa só se deu a 9°C (A_i), evidenciando a histerese de temperatura, ou seja, a diferença entre A_i e M_i . Foram observados dois picos na transformação reversa; um a 28°C, atribuído à transformação B19'→R, e outro a 34°C decorrente da transformação R→B2. Porém, não é possível distinguir com exatidão o fim da primeira transformação e o início da segunda, uma vez que as temperaturas são muito próximas e os picos se sobrepõem.

No intuito de observar separadamente as temperaturas de transformação da fase-R, foi feito um ensaio de DSC partindo de 65°C e resfriando até 0°C seguido de aquecimento até 75°C. A formação da fase-R se inicia a 43°C durante o resfriamento, se completado em 16°C. A reversão se inicia a 24°C, sendo completada em 44°C, temperatura acima da qual a amostra apresenta apenas a fase austenítica. A figura 5.3 apresenta a curva de DSC para uma amostra CR no ciclo térmico onde ocorre a fase-R.

O início da reversão da fase-R se dá a uma temperatura superior ao início da reversão de B19', como pode ser observado comparando as figuras 5.2 e 5.3. Porém, a histerese entre a temperatura final de reversão de R para B2 e o início da transformação de B2 para R é bem menor que a histerese entre a temperatura de início da formação de B19' e a temperatura de início de sua reversão.

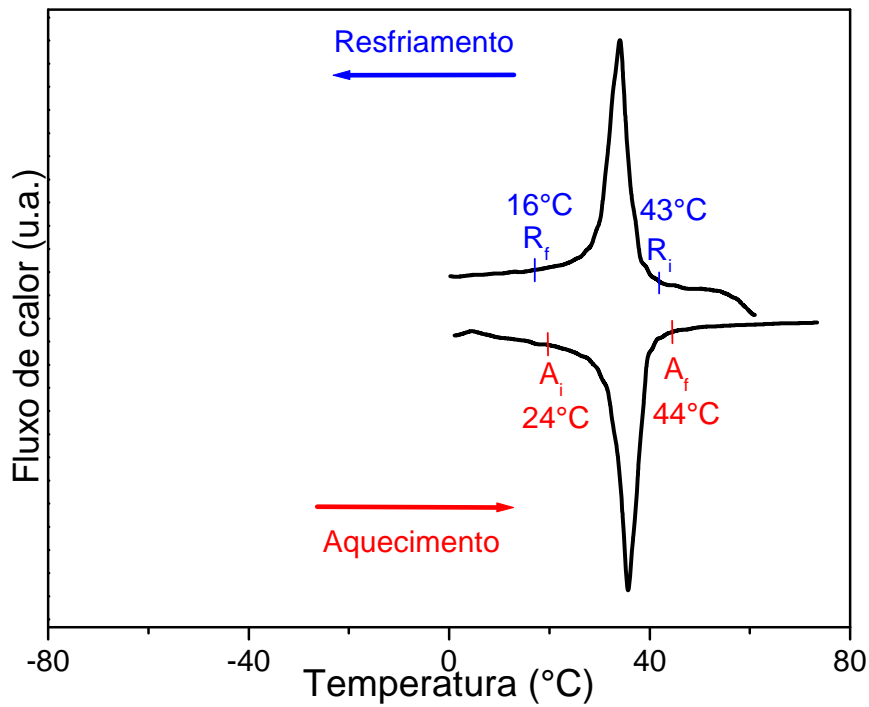


Figura 5.3 – Curva de DSC de uma amostra CR. Ciclo de 65 → 0°C→75°C; taxa de aquecimento/ resfriamento de 2°C/min.

A fim de verificar os resultados do DSC, também foram realizados ensaios de resistividade elétrica em amostras CR. Os resultados obtidos mostraram conformidade, salvo pequenas variações de temperaturas decorrentes de erros de medição.

As figuras 5.4 e 5.5 trazem em um mesmo gráfico as curvas obtidas nos ensaios de DSC e de resistividade para amostras não-tratadas, durante o ciclo de resfriamento e aquecimento, respectivamente. As variações de temperatura observadas foram consideradas aceitáveis e já foram reportadas em outros estudos ^[71].

Para o ciclo de aquecimento (figura 5.5), as temperaturas A_i e A_f são 9°C e 44°C na curva de DSC, e 11°C e 48°C na curva de resistividade, respectivamente. Na curva de resistividade também é possível determinar a temperatura na qual a transformação B19'→R termina e R→B2 se inicia, que está localizada no pico da curva em 37°C. Na curva de DSC, o final da transformação B19'→R e o início da transformação R→B2 estão muito próximos e se sobrepõem, em aproximadamente 32°C.

A mesma conformidade de temperaturas pode ser observada para R_i, M_i e M_f no ciclo de resfriamento (figura 5.4). R_i é observada em 43°C na curva de DSC e em 47°C na de resistividade. M_i e M_f são definidas em -26°C e -66°C na curva de DSC e em -25°C e -67°C

na de resistividade, respectivamente. R_f foi determinada em 13°C na curva de DSC. Para curvas de resistividade, R_f tem sido determinada pelo ponto de inflexão da curva [3]. De acordo com este método, R_f seria 41°C, conforme apontado na figura 5.4. No entanto, este resultado não condiz com o resultado obtido através do DSC, que foi 13°C. Há uma inclinação negativa na curva de resistividade em função da temperatura para o ciclo de resfriamento entre 41 e -25°C. Outros autores [71, 72, 73, 74] apontam R_f em um ponto diferente desta inclinação, mas o critério empregado não é claro.

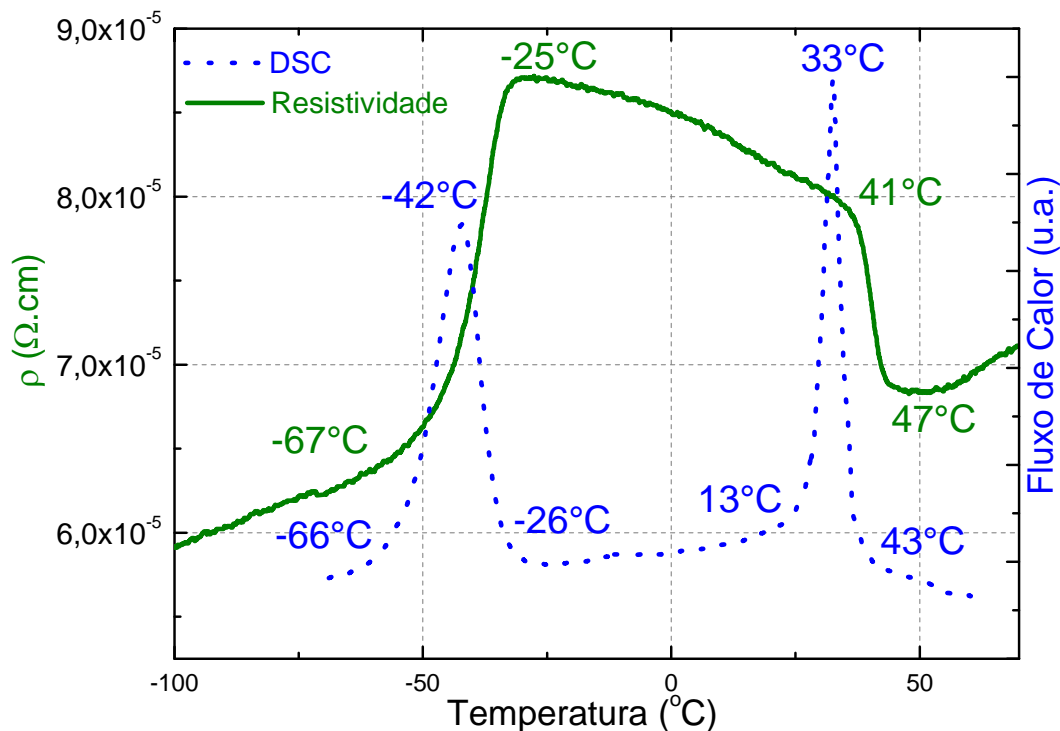


Figura 5.4 – Curvas de DSC e resistividade para o resfriamento de uma amostra CR.

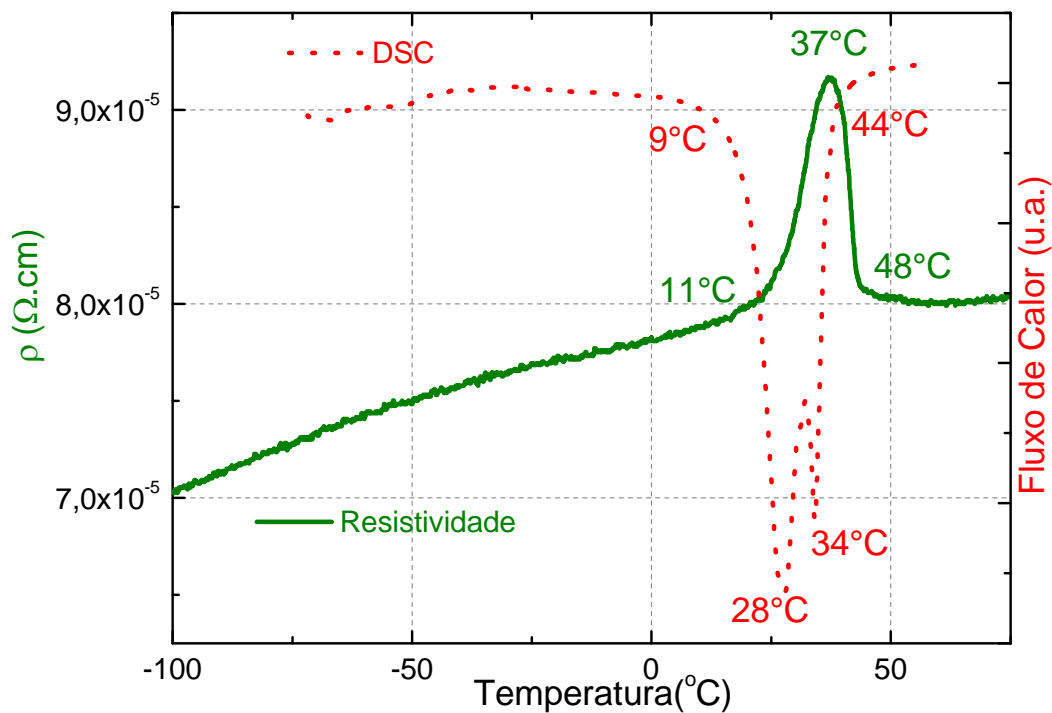


Figura 5.5 – Curvas de DSC e resistividade para o aquecimento de uma amostra CR.

As temperaturas medidas nos ensaios de DSC e resistividade estão marcadas nas curvas das figuras 5.4 e 5.5 e também estão relacionadas na tabela V.1.

Tabela V.1 - Temperaturas de transformação de fase na liga Ni-Ti CR, observadas por calorimetria e resistividade elétrica.

Temperatura (°C)	R _i	R _p	R _f	M _i	M _p	M _f	A _i	A _p	A _f
DSC	43	33	13	-26	-42	-66	9	28/34	44
Resistividade elétrica	47	-	41	-27	-	-67	11	37	48

As técnicas de DSC e resistividade elétrica são ferramentas eficazes para medir as temperaturas de transformação de fases. Entretanto a interpretação das curvas é diferente. Nas curvas de DSC, as transformações de fase se manifestam em forma de picos, e suas temperaturas iniciais e finais são medidas no início e fim da formação de cada pico. Já nas curvas de resistividade, as fases se apresentam em diferentes níveis de resistividade elétrica em função da temperatura; e suas temperaturas iniciais e finais são geralmente estabelecidas nas mudanças de inclinação.

Através da comparação dos resultados de DSC e resistividade elétrica foi possível, então, estabelecer as temperaturas de transformação de fase e os parâmetros de trabalho para os

testes, para que, sobretudo, não houvesse reversão indesejada das fases induzidas termicamente ou por deformação.

Ensaio de DRX à temperatura ambiente foram executados com o intuito de identificar as fases presentes em amostras CR.

Os ensaios foram feitos em uma amostra aquecida até 80°C e resfriada naturalmente e em uma amostra resfriada em nitrogênio líquido e aquecida naturalmente até a temperatura ambiente. As figuras 5.6 e 5.7 apresentam os picos de DRX para as amostras nestas duas condições. Cada ensaio teve duração aproximada de 16 horas. Foi feito um ajuste nos picos utilizando o programa Peak Fitting™ do Origin, através do qual se ajustam os picos traçando curvas Gaussianas paralelas a eles. Conforme esperado, tendo como base os ensaios de DSC e resistividade, o material apresentou predominantemente fase-R para a amostra previamente aquecida, e fase-R e B19' para a amostra resfriada em nitrogênio líquido. A análise dos picos de DRX foi feita utilizando como referência a tabela contida no Anexo I [12, 75].

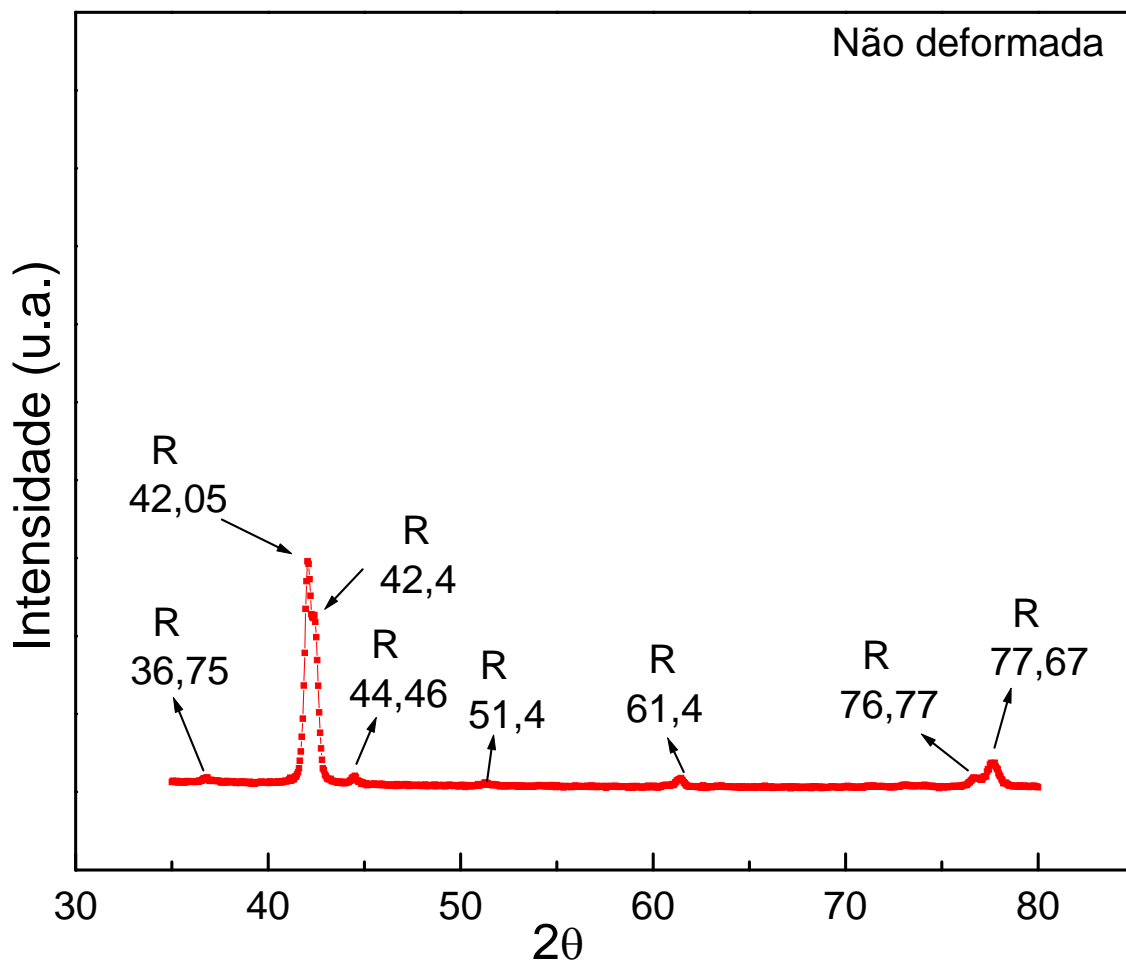


Figura 5.6 – Difratograma de raios-X padrão para uma amostra CR aquecida até 80°C e resfriada até a temperatura ambiente.

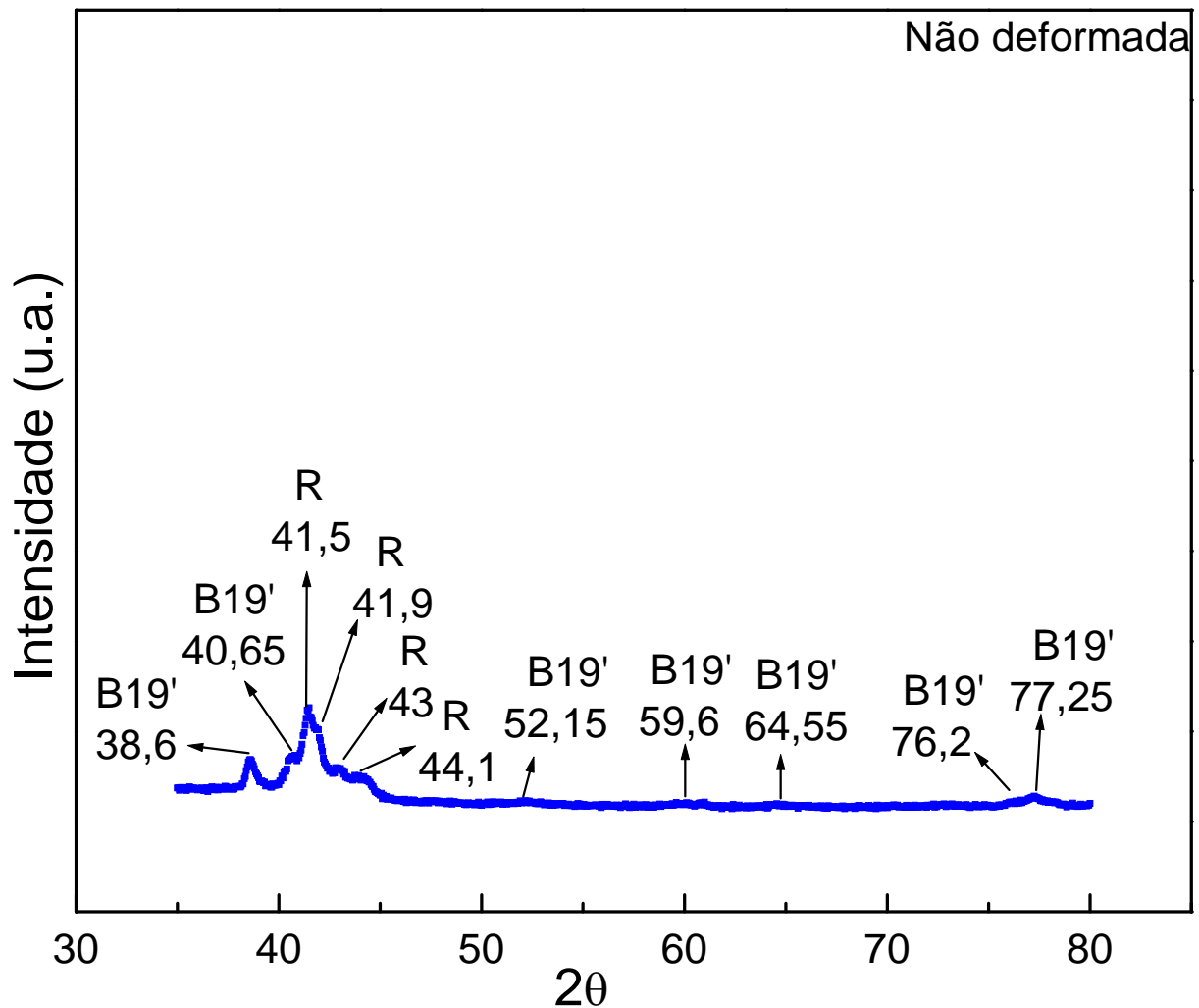


Figura 5.7 – Difratoograma de raios-X padrão para uma amostra CR resfriada em nitrogênio líquido e aquecida até a temperatura ambiente.

As microestruturas das amostras como recebidas contendo apenas fase-R assim como em conjunto com B19' também foram observadas através de microscopias ótica e de força atômica.

A figura 5.8 apresenta imagens de microscopia ótica de uma amostra CR, previamente aquecida, lixada, polida e não atacada. Nesta imagem é possível observar diferentes formas de precipitados dispersos na matriz: poligonais, alongados e arredondados. Segundo a literatura, os precipitados alongados são partículas de Ni_4Ti_3 e os poligonais são óxidos ^[46]. Os precipitados alongados são observados na seção longitudinal e os arredondados na seção transversal. A figura 5.8(a) apresenta o corte transversal do fio com um aumento de 50x, onde se podem observar precipitados de forma arredondada. A figura 5.8(b) evidencia alguns precipitados poligonais, os quais foram observados tanto na seção transversal quanto na

longitudinal. Na figura 5.8(c) é possível observar dois tipos de precipitados, um poligonal e outro alongado. A figura 5.8(d) apresenta a imagem de alguns precipitados obtida por microscopia de força atômica.

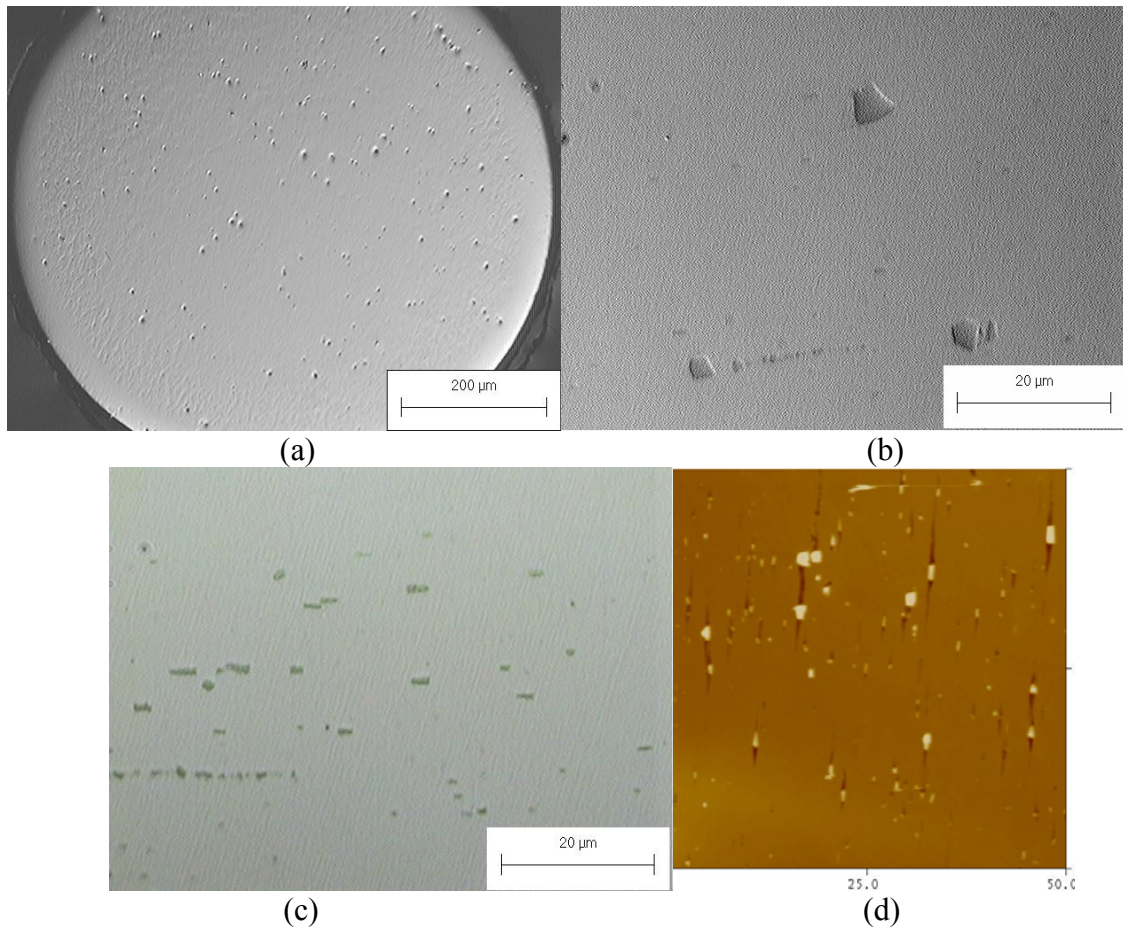


Figura 5.8 – Imagens de uma amostra CR, previamente aquecida a 80°C, lixada, polida e sem ataque. Microscopia ótica: (a) Seção transversal; (b) e (c) seção longitudinal. (d) Microscopia de força atômica.

A figura 5.9 mostra um precipitado poligonal observado por microscopia de força atômica.

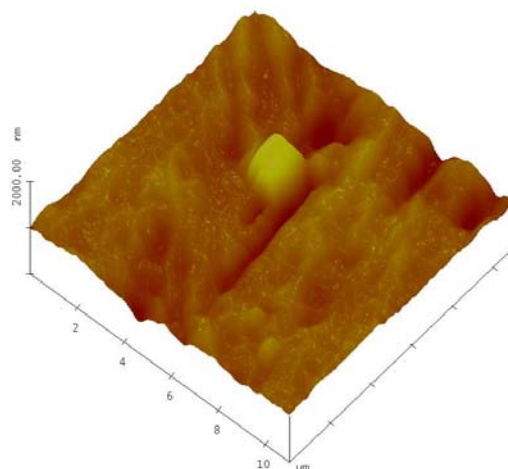


Figura 5.9 – Precipitado poligonal observado por microscopia de força atômica.

Foi constatado que o modo de preparo das amostras (lixamento e polimento) influencia na microestrutura do material, ou seja, induz B19' por deformação. Ao realizar o ataque químico em uma amostra CR, que pela condição e o tratamento deveria conter apenas fase-R, foram observadas placas de B19' induzidas na preparação da amostra. Este fato é recorrente e já foi estudado [76]. Desta forma, a avaliação da morfologia da fase martensítica induzida por deformação se tornou incerta ao se utilizar o polimento mecânico. Para este tipo de análise, é necessário fazer um tipo de polimento que não aja mecanicamente sobre a amostra.

A figura 5.10 apresenta imagens de microscopia ótica de uma amostra CR, previamente aquecida, lixada, polida e atacada, (5.10a) e (5.10b). Nestas imagens é possível observar algumas placas de martensita B19' que foram induzidas mecanicamente pelo polimento.

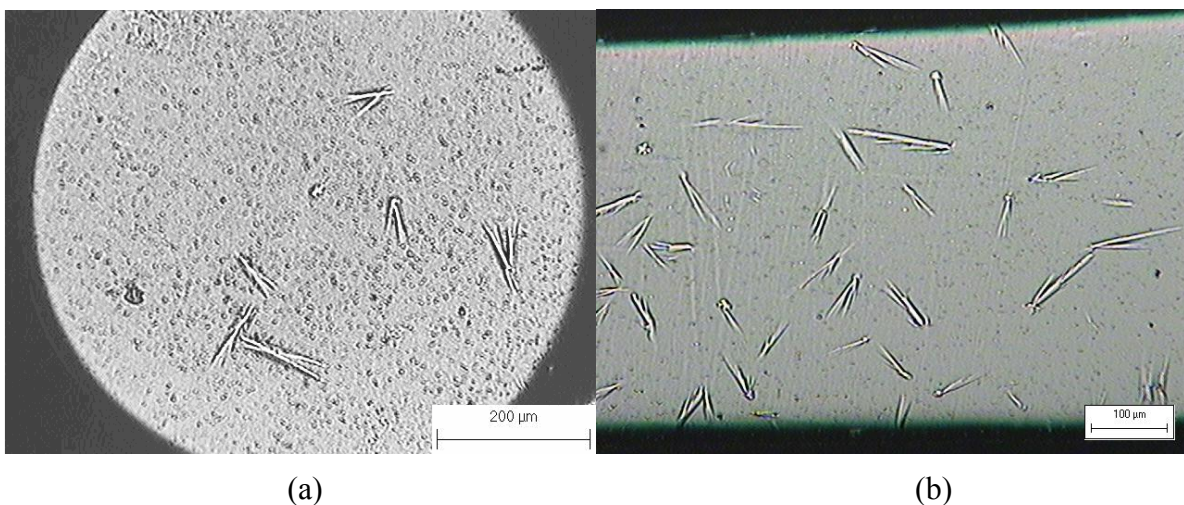


Figura 5.10 – Microscopia ótica de uma amostra não deformada, previamente aquecida a 80°C, lixada e polida. Ataque: HF, CH₃COOH e HNO₃ na proporção de 1:5:5: (a) Seção transversal; (b) Seção longitudinal.

O resfriamento em nitrogênio líquido estimula a formação de martensita B19', que coexiste com a fase-R à temperatura ambiente. A figura 5.11 apresenta imagens de microscopia ótica de uma amostra CR, previamente resfriada em nitrogênio líquido, lixada, polida e atacada (5.11a) e (5.11b). Nestas imagens é possível observar uma grande quantidade de placas de B19'. Acredita-se que parte delas tenha sido induzida durante polimento. Na figura 5.11(b) alguns precipitados poligonais também são visíveis.

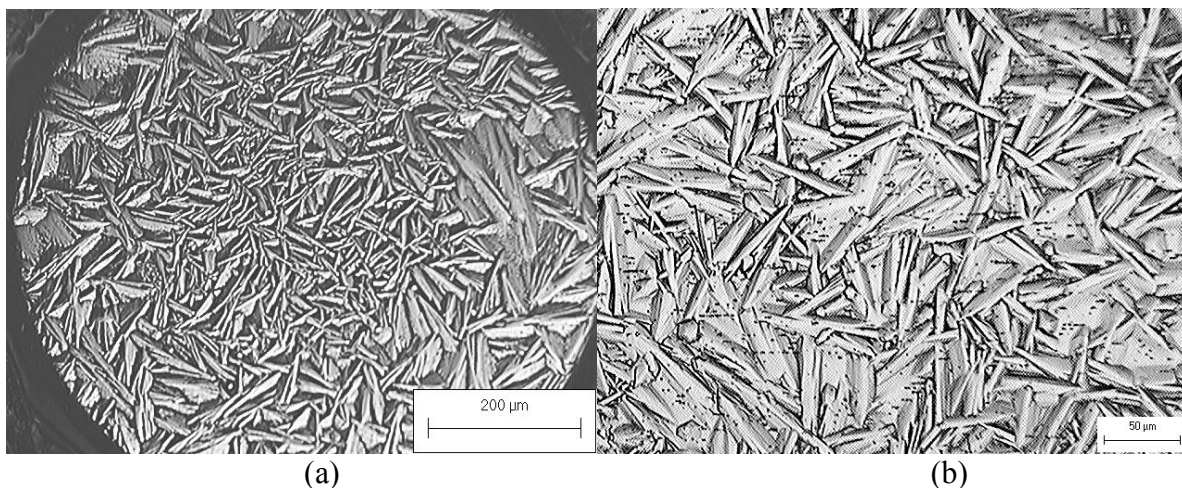


Figura 5.11 – Microscopia ótica de uma amostra não deformada, previamente resfriada em nitrogênio líquido, lixada e polida. Ataque: HF, CH₃COOH e HNO₃ na proporção de 1:5:5: (a) Seção transversal; (b) Seção longitudinal.

As imagens obtidas através de AFM permitiram observar em detalhe as placas de B19' e os precipitados existentes na matriz. A figura 5.12 apresenta imagens obtidas através do AFM de uma amostra CR contendo fase-R e B19' lixada, polida e atacada. A figura 5.12 apresenta uma visão ampliada das placas de B19' induzidas pelo resfriamento do material. Nesta figura é possível observar as placas na seção transversal de uma amostra (a) e na seção longitudinal (b).

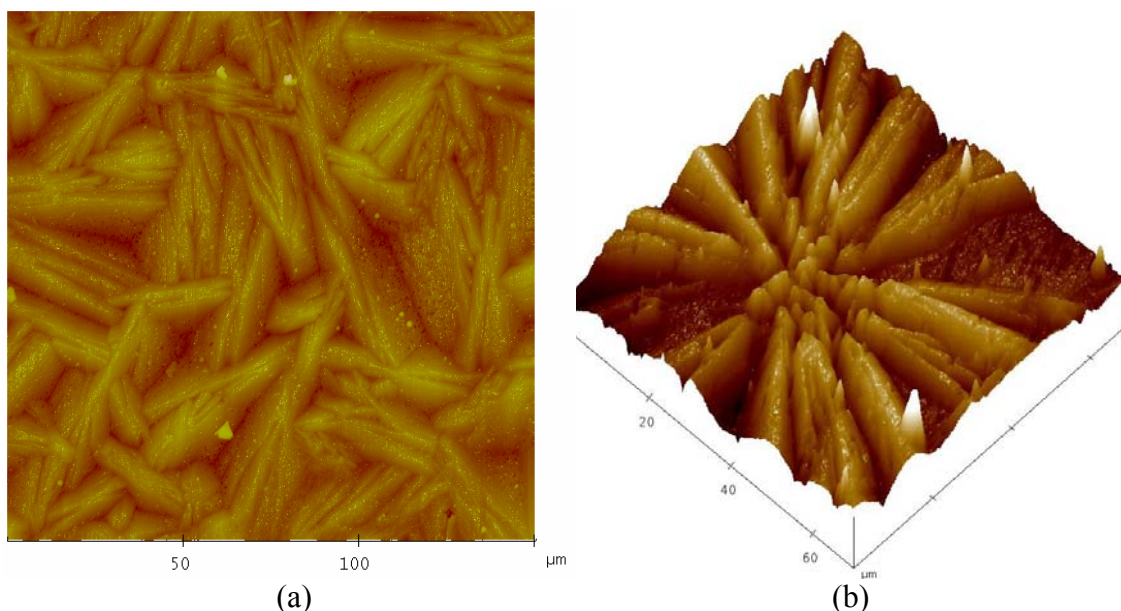


Figura 5.12 – Imagens de AFM de amostras CR, previamente resfriada, contendo B19' e fase-R. (a) seção transversal. (b): seção longitudinal.

A figura 5.13 apresenta imagens da liga após tratamento térmico a 900°C por 30 minutos, seguido de têmpera em água, obtidas por microscopia ótica (5.13a e 5.13b). A análise

metalográfica da liga tratada termicamente mostrou que os precipitados observados na liga CR se tornaram mais escassos e menores. Observou-se também a ocorrência de precipitados alongados com orientações diferentes.

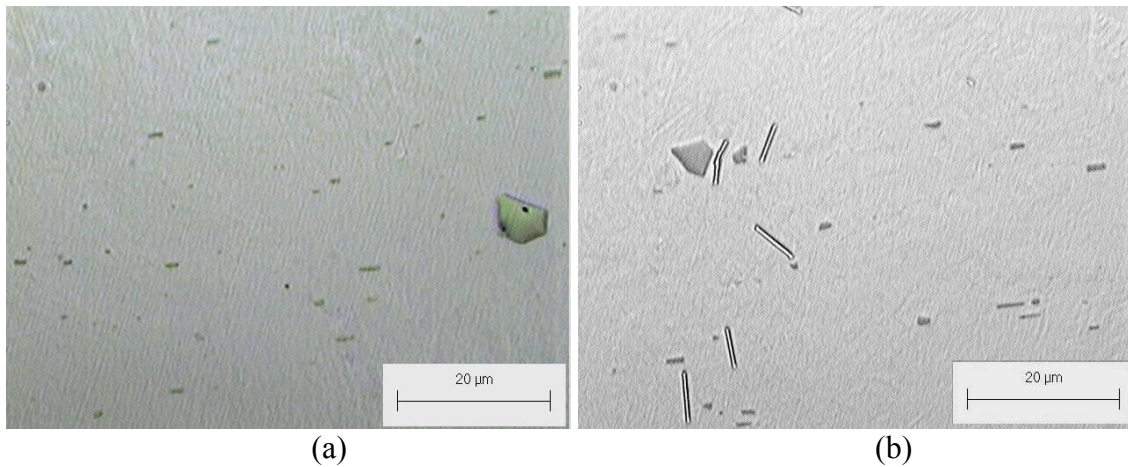


Figura 5.13 – Imagens de microscopia ótica de uma amostra após tratamento térmico a 900°C por 30 minutos, seguido de têmpera em água, lixada, polida e sem ataque.

Com ataque químico e sem resfriamento, foi possível observar placas de martensita B19' em toda a superfície da amostra, o que levou a crer que, após o tratamento térmico, B19' se tornou estável à temperatura ambiente. As placas observadas na amostra tratada termicamente diferem das observadas na amostra CR por serem menores e por apresentarem ramificações. A figura 5.14 apresenta imagens das placas de B19' de uma amostra tratada termicamente. Na figura 5.14(a) é possível observar a microscopia ótica, e na figura 5.14(b), a imagem de força atômica.

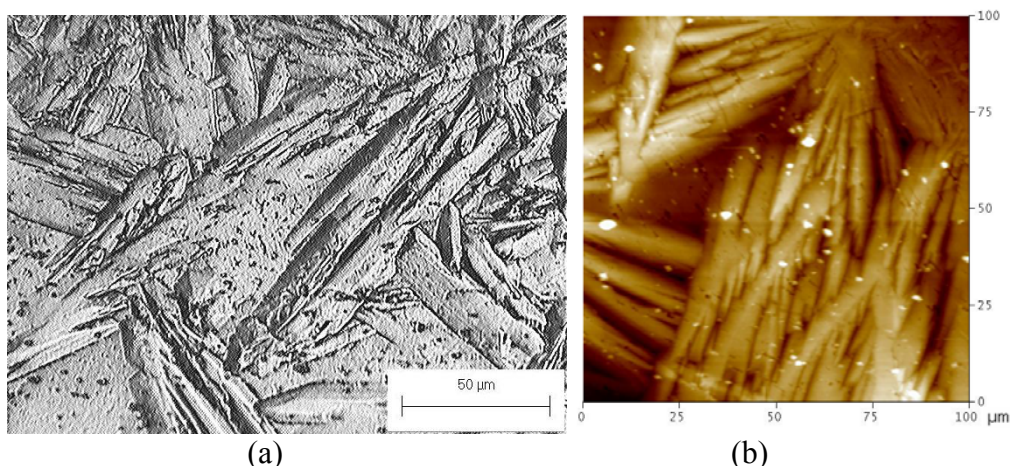


Figura 5.14 – Placas de martensita B19' observadas em uma liga tratada a 900°C por 30 minutos e temperada em água. (a) Microscopia ótica e (b) microscopia de força atômica.

Estes ensaios preliminares serviram para uma análise qualitativa do comportamento e da microestrutura do material na condição CR, e para nortear o andamento da pesquisa.

5.2. Ensaios de Tração

Foram feitos ensaios de tração à temperatura ambiente em amostras CR, após terem sido aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente e após terem sido resfriadas por imersão em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente. As mesmas condições de ensaio foram repetidas para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos.

O aquecimento prévio até 80°C fez com que todas as placas de martensita, induzidas termicamente ou por eventual deformação, fossem revertidas para B2 e, com o resfriamento até a temperatura ambiente, houvesse apenas fase-R na amostra. Assim, com a deformação por tração foi possível observar o comportamento da fase-R em resposta à tensão aplicada. A figura 5.15 apresenta a curva de tensão em função da deformação de uma amostra nesta condição.

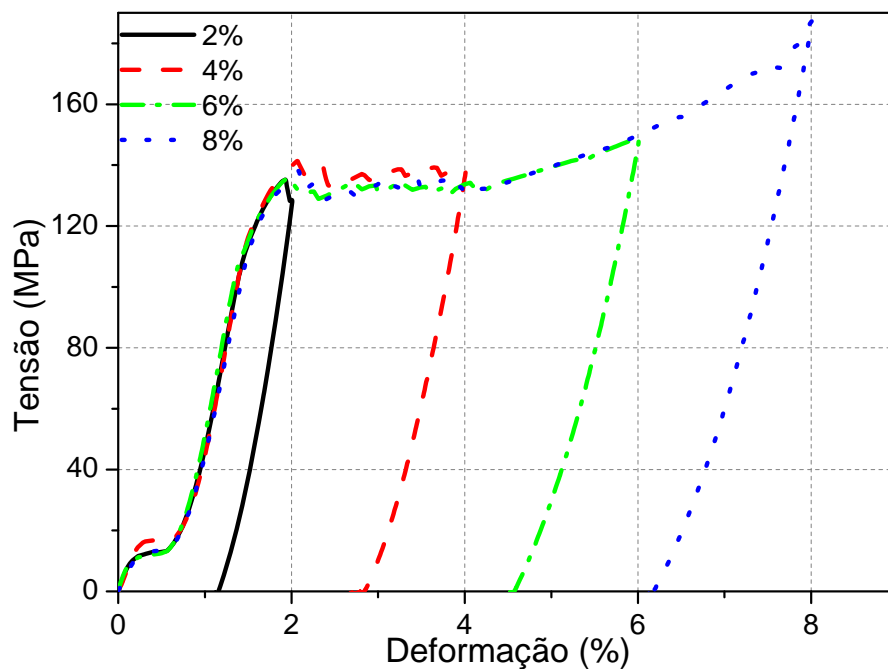


Figura 5.15 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo fase-R e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.

Dois platôs podem ser observados nas curvas da figura 5.15. O primeiro platô é formado com baixa tensão aplicada e ocorre devido ao rearranjo das variantes da fase-R ^[3, 77]. Uma vez que a estrutura inicial é fase-R e não B2, este platô não ocorre pela indução de fase-R e sim pela sua reorientação, a fim de acomodar a tensão rearranjando suas variantes ^[77].

O platô que ocorre nas curvas com deformações maiores que 2% é devido à indução da martensita B19' por deformação e é esperado nas ligas de Ni-Ti [3]. Ele origina uma deformação de aproximadamente 4% nas amostras. Para deformações maiores, a deformação plástica e a indução de B19' acontecem simultaneamente.

Resfriar o material em nitrogênio líquido faz com que haja uma transformação martensítica térmica completa e o aquecimento natural até a temperatura ambiente resulta em uma matriz composta de placas de martensita B19' e fase-R. As curvas de tração em função da deformação, para este caso, apresentam forma diferente daquelas obtidas para as amostras contendo unicamente fase-R, conforme pode ser observado na figura 5.16, que apresenta as curvas obtidas nos ensaios de tração das amostras previamente resfriadas em nitrogênio líquido. Apenas o platô da formação de martensita B19' foi observado, em 2% de deformação. Para deformações maiores a formação de B19' e a deformação plástica ocorrem simultaneamente.

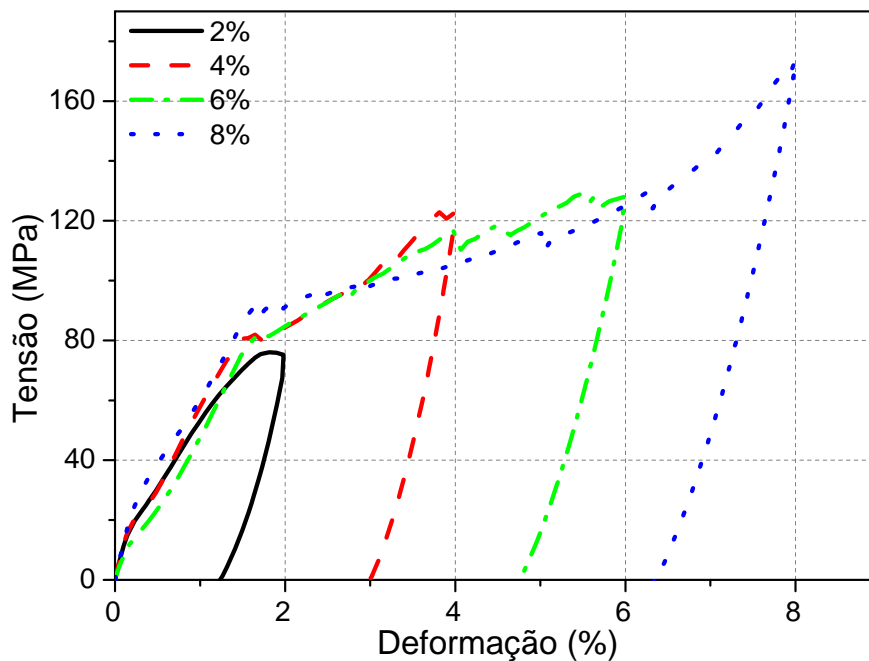


Figura 5.16 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo martensita B19' e fase-R e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.

Para as amostras contendo apenas fase-R foi necessária a aplicação de uma tensão maior para produzir a mesma deformação do que naquelas contendo martensita B19' e fase-R. Este comportamento era esperado, uma vez que a presença de B19' induzida pelo resfriamento, torna a liga mais macia se comparada àquela com fase-R em sua totalidade [3]. A diferença na tensão aplicada para as duas condições de amostras pode ser observada na figura 5.17, que apresenta as curvas agrupadas em função da deformação aplicada.

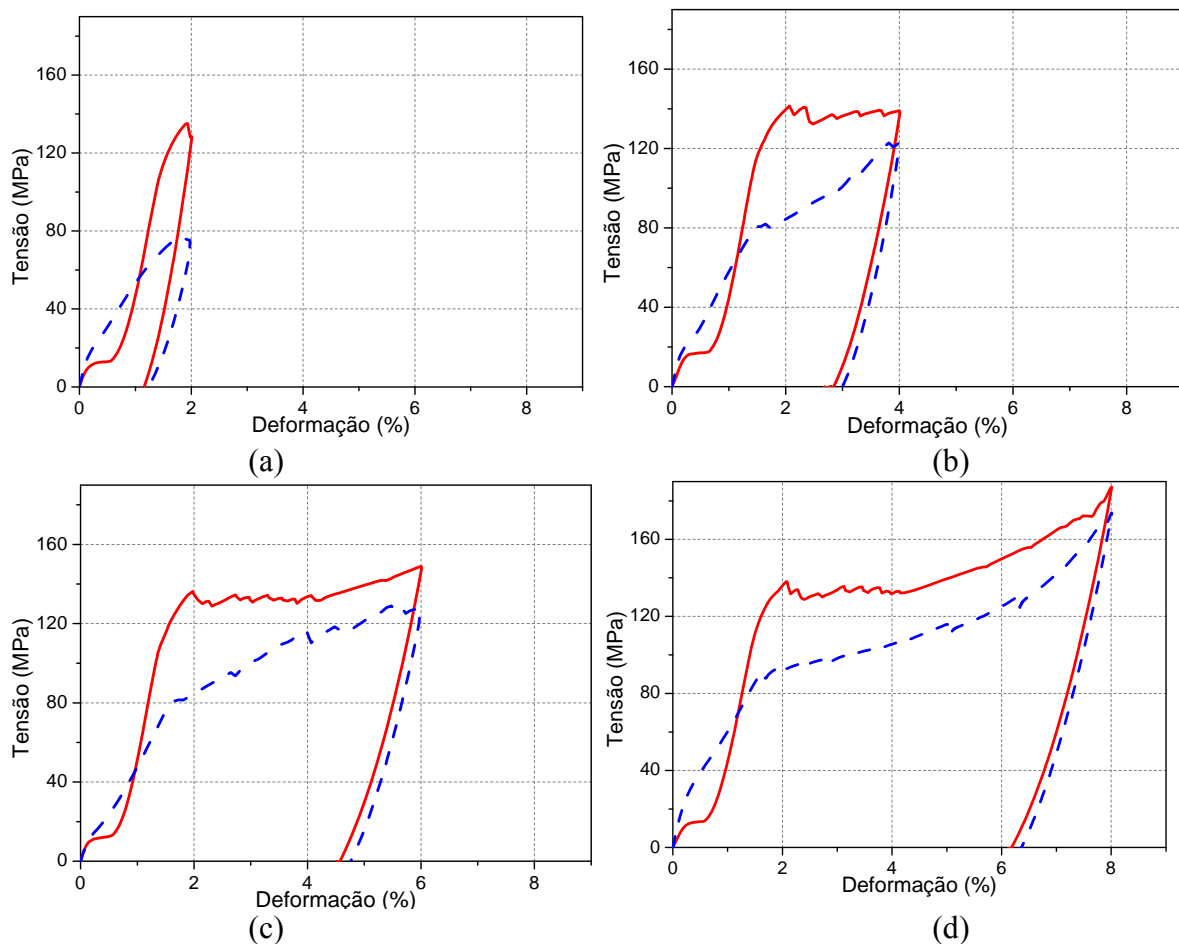


Figura 5.17 – Comparação das curvas de tensão em função da deformação para amostras CR contendo B19' e fase-R (azul), e apenas fase-R (vermelho), deformadas de: (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8%.

Após o tratamento de solubilização a 900°C por 30 minutos, houve alterações na composição química da liga e na composição e distribuição dos precipitados presentes na liga CR e assim, uma mudança nas curvas de tração, uma vez que a estrutura do material também foi alterada. Os ensaios de tração foram executados após o resfriamento e o aquecimento prévio das amostras. As figuras 5.18 e 5.19 apresentam as curvas de tração para as amostras solubilizadas, aquecidas e resfriadas, respectivamente.

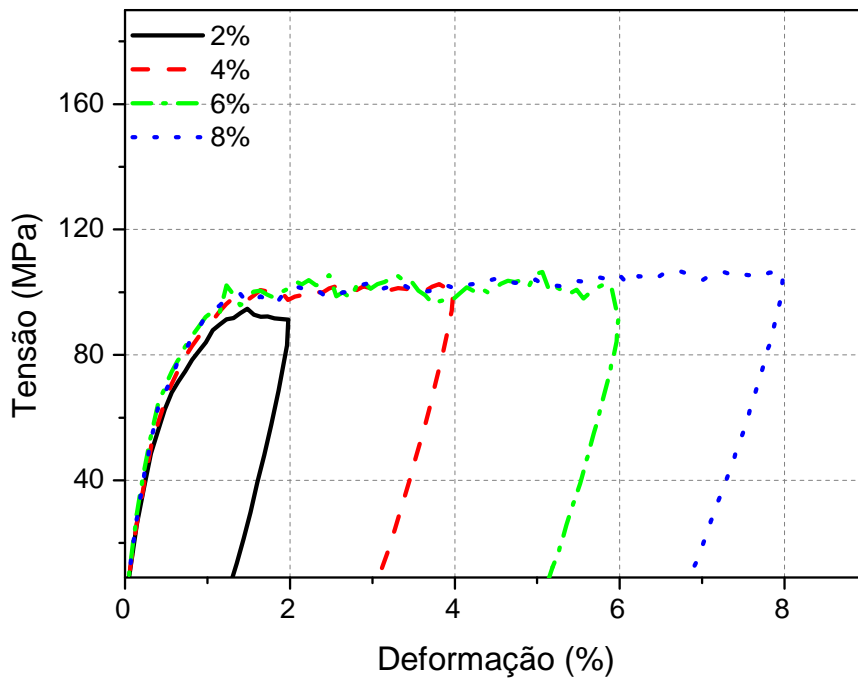


Figura 5.18 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, aquecidas até 80°C e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.

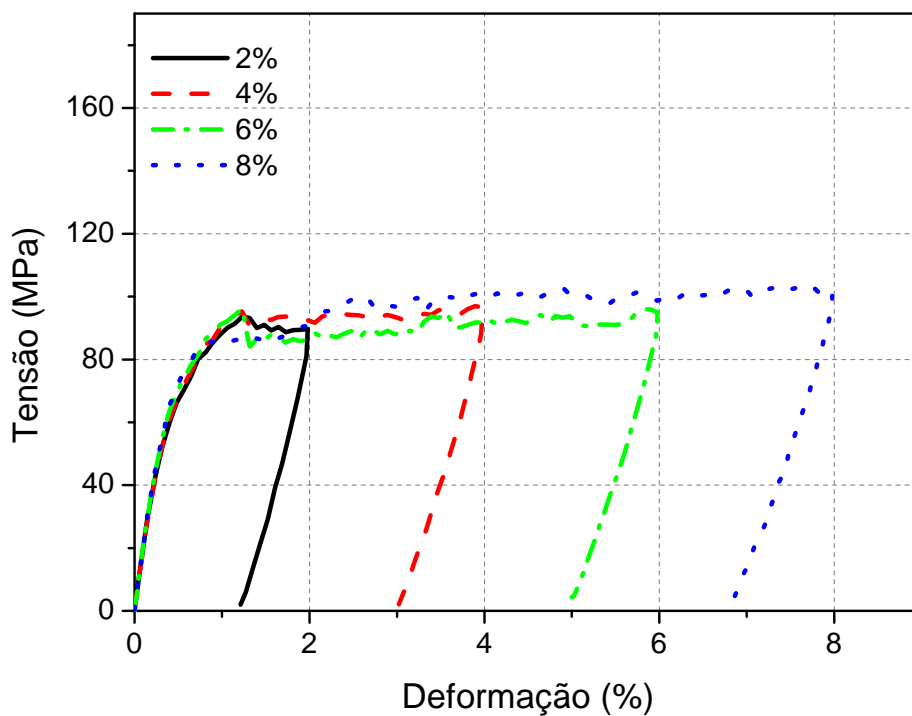


Figura 5.19 – Curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, resfriadas em nitrogênio líquido e deformadas de 2, 4, 6 e 8%.

É possível observar que não houve alteração nas curvas de tração se aquecendo ou resfriando previamente as amostras. O mesmo patamar de deformação foi mantido para ambos os casos, e a mesma tensão foi necessária para produzir determinada deformação para as duas condições iniciais de ensaio. Isto levou à conclusão que após o tratamento de solubilização, à

temperatura ambiente, indiferente de aquecer ou resfriar previamente o material, a sua estrutura será praticamente a mesma. Contudo, para fazer tal afirmação, foi necessário analisar os resultados de DSC.

A figura 5.20 apresenta as curvas para cada condição inicial de ensaio, agrupadas de acordo com a deformação, mostrando que praticamente o mesmo patamar de tensão foi mantido para ambas as condições iniciais do material, sendo as tensões aplicadas ligeiramente mais elevadas nas amostras previamente aquecidas.

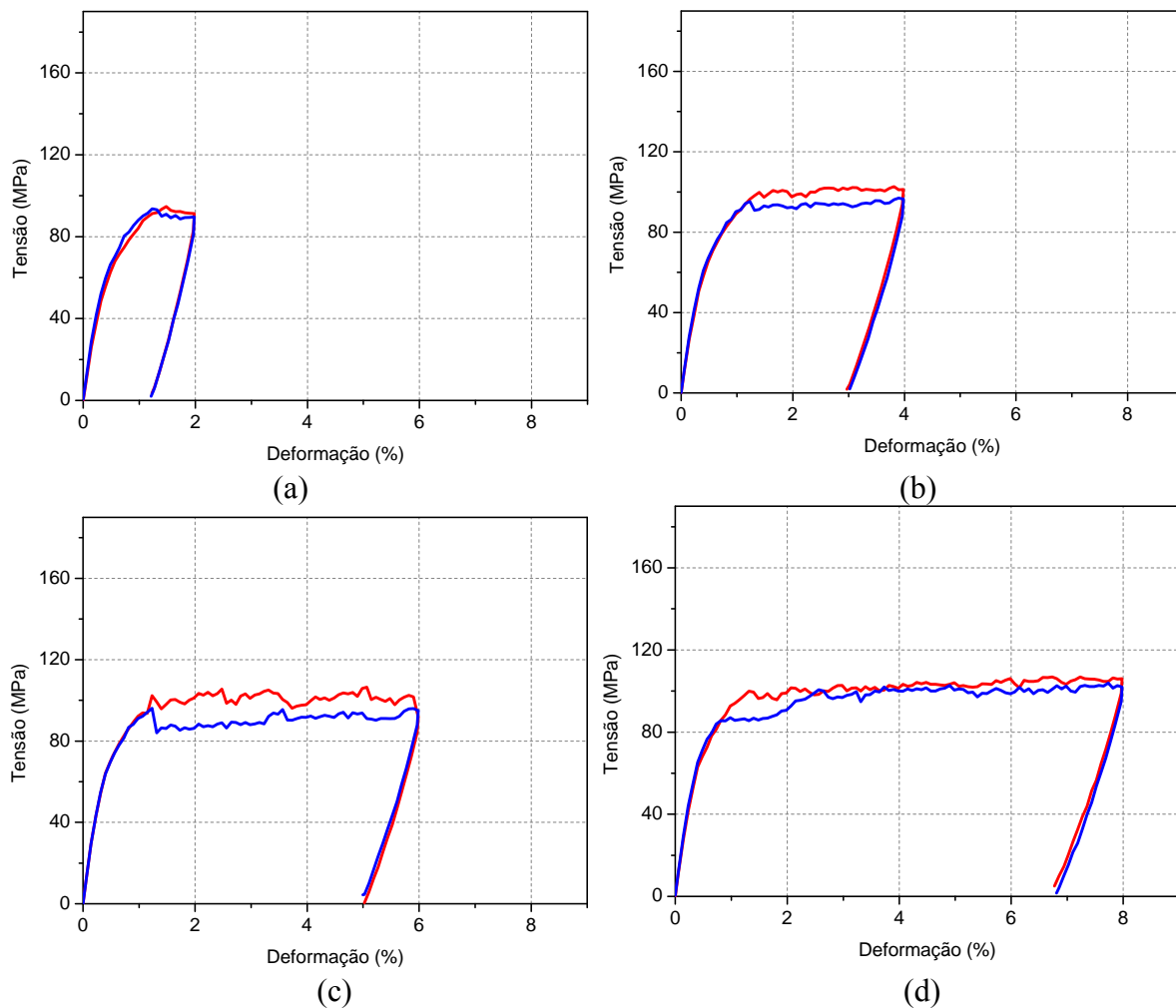


Figura 5.20 – Comparação das curvas de tensão em função da deformação para amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, previamente aquecidas até 80°C (vermelho), e resfriadas em nitrogênio líquido (azul), deformadas de: (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8%.

Através dos ensaios de tração também foi possível observar que as amostras sofreram recuperação elástica e pseudoelástica após o descarregamento dos ensaios de tração para as amostras em todas as condições estudadas, o que pode ser observado nas figuras 5.15, 5.16, 5.18 e 5.19. Esta recuperação foi diferente para cada caso de tratamento prévio e quantidade

de deformação. As amostras previamente resfriadas apresentaram recuperação de deformação aproximadamente 4% menores que das amostras previamente aquecidas, comprovando que a presença de martensita B19' nas amostras reduz o percentual de recuperação pseudo-elástica, conforme já foi reportado anteriormente [3, 9, 77, 78]. As amostras solubilizadas apresentaram comportamento diferente uma vez que a recuperação da deformação diminui mais bruscamente à medida que se aumenta a deformação, quando comparada aos outros dois casos.

A tabela V.2 apresenta o percentual de recuperação (elástica+pseudo-elástica) que os corpos de prova tiveram após o descarregamento dos ensaios de tração em função do tratamento aplicado. A figura 5.21 demonstra graficamente que para as três condições de amostras a recuperação diminui à medida que se aumenta a deformação. As amostras previamente resfriadas e as aquecidas apresentam uma tendência de comportamento semelhante, com exceção de que a quantidade de recuperação é um pouco maior nas amostras previamente aquecidas. As amostras solubilizadas apresentaram recuperação menor que as previamente aquecidas e maior que as previamente resfriadas para 2% de deformação, igual às resfriadas para 4% de deformação e menor que as resfriadas para 6 e 8% de deformação.

Tabela V.2 - Percentual de recuperação elástica + pseudo-elástica, após o descarregamento dos ensaios de tração. Amostras CR previamente aquecidas e resfriadas, e amostras solubilizadas; deformadas de 2, 4, 6, e 8%.

Condição Deformação (%)	Aquecida até 80°C	Resfriada até -196°C em nitrogênio líquido	Amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos
	Recuperação elástica+pseudoelástica (%)		
2	42	37	40
4	29	25	25
6	24	21	16
8	23	20	14

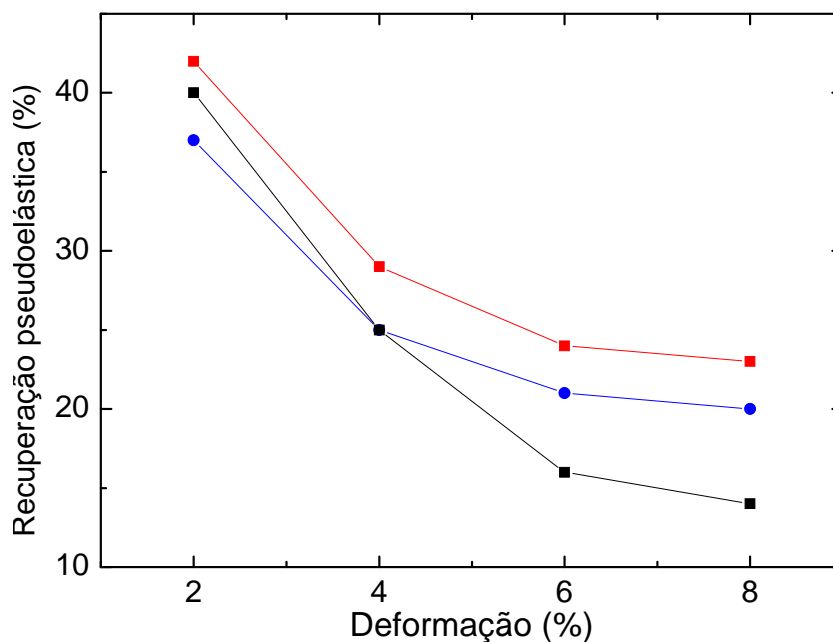


Figura 5.21 – Representação gráfica do percentual de recuperação elástica + pseudo-elástica, após o descarregamento dos ensaios de tração. Amostras CR previamente aquecidas (vermelho) e resfriadas (azul), e amostras solubilizadas (preto); deformadas de 2, 4, 6, e 8%.

Com o objetivo de avaliar a diferença entre a recuperação da forma pelo EMF nas três condições de amostra, foram feitos testes para cada condição em amostras deformadas de 8%.

O corpo de prova previamente resfriado em nitrogênio líquido manteve 6,39% de deformação final após o descarregamento, ou seja, teve recuperação elástica+pseudo-elástica de 1,61%. Para esta condição de tratamento foi utilizada uma amostra com 42,28mm, presumindo um comprimento inicial de 39,74mm. A amostra foi aquecida e reduziu seu comprimento a 40,25mm. Assim, foi possível medir ao percentual de recuperação da forma utilizando a Equação (3):

$$\%R_{EMF} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde ΔL é a variação de comprimento da amostra e L_0 é o comprimento antes do aquecimento da mesma.

O percentual de recuperação de forma por EMF para a amostra previamente resfriada em nitrogênio líquido e deformada de 8% foi então 5,11%, ou seja, dos 6,39% de deformação final, 1,28% foram mantidos.

Obedecendo ao mesmo procedimento, uma amostra previamente aquecida até 80°C e deformada de 8% foi testada. Neste caso, o corpo de prova havia mantido 6,19% de deformação após o descarregamento, sendo que os outros 1,18% recuperaram de modo elástico+pseudo-elástico. O comprimento da amostra deformada era de 41,37mm, sendo 38,96mm antes da deformação. Após o aquecimento houve uma redução do comprimento para 39,23mm. Assim, dos 6,19% de deformação final, 5,49% foram recuperados e 0,7% foram mantidos.

Finalmente foi repetido o procedimento, agora para uma amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos e deformada de 8% à temperatura ambiente. A amostra manteve 6,8% da deformação por tração e passou a medir 40,31mm, sendo que media 37,74mm antes da deformação. Após o aquecimento para recuperação da forma, a amostra passou a ter 38,81mm, o que significa que recuperou 3,9 % dos 6,8% de deformação obtidos no ensaio de tração.

A figura 5.22 faz uma comparação gráfica do comportamento de recuperação de forma pelo EMF para o material nas três condições citadas.

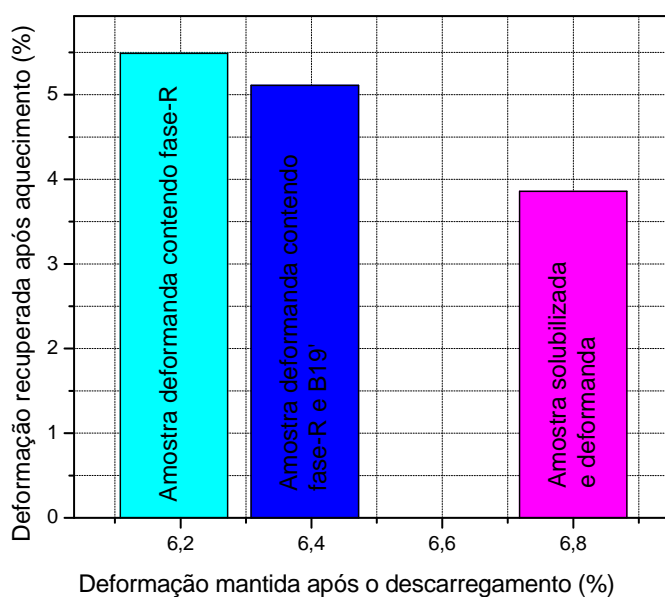
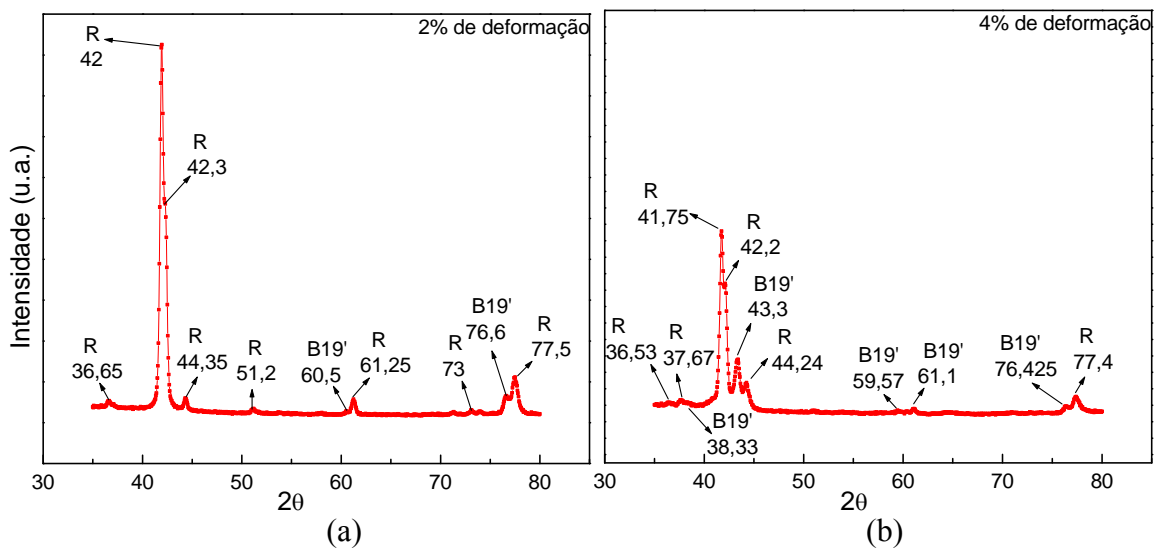


Figura 5.22 – Representação gráfica do percentual de recuperação por EMF para amostras deformadas de 8%: previamente aquecidas, previamente resfriadas e solubilizadas.

5.3. Ensaios de difração de raios-X

Através dos ensaios de difração de raios-X foi possível identificar as fases presente na liga CR deformada após aquecimento até 80°C e resfriamento até a temperatura ambiente, e após resfriamento em nitrogênio líquido e aquecimento até a temperatura ambiente. Desta forma também foi possível averiguar qual a influência da deformação na cristalografia do material.

A figura 5.23 apresenta os picos de raios-X para amostras deformadas após terem sido aquecidas até 80°C, e resfriadas até a temperatura ambiente. A liga previamente aquecida e sem deformação (figura 5.7) apresentou fase-R em sua totalidade. A amostra deformada de 2% apresentou predominantemente fase-R, com um pico bem intenso em 42°, também foi possível observar um pico de B19' em 76,6° induzido pela deformação. A deformação em 4% fez com que surgissem mais picos de B19' e que a intensidade dos picos de R diminuísse. Na amostra deformada de 6% observou-se que os picos de B19' aumentaram de intensidade, enquanto os picos de R diminuíram. Na amostra deformada de 8% foi possível observar a predominância de B19', enquanto que os picos remanescentes da fase-R diminuíram de intensidade.



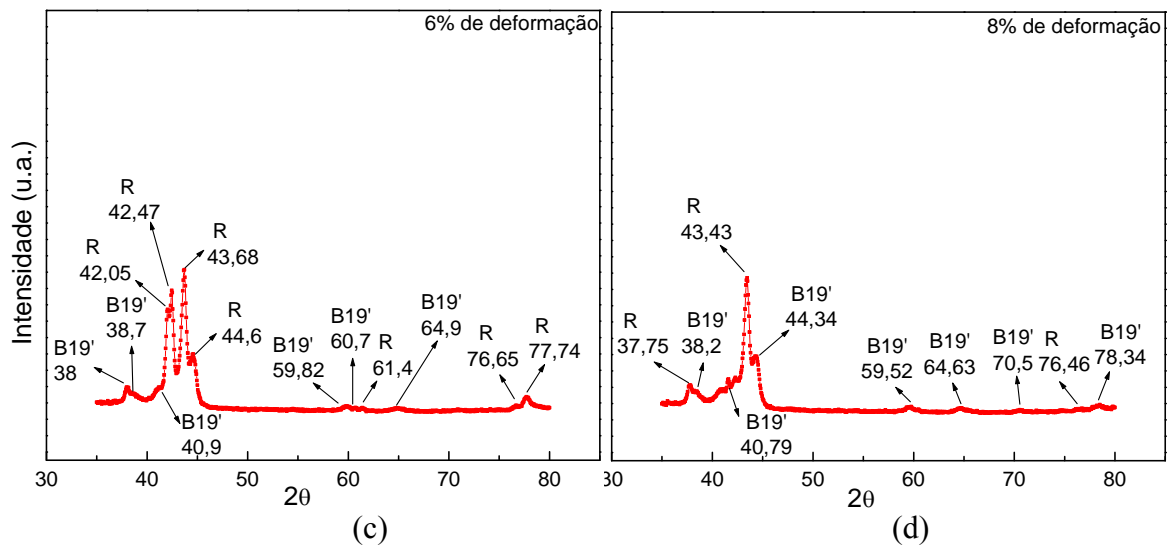


Figura 5.23 – Difratomogramas padrão de raios-X para amostras CR aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

Através da análise destes difratogramas foi possível observar que a martensita B19' é induzida proporcionalmente com a quantidade de deformação aplicada e que é transformada a partir da fase-R.

A figura 5.24 apresenta os ângulos de difração para amostras CR sem deformação e deformadas na fase-R em 2, 4, 6 e 8%. Observa-se a diminuição na intensidade dos picos de fase-R e a formação de picos de B19' à medida que se aumenta a deformação.

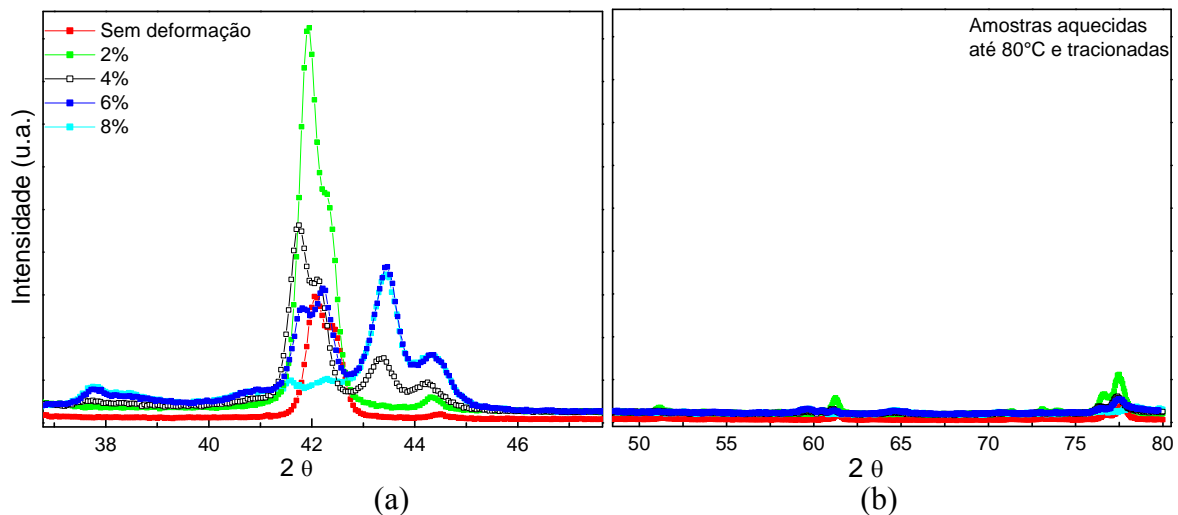


Figura 5.24 – Comparação dos difratogramas padrão de raios-X para amostras CR aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente, não deformada e deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A liga CR resfriada em nitrogênio líquido e não deformada, apresentou picos de fase-R e B19'. Porém, os picos de R observados foram mais intensos e em maior quantidade (figura 5.8). A figura 5.25 apresenta os picos de raios-X para a liga contendo B19' e R deformada de 2, 4, 6 e 8%. Da mesma forma como foi observado na liga deformada na fase-R (figura 5.24), na liga deformada contendo fase-R e B19', os picos de B19' aumentam em quantidade e intensidade com a deformação, enquanto os picos de R diminuem.

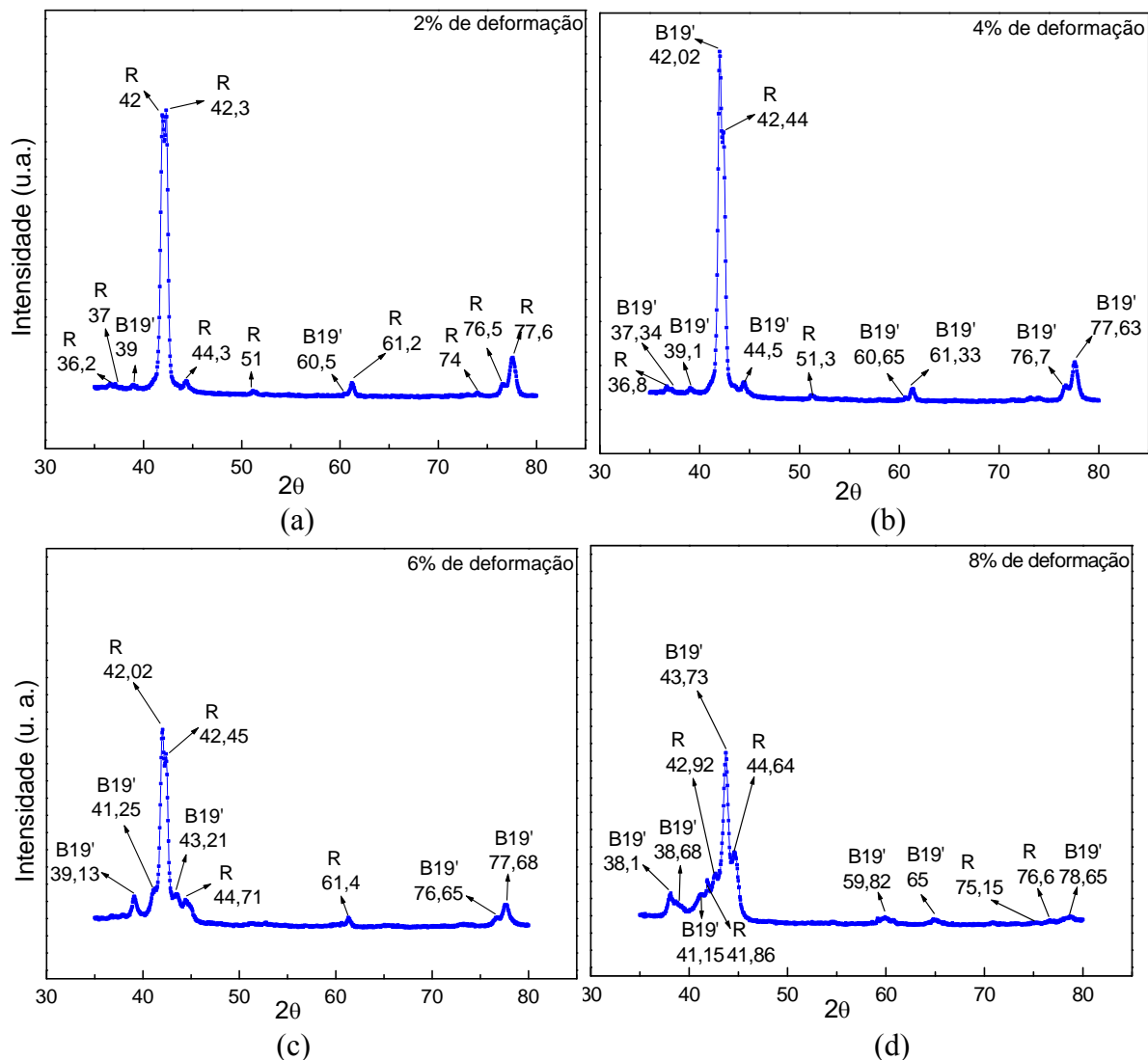


Figura 5.25 – Difratomogramas padrão de raios-X para amostras CR resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A figura 5.26 apresenta os ângulos de difração para amostras CR sem deformação e deformadas de 2, 4, 6 e 8%, inicialmente contendo B19' e fase-R. Nesta figura fica evidente a diminuição na intensidade dos picos de fase-R e a formação de picos de B19' à medida que se aumenta a deformação.

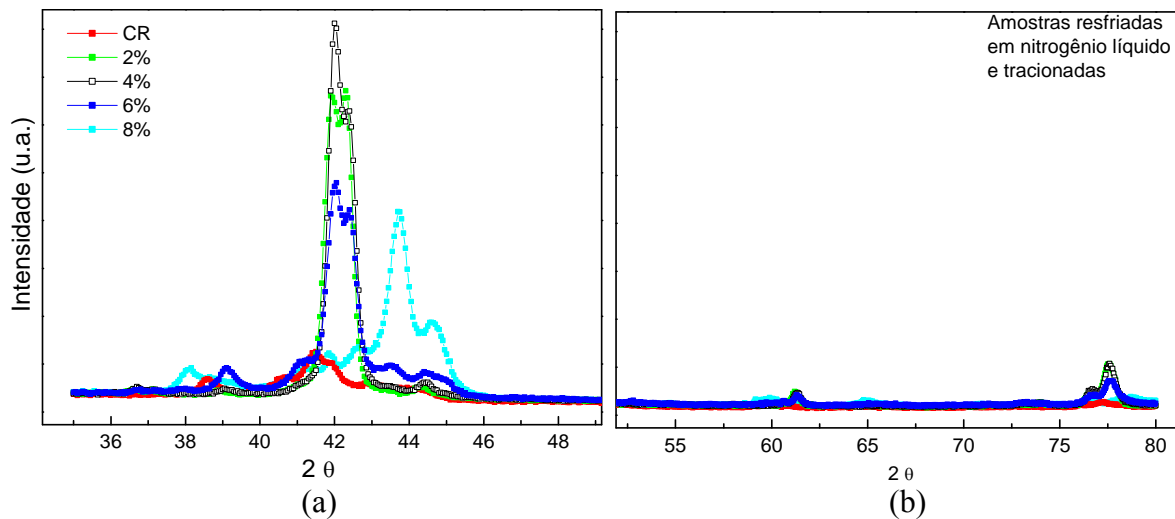


Figura 5.26 – Comparação dos difratogramas padrão de raios-X para amostras CR resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente, até a temperatura ambiente, não deformada e deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

5.4. Ensaio de DSC

Os ensaios de DSC serviram para avaliar as mudanças nas temperaturas de transformação de fase ocasionadas por cada tratamento termomecânico.

A figura 5.27 apresenta a curva de aquecimento de uma amostra aquecida até 80°C sem deformação e a figura 5.28 apresenta as curvas de DSC para amostras aquecidas até 80°C, resfriadas até a temperatura ambiente e deformadas de 2, 4, 6 e 8%. Essas amostras foram deformadas contendo apenas fase-R, e com a deformação houve a indução de B19'. As temperaturas A_i , A_f , e as temperaturas de pico de reversão da fase-R e de B19' estão marcadas nas curvas. É possível observar que com o aumento da deformação, A_i e A_f são deslocadas para temperaturas mais elevadas. O pico em 35°C está relacionado à fase-R. Para amostras deformadas de 4 e 6, um segundo pico ocorre em 43°C devido à transformação reversa de B19' induzida por deformação. Este pico de fluxo de calor de B19' tendeu a crescer até que se uniu ao pico de R, formando um pico maior e mais pontiagudo a 47°C.

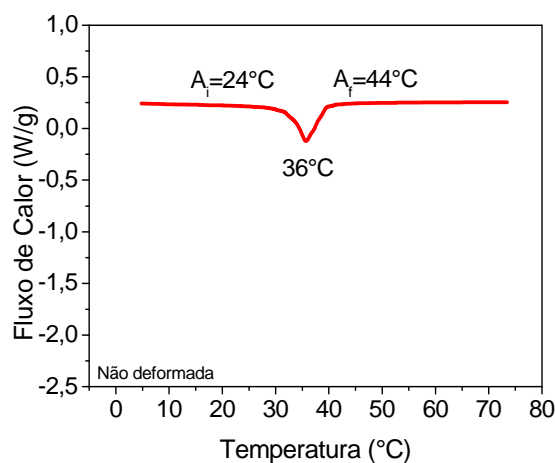


Figura 5.27 – Curva de DSC de uma amostra CR contendo fase-R, sem deformação.

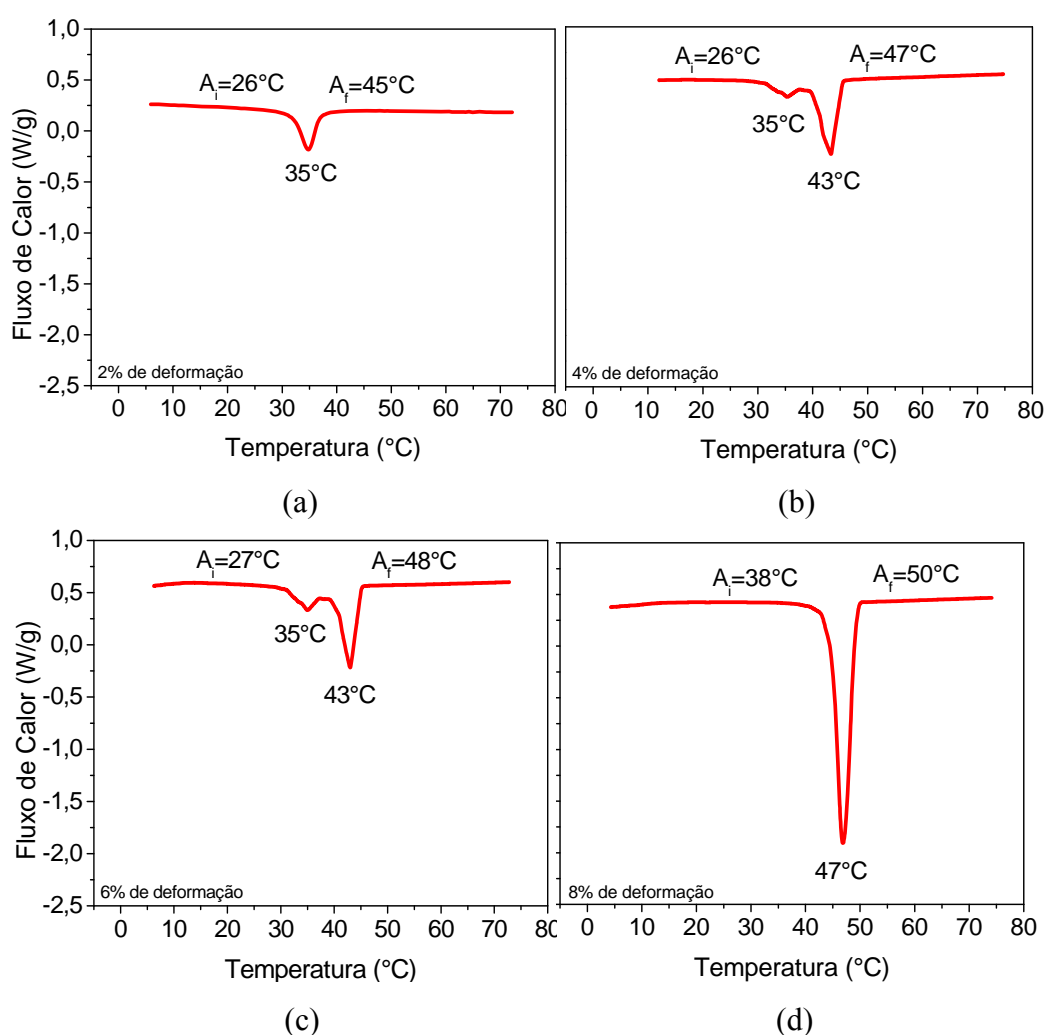


Figura 5.28 – Curvas de DSC de amostras CR contendo fase-R deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A deformação em amostras contendo fase-R causou mudanças na estrutura cristalográfica do material, o que influenciou diretamente as temperaturas de transformação reversa, da martensita para B2. Os picos de fluxo de calor de R e B19' tenderam a se unir nas curvas de

DSC e para identificar as fases presentes no material em tal condição, foi necessária a análise dos picos de DRX.

As temperaturas de transformação de fase para amostras resfriadas em nitrogênio líquido também foram medidas. A figura 5.29 apresenta a curva de aquecimento de uma amostra previamente resfriada sem deformação. O ciclo de aquecimento é observado a partir da temperatura M_f e não da temperatura ambiente como foi feito nas amostras deformadas. A figura 5.30 apresenta as curvas de DSC para amostras resfriadas em nitrogênio líquido, aquecidas até a temperatura ambiente e deformadas de 2, 4, 6 e 8%. Essas amostras foram deformadas contendo fase-R e B19', porém apenas na amostra não-deformada foi possível observar dois picos, um em 28°C, referente à reversão de B19', e outro em 34°C, referente à reversão de R. Os picos de B19' e R se tornam um sob deformação de 2%, e o pico resultante tende a crescer quando se aumenta a deformação aplicada, o que também foi observado nas amostras previamente aquecidas (Figura 5.28).

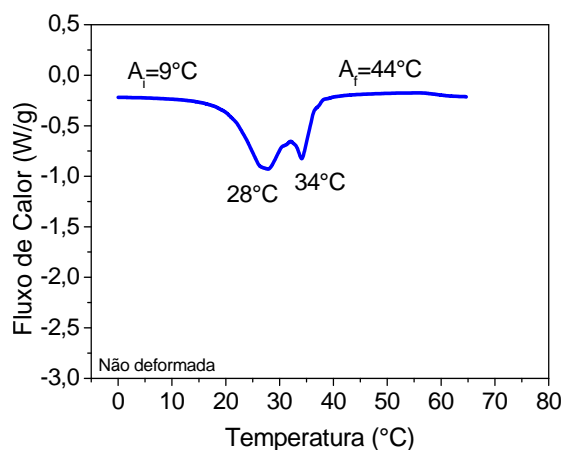
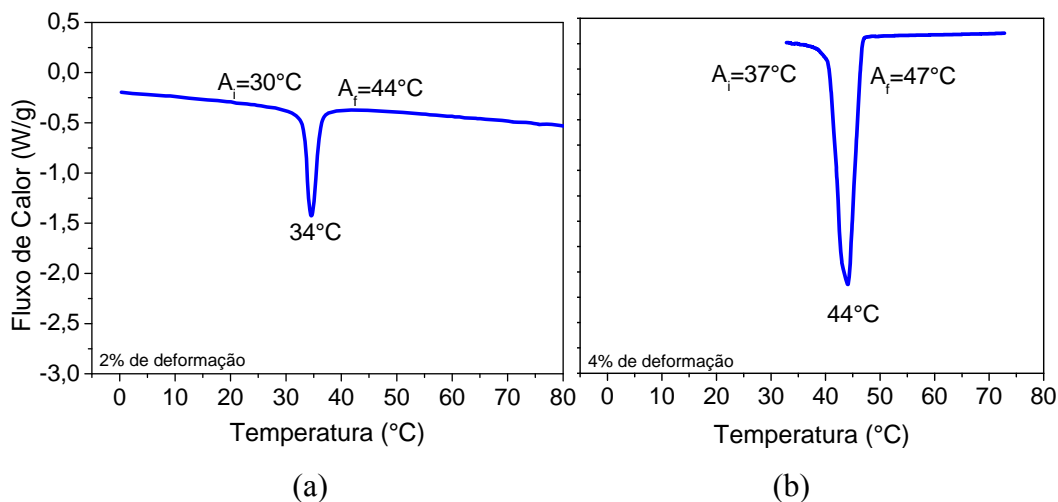


Figura 5.29 – Curva de DSC de uma amostra CR contendo fase-R e B19', sem deformação.



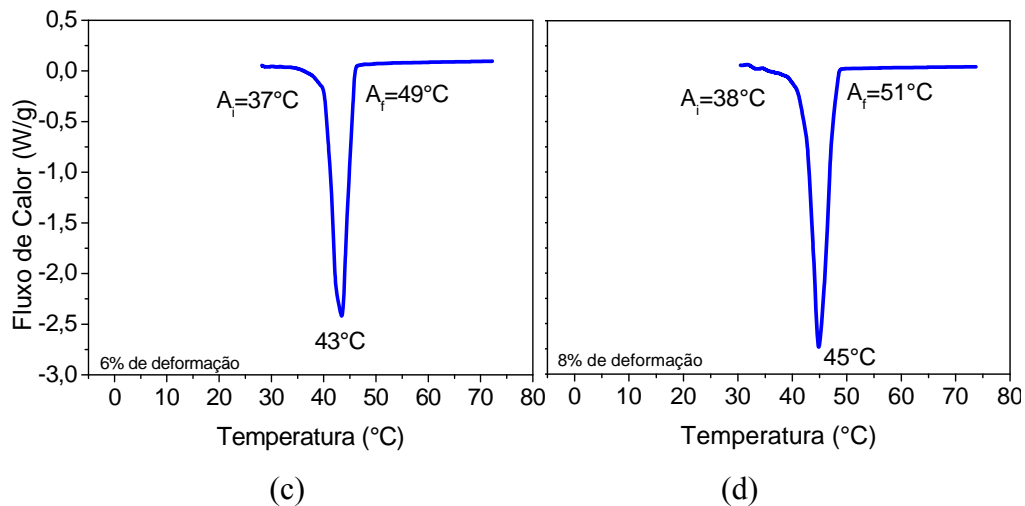


Figura 5.30 – Curvas de DSC de amostras CR contendo fase-R e B19' deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

Após o tratamento de solubilização a 900°C por 30 minutos também foram repetidos os procedimentos de aquecer e resfriar as amostras antes de tracioná-las. As curvas de tração não mostraram variações significativas para esses casos, conforme pode ser observado na figura 5.25, no entanto, as temperaturas de transformação reversa foram medidas no DSC tanto para as amostras aquecidas quanto para as resfriadas antes dos ensaios.

A figura 5.31 apresenta a curva de aquecimento no DSC de uma amostra não-deformada, solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, aquecida até 80°C e resfriada até a temperatura ambiente. A figura 5.32 apresenta as curvas para as amostras que passaram pelo mesmo tratamento, mas que sofreram deformação por tração. As temperaturas de transformação de fase não sofreram alterações significativas em função da deformação aplicada, ao contrário das amostras CR. O que se pode observar é uma mudança no formato dos picos, que não são pontiagudos e tendem a ter duas extremidades, indicando a existência de duas transformações. Assim, foram levantadas duas hipóteses: a primeira de que os precipitados de Ni₄Ti₃ não foram completamente solubilizados durante o tratamento térmico, continuando a existir fase-R no material; e a segunda de que o tratamento não foi suficiente para homogeneizar a matriz fazendo com que a transformação de B19' acontecesse em mais de uma etapa. O ensaio de resistividade elétrica da liga em tal condição deu boas informações a este respeito, apesar de não apresentar claramente um pico referente à fase-R, conforme será abordado no item 5.5. A metalografia da amostra apresentou precipitados alongados (figura 5.13b), característicos da presença de fase-R segundo a literatura ^[46]. A confirmação da presença da fase-R nas amostras recozidas só pode ser determinada através de medidas de DRX com variação de temperatura.

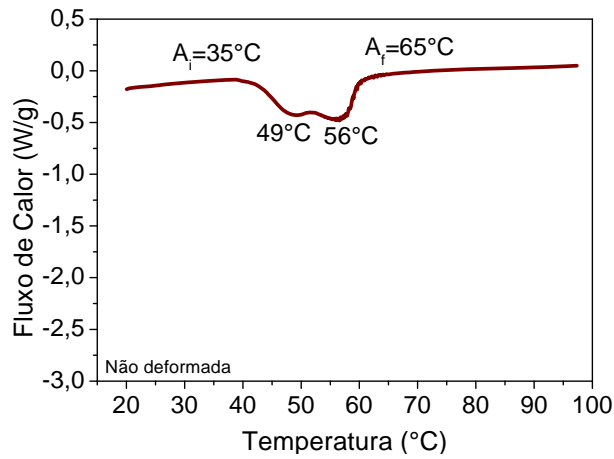


Figura 5.31 – Curva de DSC de uma amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, aquecida até 80°C e resfriada até a temperatura ambiente, sem deformação.

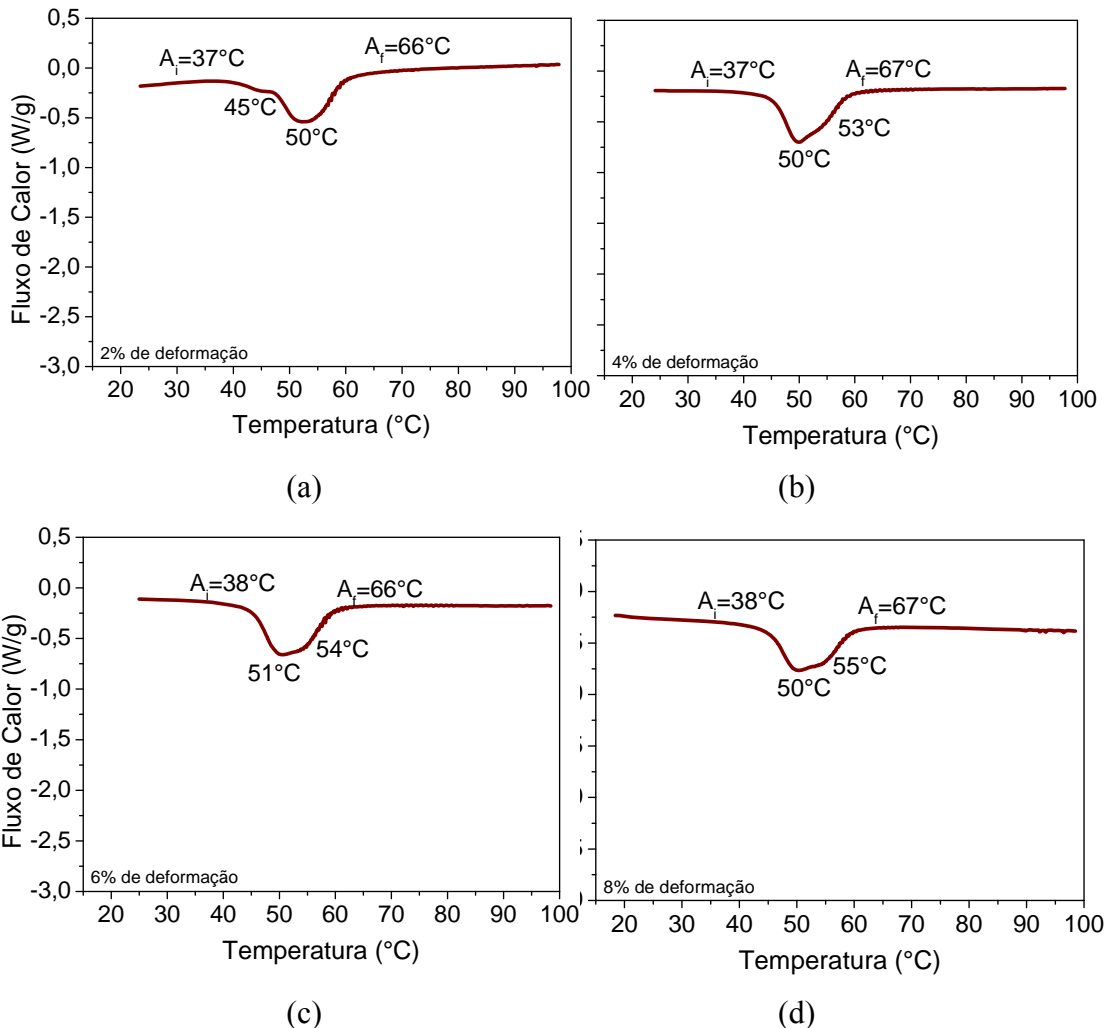


Figura 5.32 – Curvas de DSC de amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, temperadas em água, aquecidas até 80°C e resfriadas até a temperatura ambiente. Deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A figura 5.33 apresenta a curva de aquecimento no DSC de uma amostra não-deformada, solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, resfriada em nitrogênio líquido e aquecida até a temperatura ambiente. A figura 5.34 apresenta as curvas para as amostras que passaram pelo mesmo tratamento, mas que sofreram deformação por tração. As temperaturas de transformação de fase não sofreram alterações significativas em função da deformação aplicada, diferindo das amostras CR. A forma dos picos também não sofreu alteração, diferentemente das amostras solubilizadas e aquecidas antes do ensaio de tração. Uma vez que quando a amostra foi resfriada ela se tornou 100% composta de B19' à temperatura ambiente, a tração apenas reorientou as placas existentes, o que não causou alterações significativas nas temperaturas de transformação, apenas ligeira elevação de A_f .

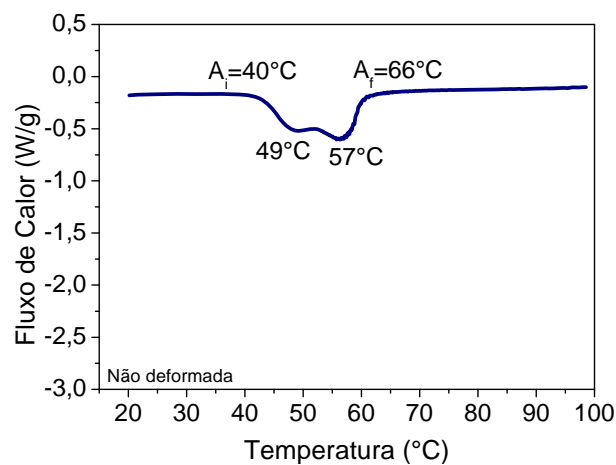
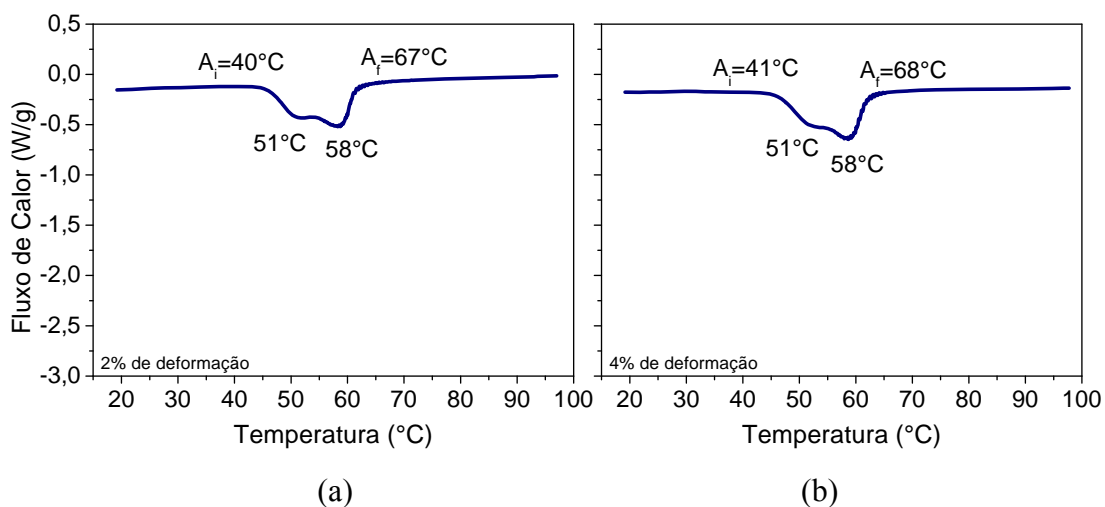


Figura 5.33 – Curva de DSC de uma amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos, temperada em água, resfriada em nitrogênio líquido e aquecida até a temperatura ambiente, sem deformação.



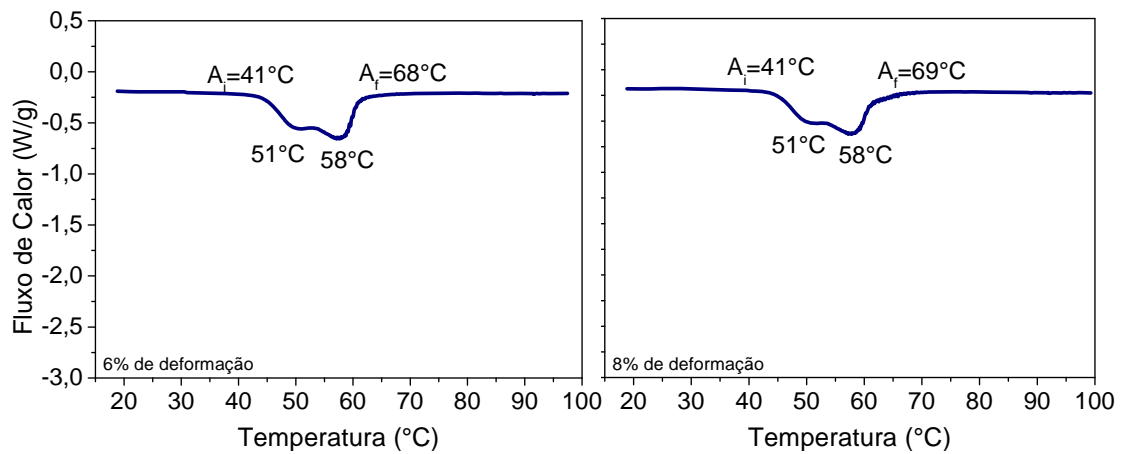


Figura 5.34 – Curvas de DSC de amostras solubilizadas a 900°C por 30 minutos, temperadas em água, resfriadas em nitrogênio líquido e aquecidas até a temperatura ambiente. Deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A figura 5.35 mostra as temperaturas de transformação reversa para as quatro condições de tratamento das amostras e para cada deformação aplicada. No caso das amostras CR, as temperaturas A_f tendem a aumentar com o aumento da deformação aplicada. Nestes casos, ao contrário da martensita B19' induzida termicamente, a martensita B19' induzida por deformação apresenta temperaturas de transformação reversa mais elevadas que as da fase-R. As temperaturas de transformação reversa das amostras solubilizadas se mantiveram praticamente constantes, indiferente da deformação aplicada, apresentando apenas uma leve tendência a aumentar.

A figura 5.35(a) mostra que A_i para amostras deformadas na fase-R apenas sofre um aumento drástico quando se aplica uma deformação de 8%, a tensão aplicada aumenta e ocorre deformação plástica, enquanto que para deformações menores, estas temperaturas permanecem praticamente constantes.

Para as amostras resfriadas em nitrogênio líquido e deformadas (figura 5.35b), as temperaturas A_i e a histerese de temperatura aumentaram quando deformações maiores que 2% foram aplicadas. Estes resultados estão de acordo com estudos que concluíram que quando uma amostra de Ni-Ti é deformada no estado martensítico (B19' ou fase-R), A_i e A_f aumentam [77]. No entanto, neste caso, A_i permaneceu praticamente constante para deformações de 6 e 8%.

As temperaturas de transformação reversa para as amostras solubilizadas se mantiveram na mesma faixa, indiferente de se ter aquecido ou resfriado as amostras antes dos ensaios de tração. Tanto as amostras aquecidas antes dos ensaios de tração (figura 5.35c), quanto as

resfriadas (figura 5.35d) apresentaram uma pequena tendência de aumento à medida que a deformação foi aumentada. As temperaturas A_i e A_f para cada deformação foi praticamente a mesma para duas condições das amostras solubilizadas.

Outro aspecto observado na figura 5.35 é que, além de serem mais elevadas, as temperaturas A_i e A_f ocorrem em uma faixa maior nas amostras solubilizadas que nas CR.

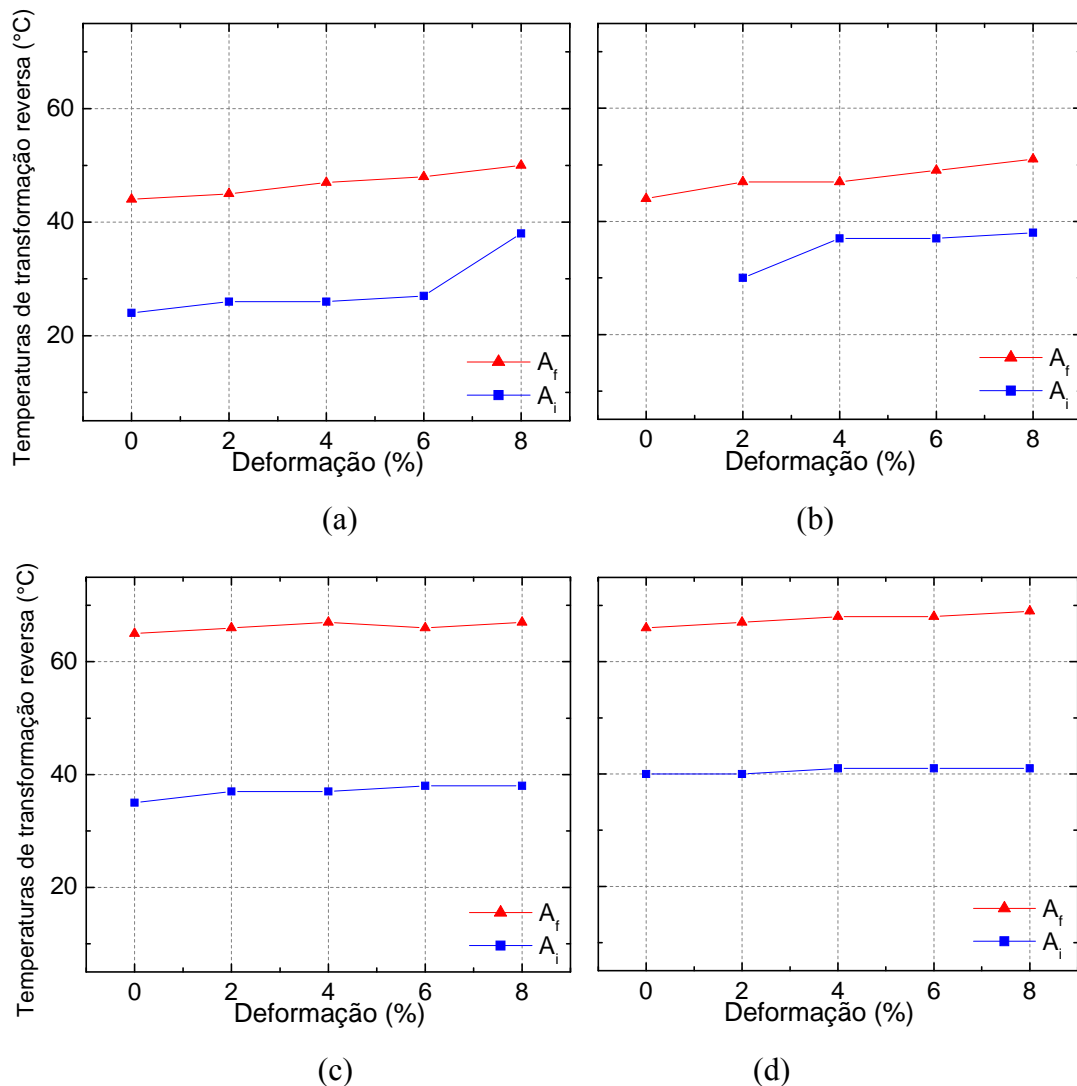
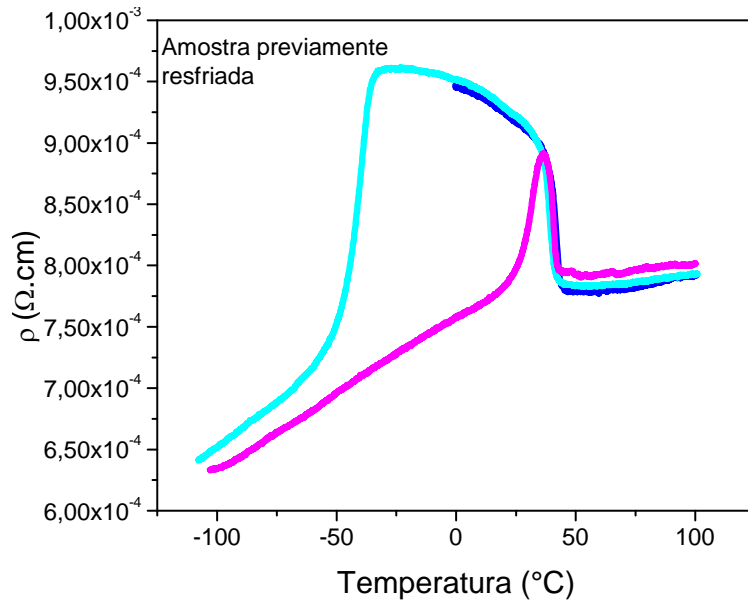


Figura 5.35 – Representação gráfica das temperaturas de transformação de fase em amostras sem deformação e deformadas de 2, 4, 6 e 8%: (a) CR aquecidas, (b) CR resfriadas, (c) tratadas e aquecidas e (d) tratadas e resfriadas.

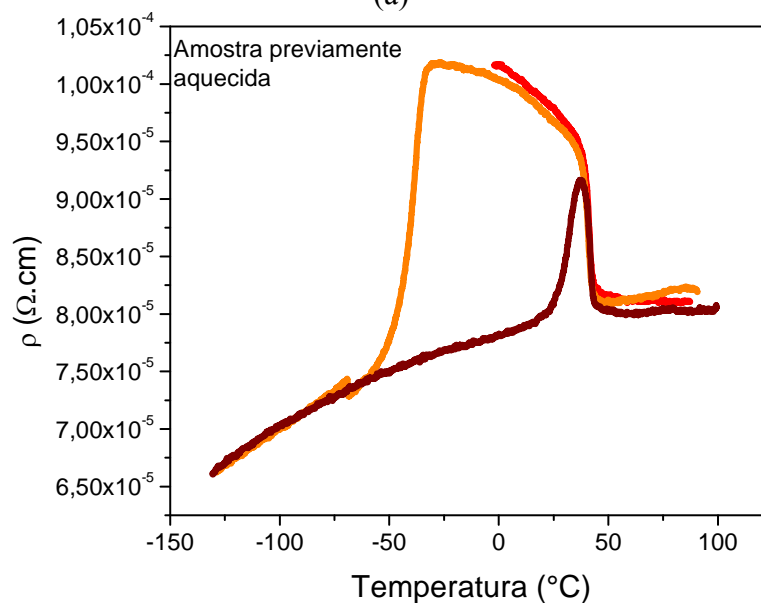
5.5. Ensaio de Resistividade elétrica

As curvas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram uma grande diferença no valor da resistividade entre as amostras contendo fase-R (aquecidas até 80°C) e as amostras contendo B19' e fase-R (resfriadas em nitrogênio líquido). A figura 5.36 apresenta

as curvas de primeiro aquecimento ($0 \rightarrow 100^\circ\text{C}$), resfriamento ($100 \rightarrow -100^\circ\text{C}$) e segundo aquecimento ($-100 \rightarrow 100^\circ\text{C}$), para as amostras CR previamente resfriadas por imersão em nitrogênio líquido e para aquelas previamente aquecidas até 80°C . Na figura, observa-se que além de variações de resistividade mais acentuadas, as curvas das amostras resfriadas em nitrogênio líquido possuem valores de resistividade mais elevados. Os dois aspectos são observados no primeiro aquecimento, no resfriamento e aquecimento subsequente.



(a)



(b)

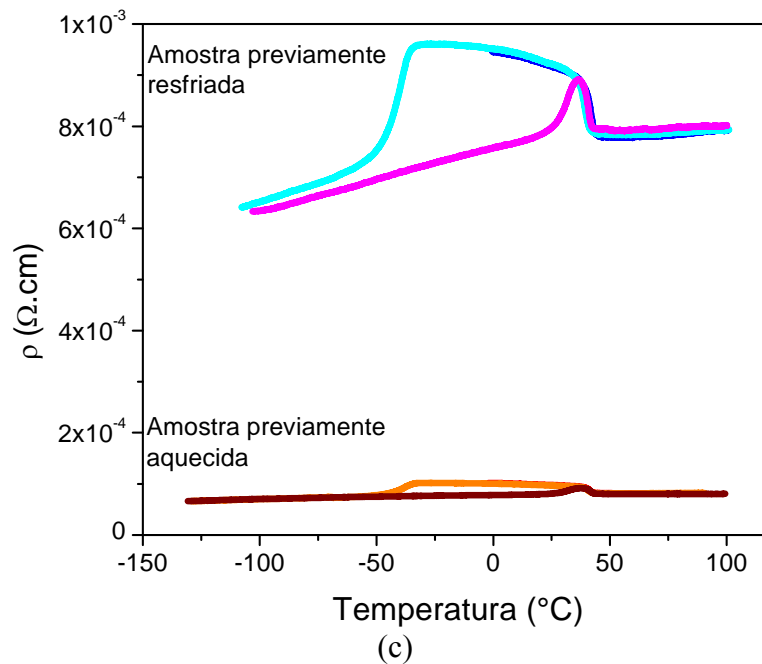


Figura 5.36 – Curvas de resistividade elétrica de amostras CR (a) resfriadas em nitrogênio líquido, (b) aquecidas até 80°C e (c) comparadas em um mesmo gráfico.

Os ensaios de resistividade elétrica para as amostras CR deformadas contendo fase-R e fase-R+B19' apresentaram temperaturas A_f bem semelhantes às medidas pelo DSC. A figura 5.37 apresenta a curva de aquecimento de uma amostra aquecida até 80°C sem deformação e a figura 5.38 apresenta as curvas de DSC para amostras aquecidas até 80°C, resfriadas até a temperatura ambiente e deformadas de 2, 4, 6 e 8%. Essas amostras foram deformadas contendo apenas fase-R, e com a deformação houve a indução de B19'. As temperaturas A_f estão marcadas nas curvas. É possível observar que com o aumento da deformação A_f é deslocada para temperaturas mais elevadas, confirmando o comportamento observado no DSC.

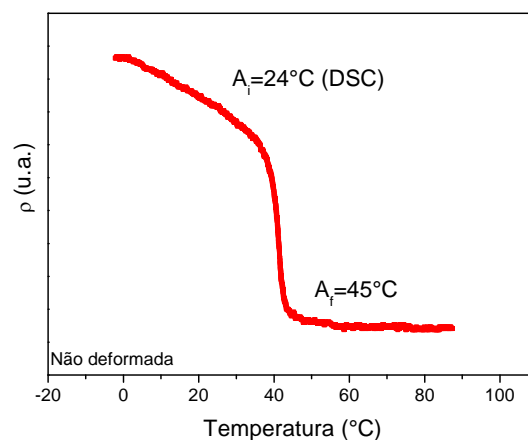


Figura 5.37 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra CR contendo fase-R, sem deformação.

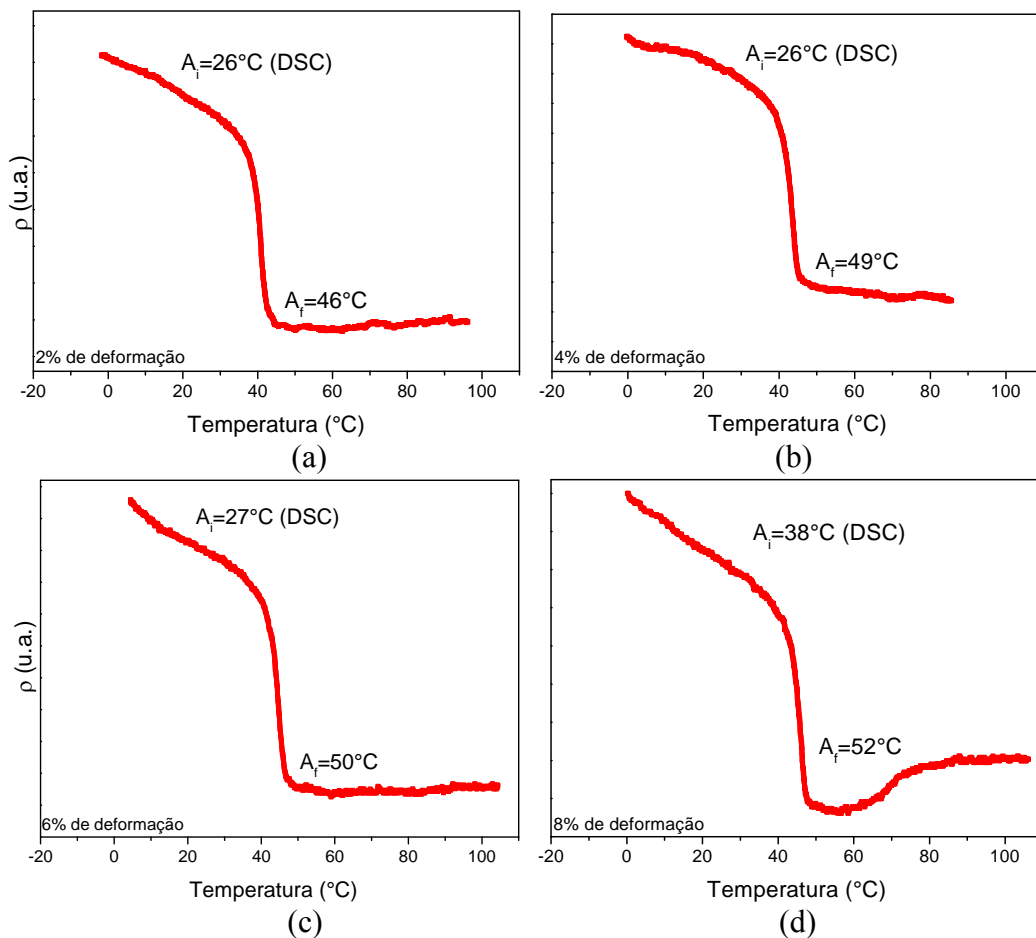


Figura 5.38 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras CR contendo fase-R deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

A figura 5.39 apresenta a curva de aquecimento de uma amostra resfriada em nitrogênio líquido sem deformação e a figura 5.40 apresenta as curvas de DSC para amostras aquecidas resfriadas em nitrogênio líquido, aquecidas até a temperatura ambiente e deformadas de 2, 4, 6 e 8%. Essas amostras foram deformadas contendo martensita B19' e fase-R, e com a deformação houve a indução de mais B19', e rearranjo das placas já existentes. As temperaturas A_f estão marcadas nas curvas. Assim como para as amostras previamente aquecidas, é possível observar que com o aumento da deformação A_f é deslocada para temperaturas mais elevadas, também confirmando o comportamento observado no DSC.

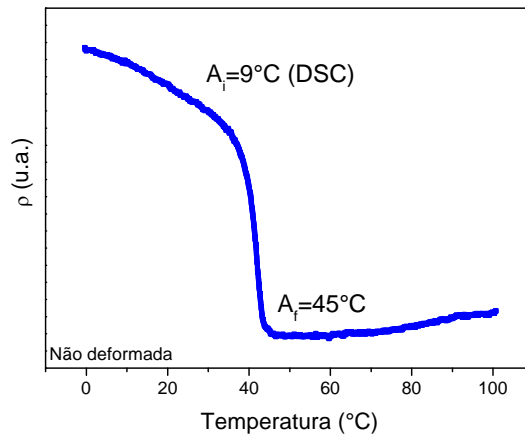


Figura 5.39 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra CR contendo B19' e fase-R, sem deformação.

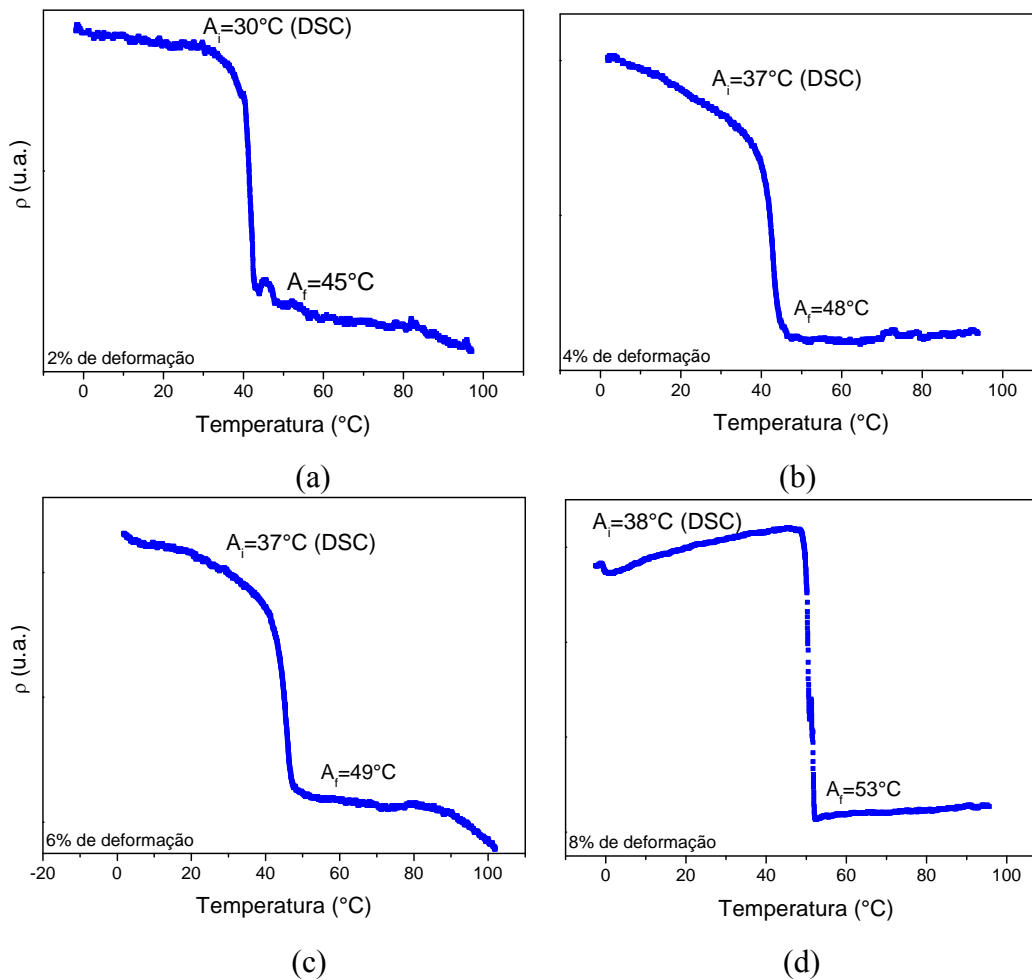


Figura 5.40 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras CR contendo B19' e fase-R, deformadas de: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6% e (d) 8%.

Quanto às amostras solubilizadas, as temperaturas de transformação foram medidas pelo DSC e apresentaram pouca variação de acordo com a condição da amostras. A confiabilidade do DSC para este tipo de medição já havia sido comprovada. No entanto, o ensaio de

resistividade elétrica nesta condição do material teve outro propósito: a tentativa de sanar a dúvida quanto aos dois picos observados na curva de aquecimento do DSC.

Caso houvesse a transformação intermediária de B19' para fase-R antes da formação da austenita, a curva apresentaria um pico, ou duas mudanças de inclinação, como pode ser observado na figura 5.41 que apresenta uma curva de resistividade em função da temperatura de uma amostra CR, durante o aquecimento de -100°C a 100°C.

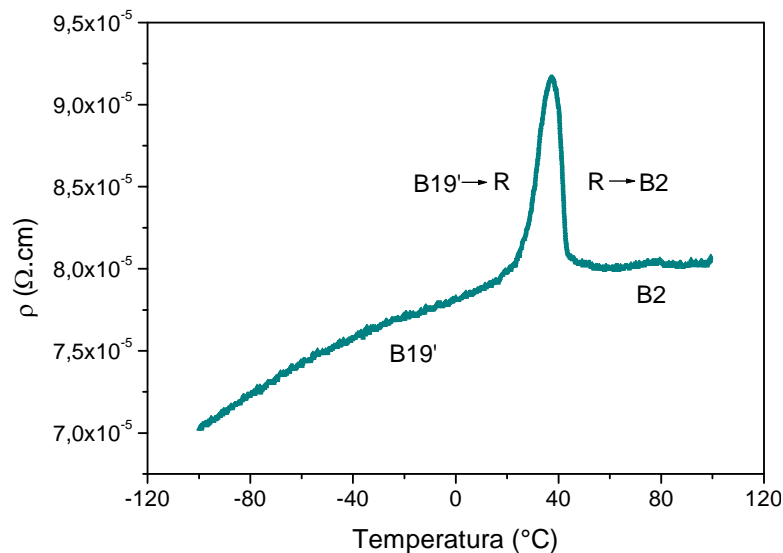


Figura 5.41 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o aquecimento de uma amostra CR no intervalo de -100°C a 100°C.

Porém, o que foi observado foi apenas uma mudança de inclinação, ou seja, a transformação de B2 para B19' nos resfriamento, e sua reversão no aquecimento. A transformação de B19' em duas etapas é decorrente da não homogeneidade química do material causada pelas condições de tempo e temperatura do tratamento térmico [42, 49, 79, 80].

A figura 5.42 apresenta a curva de resistividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água. As temperaturas A_i e A_f foram medidas em 35 e 65°C, respectivamente. É possível observar que há apenas uma transformação de fase, da martensita B19' para austenita B2, porém são observadas pequenas ondulações na curva, que indicam os dois picos de transformação observados no DSC.

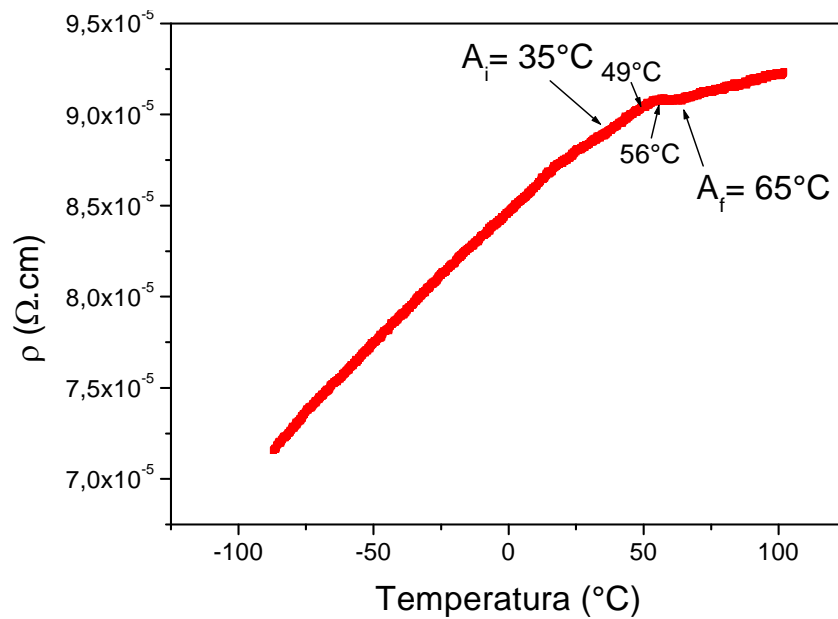


Figura 5.42 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o aquecimento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água no intervalo de -100°C a 100°C .

Através da técnica de resistividade elétrica também possível aferir as temperaturas de transformação de fase durante o resfriamento do material, ou seja, M_i e M_f . Com essas medições foi possível constatar que a histerese de temperatura diminuiu após o tratamento de solubilização e que a formação da martensita térmica passou a ocorrer em temperatura próxima à ambiente.

A figura 5.43 apresenta a curva de resistividade elétrica em função da temperatura durante o resfriamento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água. As temperaturas M_i e M_f são observadas em 34 e 13°C , respectivamente. As curvas de resistividade levam à conclusão de que o material nesta condição apresenta majoritariamente estrutura martensítica $B19'$ à temperatura ambiente.

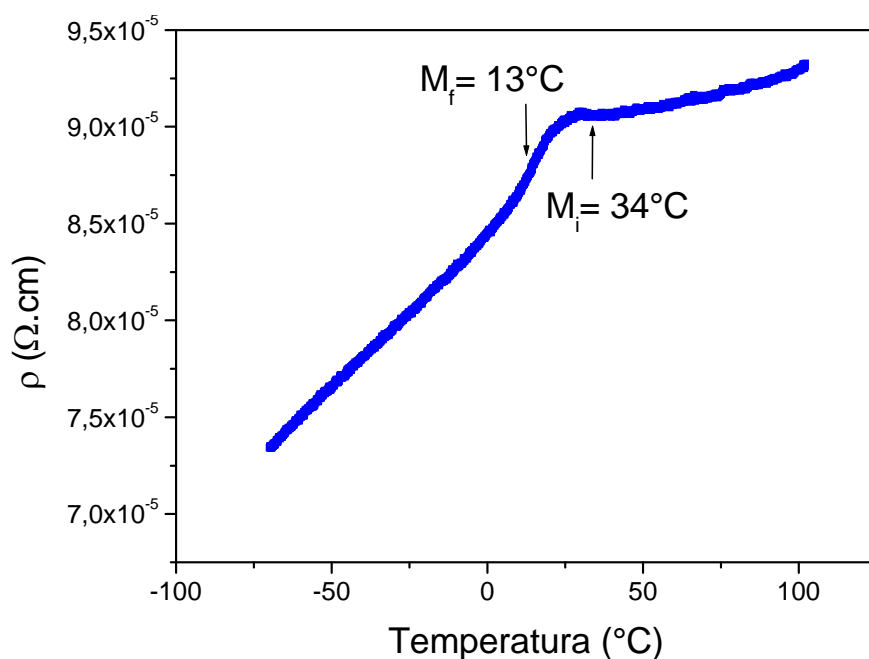


Figura 5.43 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o resfriamento de uma amostra solubilizada 900°C por 30 minutos e temperada em água no intervalo de 100°C a -70°C.

Para análise calorimétrica da liga tratada a 900°C por 30 minutos e temperada em água, foi utilizado um DSC *Perkin Elmer* a uma taxa de 2°C/min. As temperaturas medidas podem ser observadas no Anexo II. Existe conformidade nas temperaturas medidas pelo DSC pela resistividade para M_i , M_f , e A_f . Porém há divergência na temperatura A_i . No DSC da *TA Instruments*, a temperatura A_i medida foi 35°C, porém, é necessário levar em consideração que a amostra se encontrava inicialmente na temperatura ambiente. Pelo DSC da *Perkin Elmer*, a temperatura A_i medida foi 46,55°C, mas deve-se considerar que a medida foi feita durante um aquecimento constante partindo de -80°C, assim como foi feito na resistividade. As temperaturas medidas por cada método se entram na tabela V.3.

Tabela V.3 - Temperaturas de transição de fase da liga tratada a 900°C por 30 minutos e temperada em água, obtidas através de ensaio de DSC e resistividade elétrica.

Temperaturas (°C)	M_i	M_f	A_i	A_f
DSC <i>TA Instruments</i>	x	x	35	65
DSC <i>Perkin Elmer</i>	34	14,62	46,55	66,88
Resistividade elétrica	34	13	35	65

Com relação à intensidade e à faixa de ocorrência das curvas de resistividade do material solubilizado, existe uma correlação com as curvas das amostras contendo fase-R (aquecidas até 80°C), tanto em intensidade como em faixa de ocorrência.

A figura 5.44 apresenta as curvas de primeiro aquecimento (0→100°C), resfriamento (100→-100°C) e segundo aquecimento (-100→100°C), para uma amostra CR previamente aquecida até 80°C; e a curva de aquecimento (-100→100°C) e resfriamento (100°C→-70°C) para uma amostra solubilizada. As curvas têm a mesma proporção de intensidades de resistividade, ambas ocorrem entre $6,5 \times 10^{-5}$ a $1,05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

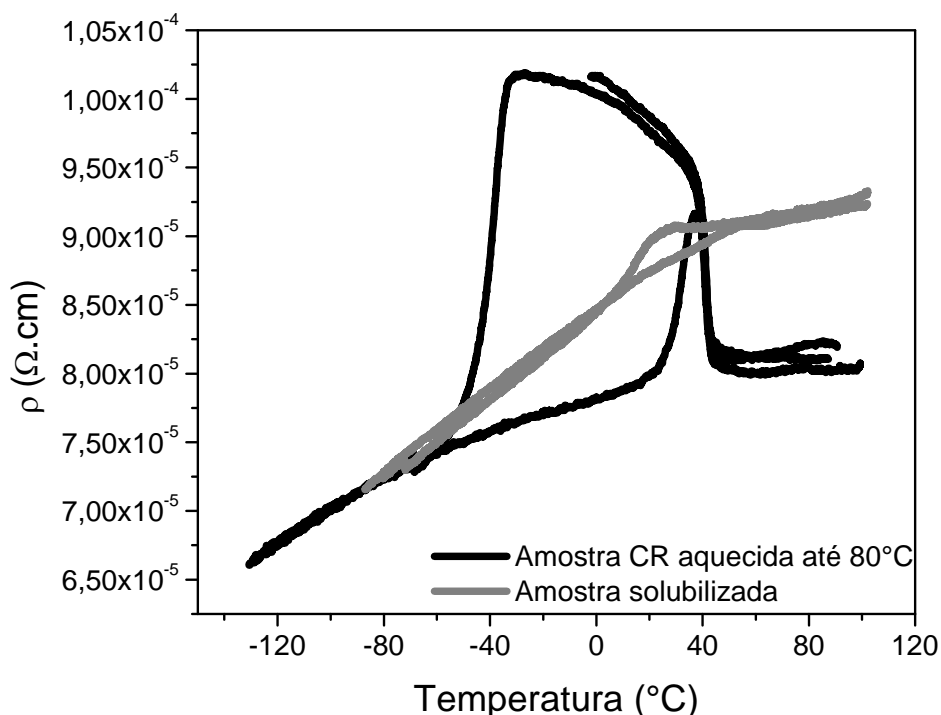


Figura 5.44 – Curvas de resistividade elétrica de amostras aquecidas até 80°C (preto) e solubilizadas a 900°C por 30 minutos, seguidas de têmpera em água.

5.6. Ensaio de atrito interno

Foram executados alguns ensaios de atrito interno no pêndulo de torção. Através deles foi possível observar as alterações no coeficiente de atrito interno em função da temperatura e assim, também medir as temperaturas de transformação de fase.

A figura 5.45 apresenta as curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para uma amostra CR contendo fase-R. Nas curvas é possível observar que o coeficiente de atrito interno da fase-R é mais elevado do que o da austenita.

As temperaturas medidas nas curvas de atrito interno concordaram com aquelas medidas nas curvas de DSC e resistividade, sendo que no aquecimento a temperatura A_i foi medida em 21°C e a temperatura A_f , em 43°C . No resfriamento R_i foi medida em 43°C e R_f em 15°C .

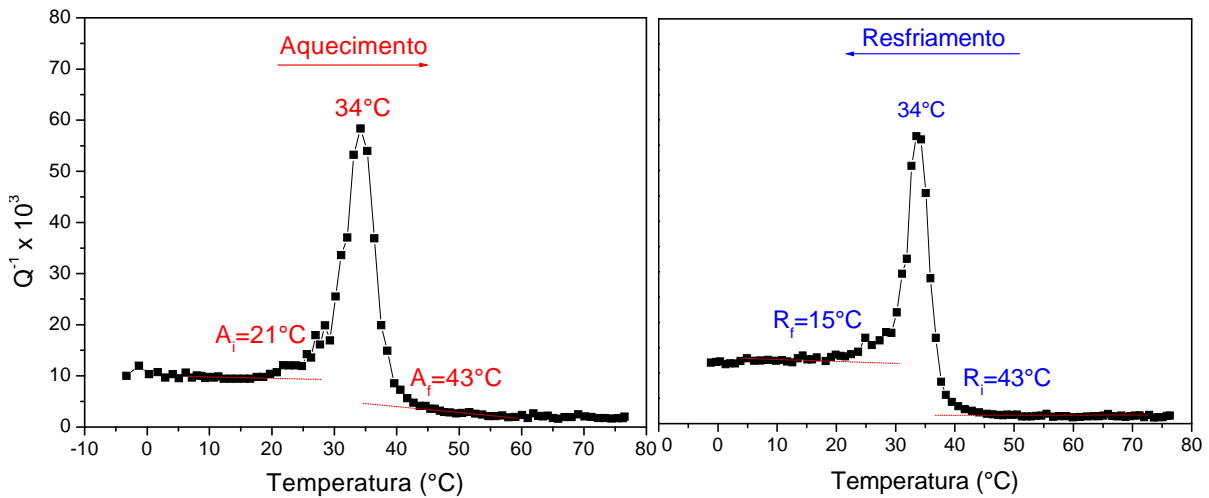


Figura 5.45 – Curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostras contendo fase-R. (a) Ciclo de aquecimento e (b) ciclo de resfriamento.

As temperaturas de transformação reversa se mostraram fiéis às medidas pelo DSC nesta mesma condição. Na curva de atrito interno também é possível observar a ocorrência de dois picos, assim como no DSC, devido à reversão de $B19'$ e de R. Os picos observados têm maior intensidade se comparados ao pico de reversão de uma amostra contendo apenas fase-R.

A figura 5.46 apresenta a curva de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para uma amostra CR previamente resfriada em nitrogênio líquido, durante o aquecimento. As temperaturas A_i e A_f foram medidas em 10 e 44°C , respectivamente.

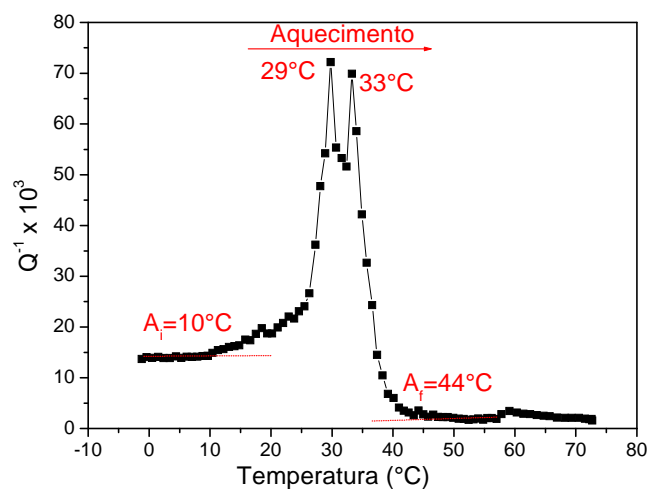


Figura 5.46 – Curva de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostra contendo martensita $B19'$ e fase-R durante o ciclo de aquecimento.

Também foram feitos ensaios de atrito interno em amostras CR deformadas. Porém, o fato de a quantidade de martensita B19' aumentar com a deformação e com isso a intensidade do coeficiente de atrito interno, dificultou que fossem realizados ensaios em amostras previamente aquecidas com deformações superiores a 4%; e em amostras previamente resfriadas em nitrogênio líquido e deformadas em qualquer quantidade. O pêndulo de torção é um equipamento muito sensível a oscilações e o atrito interno é elevado durante as transformações reversas quando há grande quantidade de martensita B19'. Neste caso, as alterações na estrutura do material decorrentes das transformações de fase são muito bruscas, o que causa instabilidades no LVDT e no sistema de análise de atrito interno.

A figura 5.47 apresenta as curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostras inicialmente contendo fase-R e deformadas de 2% (a) e 4% (b). As temperaturas A_i e A_f concordam com as medidas por DSC e resistividade sendo 26°C e 45°C para a amostra deformada de 2% e 27 e 48°C para a amostra deformada de 4%. Além das concordâncias nas temperaturas, é possível observar dois picos de reversão na curva da amostra deformada de 4%, um em 35°C referente à reversão da fase-R, e outro em 43°C referente à reversão de B19' induzida por deformação. Estes dois picos também foram observados na curva de DSC. Com relação ao coeficiente de atrito interno, foi observado que antes da transformação reversa o valor médio observado foi 10 para a amostra deformada de 2% e 15 para a amostra deformada de 4% dada a maior quantidade de B19' induzida por deformação presente na amostra.

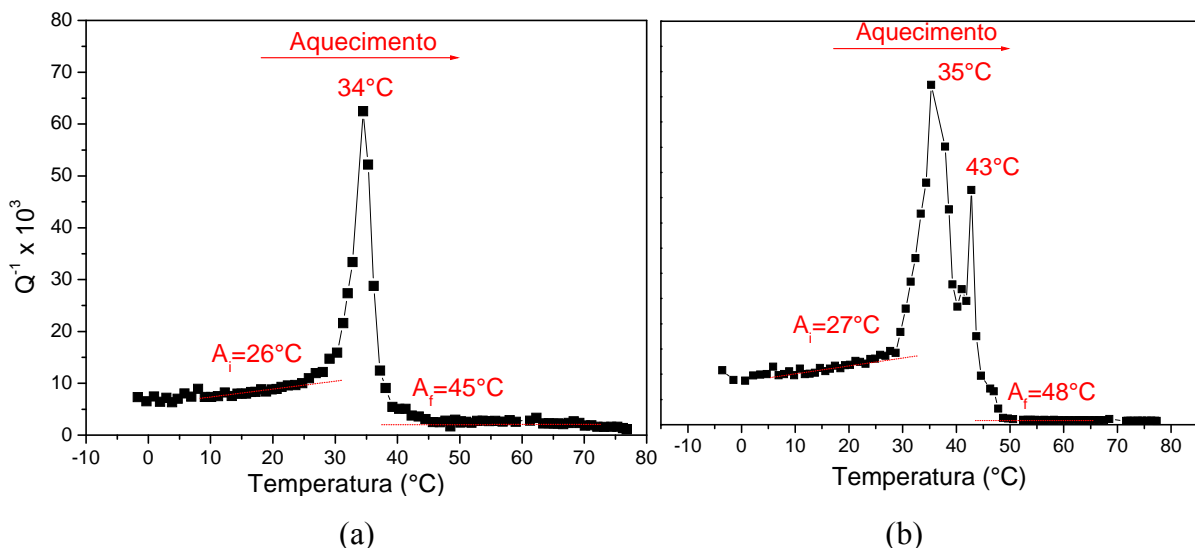


Figura 5.47 – Curvas de coeficiente de atrito interno em função da temperatura para amostras inicialmente contendo fase-R: (a) deformada de 2% e (b) deformada de 4%.

6. Conclusões

- A liga Ni-Ti (aproximadamente equiatômica) com efeito de memória de forma utilizada para o presente estudo apresenta mudanças de temperaturas de transformação de fase se submetida a diferentes tratamentos térmicos e mecânicos.
- As técnicas de DSC, resistividade elétrica e atrito interno, utilizadas para medir as temperaturas de transformação de fase, mostraram boa concordância.
- A liga CR apresentou as transformações $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ no resfriamento e $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ no aquecimento.
- Após o tratamento térmico a 900°C por 30 minutos seguido de têmpera em água, houve elevação da temperatura M_s para 34°C e a fase $B19'$ se tornou estável à temperatura ambiente.
- O tratamento térmico fez com que a quantidade de precipitados presentes na matriz diminuísse em tamanho e em quantidade.
- As curvas de tração mostraram que nas amostras CR previamente aquecidas ocorre uma reorientação da R-fase antes da formação da martensita $B19'$.
- A recuperação da deformação ao descarregar a ensaios de tração em amostras CR contendo inicialmente martensita R foi ligeiramente inferior à das amostras CR contendo $B19'$ e R.
- As amostras tratadas termicamente apresentaram percentual de recuperação maior que das amostras CR conteresfriadas e menor que das aquecidas para deformações de 2% e para maiores deformações, sua recuperação foi menor do que das amostras CR nas duas condições iniciais.
- A presença da fase-R no material demanda tensão mais elevada para produzir uma deformação.
- Após o tratamento térmico, o material apresentou percentual de recuperação de forma por EMF menor, comparado ao material CR.

- Na liga CR, a recuperação de forma pelo EMF foi maior nas amostras previamente aquecidas e deformadas do que nas resfriadas e deformadas.
- Nas amostras CR, a quantidade de B19' induzida aumentou com a quantidade de deformação aplicada.
- As amostras recozidas apresentaram pouca variação das temperaturas A_i e A_f em relação à deformação aplicada.
- Nas amostras CR, as temperaturas A_f tenderam a aumentar com o aumento da deformação aplicada, para amostras aquecidas ou a amostras resfriadas.
- As temperaturas A_i mantiveram-se praticamente constantes com deformação para as amostras aquecidas e só aumentaram quando a deformação de 8% foi aplicada.
- Para as amostras CR resfriadas, as temperaturas A_i aumentaram quando uma deformação de 4% foi aplicada e permaneceram praticamente constantes em deformações de 6 e 8%.
- As amostras CR resfriadas em nitrogênio líquido e deformadas apresentaram valor mais elevado e maior variação de resistividade que as amostras CR previamente aquecidas e as amostras submetidas a tratamento térmico.
- Após o tratamento térmico, a transformação de fase no resfriamento passou a ser apenas $B2 \rightarrow B19'$, e no aquecimento foram observados dois picos, indicando a presença de fase-R ou a transformação de B19' em duas etapas (devido à heterogeneidade química do material após o recozimento).

7. Relevância dos Resultados

Os resultados encontrados neste trabalho possibilitaram melhorar o entendimento da formação e reversão das fases martensíticas em amostras de Ni-Ti com efeito memória de forma.

- Verificou-se que as temperaturas de transformação de fase nas ligas Ni-Ti são diretamente dependentes dos tratamentos térmicos e mecânicos.
- Comprovou-se que as técnicas de DSC, resistividade elétrica e atrito interno são adequadas e confiáveis para medir as temperaturas de transformação de fase em ligas Ni-Ti.
- Constatou-se que a intensidade do efeito memória de forma é mais pronunciada em ligas envelhecidas, contendo a fase-R.
- A metodologia utilizada para a execução do trabalho mostrou-se eficiente quanto a seu propósito, o que permite aplicá-la em estudos posteriores, para ligas com diferentes dimensões e composições químicas.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Continuar o estudo, utilizando a mesma metodologia, porém variando o formato e a composição química do material.
- Utilizar controle de atmosfera, temperaturas e tempos diferentes para os tratamentos térmicos.
- Investigar a causa da variação resistividade entre o material aquecido até 80°C e resfriado em nitrogênio líquido.
- Utilizar polimento eletrolítico para fazer o preparo das amostras antes da caracterização metalográfica.
- Realizar ensaios de difração de raios-X para as amostras tratadas termicamente.
- Realizar ensaios de DRX com variação de temperatura.
- Realizar análises metalográficas através de técnicas de alta resolução, tais como, microscopia eletrônica de alta resolução com EBSD e microscopia eletrônica de transmissão, com intenção de visualizar a fase-R.

9. Publicações

Resumos expandidos publicados em anais de congresso

MAGELA, J.O.; SILVA, M.I.N.; RIBEIRO, G.M. and ANDRADE, M.S. Electrical Resistivity and DSC measurements of phase transformation temperatures in Ni-Ti shape memory alloys. In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009, Rio de Janeiro. 11th ICAM, 2009.

VILELA, J.M.C.; MAGELA, J.O. and ANDRADE, M.S. Comparison of the shape memory effect obtained from R and B19' NiTi martensites using nanoindentation and atomic force microscopy. In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009, Rio de Janeiro. 11th ICAM, 2009.

VILELA, J.M.C.; MAGELA, J.O. and ANDRADE, M.S. Measuring of the shape memory effect using nanoindentation and atomic force microscopy. In: V Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2009, Viña Del Mar-Chile. V LASPM, 2009.

COSTA, J.E.B; SÁ, H.P.; MAGELA, J.O.; da SILVA, M.I.N. and ANDRADE, M.S. Morphology of Thermal and Deformation Induced Martensite in a Ni-Ti Alloy with Shape Memory Effect . In: XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2009, Belo Horizonte. XXII SBMM, 2009.

Anexos

Anexo I – Picos de DRX das ligas Ni-Ti [12, 75]

Ângulo	Intensidade	Fase
13, 528	9,7	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
13, 538	16,9	Precipitado Ti ₂ Ni
19, 4	100	Martensita B19'
20, 104	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
22, 178	0,7	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
22, 194	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni
22, 800	0,6	Precipitado Ni ₃ Ti
26, 068	1,6	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
26, 088	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni
27, 249	0,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
27, 270	5,0	Precipitado Ti ₂ Ni
27, 434	100,0	Óxido TiO ₂
29, 515	0,8	Precipitado Ni ₃ Ti
29, 574	6,4	Martensita R
29, 787	2,4	Austenita B2
31, 567	1,7	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
31, 590	0,7	Precipitado Ti ₂ Ni
34, 484	4,5	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
34, 510	7,0	Precipitado Ti ₂ Ni
35, 093	25,0	Metal Ti
35, 193	0,4	Precipitado Ni ₃ Ti
35, 907	80,0	Precipitado TiC
36, 077	43,6	Óxido TiO ₂
36, 804	1,5	Martensita R
37, 635	30,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
38, 34	31,8	Martensita B19'
38, 355	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
38, 421	30,0	Metal Ti
38, 918	31,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
38, 948	29,3	Precipitado Ti ₂ Ni
39, 188	6,5	Óxido TiO ₂

Ângulo	Intensidade	Fase
39, 39	14,6	Martensita B19'
40, 131	15,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
40, 170	100,0	Metal Ti
40, 863	8,9	Precipitado Ni ₃ Ti
40, 93	26,0	Martensita B19'
41, 237	17,1	Óxido TiO ₂
41, 383	100,0	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
41, 415	100,0	Precipitado Ti ₂ Ni
41, 711	100,0	Precipitado TiC
42, 083	95,8	Martensita R
42, 348	47,2	Precipitado Ni ₃ Ti
42, 55	100,0	Martensita R
42, 629	100,0	Austenita B2
43, 208	100,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
43, 561	38,0	Precipitado Ni ₃ Ti
43, 92	10,4	Martensita B19'
44, 040	6,0	Óxido TiO ₂
44, 527	2,5	Martensita R
45, 502	100,0	Metal Ni
45, 246	27,9	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
45, 281	25,6	Precipitado Ti ₂ Ni
45, 61	18,3	Martensita B19'
46, 572	100,0	Precipitado Ni ₃ Ti
47, 444	2,5	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
47, 480	4,3	Precipitado Ti ₂ Ni
48, 159	11,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
48, 196	8,7	Precipitado Ti ₂ Ni
48, 416	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
48, 43	15,0	Martensita B19'
49, 351	20,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
49, 54	1,0	Martensita R
50, 944	0,2	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
50, 984	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni
52, 19	11,6	Martensita B19'

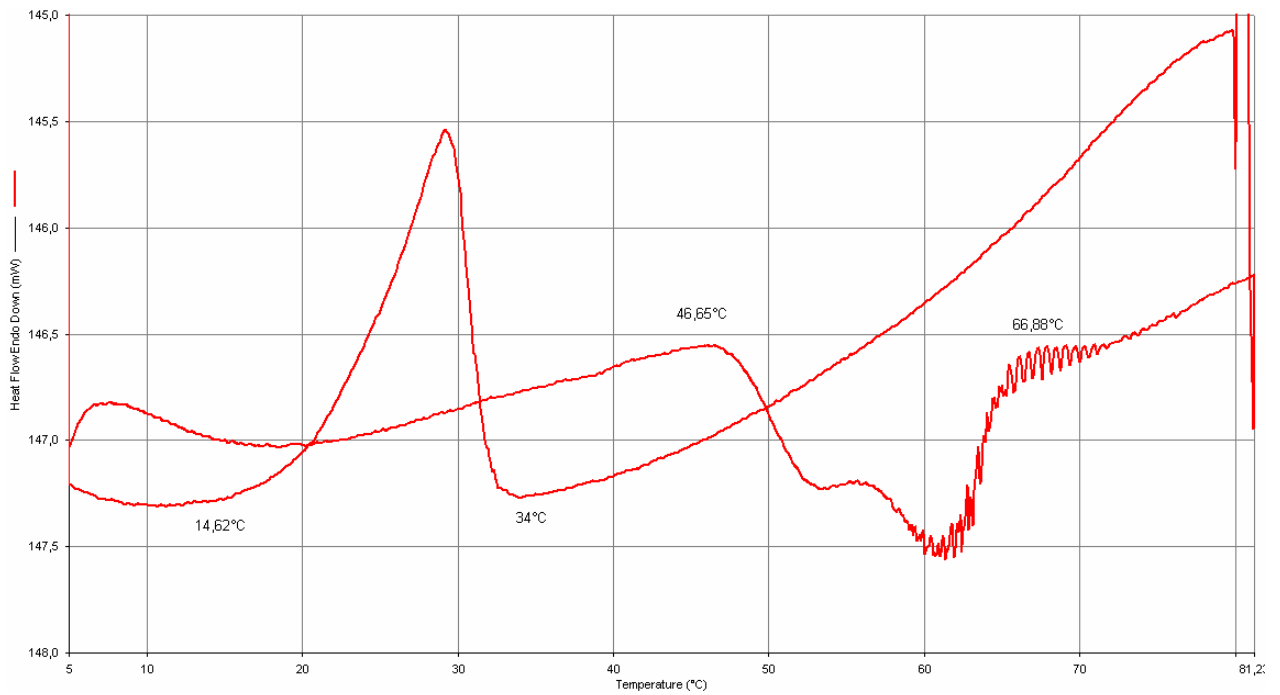
Ângulo	Intensidade	Fase
52, 67	1,3	Martensita R
52, 869	1,2	Austenita B2
52, 963	0,9	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
53, 004	13,0	Metal Ti
53, 005	0,8	Precipitado Ti ₂ Ni
53, 030	20,3	Precipitado Ni ₃ Ti
53, 045	41,2	Metal Ni
53, 624	5,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
53, 666	1,5	Precipitado Ti ₂ Ni
54, 317	48,0	Óxido TiO ₂
54, 755	15,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
55, 006	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
56, 201	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
56, 214	2,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
56, 259	1,7	Precipitado Ti ₂ Ni
56, 622	14,2	Óxido TiO ₂
57, 190	0,2	Precipitado Ni ₃ Ti
58, 106	3,6	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
58, 153	1,9	Precipitado Ti ₂ Ni
59, 414	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
59, 692	0,2	Precipitado Ni ₃ Ti
59, 92	7,0	Martensita B19'
60, 45	6,8 / 60,0	Martensita B19' /
60, 74	3,3	Martensita B19'
61, 177	1,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
61, 226	1,3	Precipitado Ti ₂ Ni
61, 254	3,7	Precipitado Ni ₃ Ti
61, 389	28,6	Martensita R
61, 868	21,2	Austenita B2
62, 302	20,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
62, 754	6,4	Óxido TiO ₂
62, 949	11,0	Metal Ti
62, 976	2,8	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
63, 027	4,4	Precipitado Ti ₂ Ni

Ângulo	Intensidade	Fase
63, 152	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
64, 043	6,5	Óxido TiO ₂
65, 254	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
65, 36	2,5	Martensita B19'
65,42	2,5	Martensita B19'
65, 505	0,5	Óxido TiO ₂
65, 913	0,5	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
65, 968	0,6	Precipitado Ti ₂ Ni
67, 643	1,6	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
67, 699	1,3	Precipitado Ti ₂ Ni
68, 215	0,1	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
68, 271	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni
68, 999	15,7	Óxido TiO ₂
69, 08	4,1	Martensita B19'
69, 797	7,7	Óxido TiO ₂
70, 16	2,0	Austenita B2
70, 480	19,7	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
70, 539	17,5	Precipitado Ti ₂ Ni
70, 661	11,0	Metal Ti
70, 971	5,9	Precipitado Ni ₃ Ti
72, 158	4,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
72, 219	5,0	Precipitado Ti ₂ Ni
72, 29	1,8	Martensita B19'
72, 371	30,0	Precipitado TiC
72, 413	0,9	Óxido TiO ₂
72, 45	1,7	Martensita B19'
72, 655	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
72, 714	1,6	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
72, 776	0,9	Precipitado Ti ₂ Ni
73, 11	1,1	Martensita R
74, 157	1,0	Metal Ti
74, 394	0,2	Óxido TiO ₂
74, 405	12,8	Precipitado Ni ₃ Ti
74, 921	0,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O

Ângulo	Intensidade	Fase
74, 985	0,3	Precipitado Ti ₂ Ni
76, 141	17,0	Precipitado TiC
76, 218	9,0	Metal Ti
76, 533	1,6	Óxido TiO ₂
76,561	1,9	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
76, 584	11,1	Martensita R
76, 628	2,4	Precipitado Ti ₂ Ni
76, 99	2,8	Martensita B19'
77, 105	3,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
77, 172	3,5	Precipitado Ti ₂ Ni
77, 368	6,0	Metal Ti
77, 552	13,5	Martensita R
77, 874	14,4	Martensita R
77, 92	2,7	Martensita B19'
78, 000	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
78, 038	49,3	Austenita B2
78, 300	20,0	Precipitado Ni ₄ Ti ₃
78, 324	15,7	Metal Ni
78, 69	2,6	Martensita B19'
79, 000	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
79, 09	2,5	Martensita B19'
79, 271	0,1	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
79, 340	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni
79, 824	0,9	Óxido TiO ₂
79, 847	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
80, 884	0,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
80, 956	0,6	Precipitado Ti ₂ Ni
81, 93	2,3	Martensita B19'
82, 11	2,2	Martensita B19'
82, 141	9,6	Precipitado Ni ₃ Ti
82, 16	2,2	Martensita B19'
82, 290	1,0	Metal Ti
82, 330	3,1	Óxido TiO ₂
83, 634	0,1	Precipitado Ti ₂ Ni

Ângulo	Intensidade	Fase
84, 242	2,1	Óxido TiO ₂
84, 503	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
84, 76	1,0	Martensita B19'
85, 156	9,1	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
85, 234	8,2	Precipitado Ti ₂ Ni
85, 53	1,0	Martensita B19'
85, 79	1,0	Martensita B19'
86, 759	1,0	Metal Ti
86, 92	1,9	Martensita B19'
86, 961	0,1	Precipitado Ni ₃ Ti
87, 473	0,8	Óxido TiO ₂
87, 811	1,4	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
87, 892	1,9	Precipitado Ti ₂ Ni
88, 560	0,4	Precipitado Ni ₃ Ti
88, 59	1,8	Martensita B19'
88, 75	1,8	Martensita B19'
88, 774	0,2	Precipitado Ni ₃ Ti
89, 401	1,2	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
89, 484	2,1	Precipitado Ti ₂ Ni
89, 543	4,9	Óxido TiO ₂
89, 547	2,3	Precipitado Ni ₃ Ti
89, 931	3,3	Óxido Ti ₄ Ni ₂ O
90, 72	1,7	Martensita B19'
90, 804	10,0	Precipitado TiC
93, 266	18,5	Austenita B2
101, 785	13,0	Precipitado TiC
105, 502	25,0	Precipitado TiC
121, 377	25,0	Precipitado TiC
135, 355	16,0	Precipitado TiC

Anexo II – Curva obtida no equipamento DSC marca *Perkin Elmer* durante o resfriamento e aquecimento da liga, após tratamento térmico a 900°C por 30 minutos e têmpera em água. Taxa de 2°C/min.



Referências Bibliográficas

- ¹ DELAEY, L., KRISHNAN, R.V., TAS, H., WARLIMONT, H. Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effect Associated with Martensitic Transformations. *Journal of Material Science*, v.9, p.1521-1535. 1974.
- ² VAN HUMBEECK, J., CHANDRASEKARAN, M., DELAEY, L. Shape memory alloys: materials in action. *Endeavour, New Series*, v.15(4), p. 147-154, 1991.
- ³ OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. Melbourne: Cambridge University Press, 1998.
- ⁴ OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: News Developments. *MRS Bulletin*, v.27, n.2, p.91-98. 2002.
- ⁵ SANTOS, Luiz Carlos. Avaliação do efeito memória de forma em ligas à base de Fe-Mn-Si através da caracterização estrutural e das propriedades físicas e mecânicas. 139 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - CPGEM/UFMG, 2003.
- ⁶ CHANG, L. C.; READ, T. A. Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals – The Gold-Cadmium Beta Phase, *Transactions AIME, Journal of Metals* 191. 1951. p. 47.
- ⁷ BUEHLER, W. J.; WANG, F. E. A Summary of Recent Research on the Nitinol Alloys and Their Potential Application in Ocean Engineering. *Ocean Engineering*, v.1, p.105-120.1968.
- ⁸ FERNANDES, Francisco Manuel Braz. Ligas com memória de forma. 2006. 35 folhas. Seminário - CENIMAT/UNL, 2006.
- ⁹ SASHIHARA, E. M.; RIGO, O. D.; COUTO, A. A.; MEI, P. R.; OTUBO, J. Comportamento mecânico de uma liga Ni-Ti com efeito memória de forma. In: 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2006, Rio de Janeiro, Brasil. Anais.2006. p. 2574-2582.
- ¹⁰ ANDRADE, M. S.; SILVA, J. E.; LARA, M. H. S. Estudo de Ligas Ti-Ni e Cu-Zn-Al com Efeito Memória de Forma. In: 8º CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP, Dezembro, 1988, pp. 256-259.
- ¹¹ ÖLANDER, A. An Electrochemical Investigation of Solid Cadmium-Gold Alloys, *J. Amer.Soc.*, 54. 1932. p. 3819.

- ¹² PAULA, Anderson Santos. Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti. 386 folhas. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – UNL, 2006.
- ¹³ RYHÄNEN, Jorma. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy. Dissertação (Mestrado em Cirurgia Clínica). University Hospital of Oulu, 1999.
- ¹⁴ GRENINGER, A. B.; MOORADIAN, V. G. Trans. AIME 128. 1938. p. 337.
- ¹⁵ KURDJUMOV, G. V.; KHANDROS L. G. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 66. 1949. p. 211-213.
- ¹⁶ VITIELLO, A; SQUILLACE, A. e PRISCO, U. characterization of NiTiNol under torsional loads through a numerical implementation of the Boyd-Lagoudas constitutive model and comparison of the results with experimental data. Smart Material and Structures, v.16, p.76-82, 2007.
- ¹⁷ RACHINGER, W. A. Brit. J. Appl. Phys. 9 .1957. p. 250.
- ¹⁸ BUEHLER, W. J.; GILFRICH, R. C.; WILEY, R. C.. J. Appl. Phys. 34. 1963. p. 1475.
- ¹⁹ PEREIRA, L. L.; ALMEIDA, S. F. M. Dispositivo de ensaio de ligas com efeito memória de forma. In: 10º ENCITA, ITA, São José dos Campos, SP, Outubro, 2004, 5 páginas.
- ²⁰ <http://www.freepatentsonline.com/3012882.html>, acessado em 14/04/2009.
- ²¹ WAYMAN, C.M., HARRISON, J.D. The Origins of the Shape Memory Effect. Journal of Metals. v.9, 1989. p.26-28.
- ²² ARRUDA, G. J., OLIVEIRA, N. J. L., ANDRADE, M. S., BUONO, V. T. L. Caracterização do Efeito Memória de Forma em Aços Inoxidáveis a Base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni. In: Anais do 53º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Belo Horizonte - MG, Brasil, p.1631-1642. 1998.
- ²³ WASILEWSKI, R.J. On the Nature of the Martensitic Transformation. Metallurgical Transaction A, v.6A, p.1405-1418. 1975.
- ²⁴ LOEB, B.; OLIVEIRA, J. F.; MENDES, M.; SAKIMA, T.; BARREAU, G. Desenvolvimento de Ligas com Memória de Forma. Metalurgia & Materiais. p. 692-698, 1994.

- ²⁵ COHEN, M.; OLSON, G. B.; CLAPP, P. C. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations 1979, ICOMAT-79, MIT Cambridge, p. 1.
- ²⁶ NISHIYAMA, Z. Martensitic Transformation. New York: Academic Press, 1978.
- ²⁷ BURKE, J. The Kinetics of Phase Transformation in Metals. London: Pergamon Press, 1965.
- ²⁸ COHEN, M. International Summer Course on Martensitic Transformations, Leuven, Belgium, 1982.
- ²⁹ KRAUSS, G. Steels: Heat Treatment and Processing Principles. 5 ed. Ohio: ASM International, 1997.
- ³⁰ REED-HILL, R. E. Princípios de Metalurgia Física. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.
- ³¹ ANDRADE, Margareth Spangler. A Study on the Substructure of Copper-based 18R Martensites by Transmission Electron Microscopy. 1983. 147 folhas. Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas) – Katholieke Universiteit Leuven, KUL, Belgium, 1983.
- ³² HUME-ROTHERY, W. Estruturas das Ligas de Ferro: Introdução Elementar. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1968.
- ³³ ANDRADE, Margareth Spangler. Características Estruturais e Termomecânicas de Uma Liga NiTi Aproximadamente Equiatômica na Faixa de Temperatura 20-100°C. 1978. 114 folhas. Dissertação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 1978.
- ³⁴ LESLIE, W. C. The Physical Metallurgy of Steels. New York: Editora McGraw-Hill, 1981.
- ³⁵ WASILEWSKI, R.J. On the Nature of the Martensitic Transformation. Metallurgical Transaction A, v.6A, p.1405-1418. 1975.
- ³⁶ GIL, F. J. e PLANELL, J. A. In vitro thermomechanical ageing of Ni-Ti alloys. J.Biomater.Appl.v.12, p. 237-248, 1998.

- ³⁷ DELAEY, L.; VAN HUMBEECK, J.; CHANDRASEKARAN, M.; JANSEN, J.; ANDRADE, M.; MWAMBA, N. The Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. *Metals Forum*. v. 4, n. 3, p. 164-175, 1981.
- ³⁸ ANDRADE, M. S.; SILVA, E. M. Características Estruturais e Mecânicas de uma Liga Ti-Ni no intervalo de 20-100°C. *Metalurgia*, v. 276, p. 719-722, 1980.
- ³⁹ MURRAY, J. L. Ni-Ti (Nickel-Titanium) Phase Diagram. ASM International, (CD-ROM), 1996
- ⁴⁰ CULLITY, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*. New York: Editora Addison Wesley Pub., New York, 1967.
- ⁴¹ CALLISTER Jr, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction: Structures of Metals and Ceramics*. 6th edition. New York: John Wiley & Sons, 2003, chapter 3, p. 42
- ⁴² ALLAFI, J. K.; REN, X.; EGGELER, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 50, p. 793-803, 2002.
- ⁴³ OTSUKA, K.; REN, X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A273-275, p. 89-105, 1999.
- ⁴⁴ KHALIL-ALAFI, J.; SCHMAHL, W. W.; WAGNER, M.; SITEPU, H.; TOEBBENS, D. M.; EGGELER, G. The influence of temperature on lattice parameters of coexisting phases in NiTi shape memory alloys – a neutron diffraction study. *Materials Science and Engineering*, v. A 378, p. 161-164, 2004.
- ⁴⁵ FIGUEIREDO, A.M.G. Caracterização da fadiga mecânica de baixo ciclo em ligas superelásticas de NiTi. 2006. 235 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - CPGEM/UFMG, 2006.
- ⁴⁶ KHALIL-ALAFI, J.; DLOUHY, A.; EGGELER, G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, v. 50, p. 4255-4274, 2002.

- ⁴⁷ MICHUTTA, J.; CARROLL, M. C.; YAWNY, A.; SOMSEN, C.; NEUKING, K.; EGGELER, G. martensitic phase transformation in Ni-rich NiTi single crystals with one family of Ni₄Ti₃ precipitates. *Materials Science and Engineering*, v. A 378, p. 152-156, 2004.
- ⁴⁸ *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, 2000.
- ⁴⁹ KHALIL-ALAFI, J.; EGGELER, G.; DLOUHY, A.; SCHMAHL, W. W.; SOMSEN, C. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, v. A 378, p. 148-151, 2004
- ⁵⁰ LANGELAAR, M.; VAN KEULEN, F. A simple R-phase transformation model for engineering purposes. *Materials Science and Engineering*, v. A 378, p. 507-512, 2004.
- ⁵¹ HSIEH, S. F.; WU, S. K. Damping characteristics of a Ti_{40,5} Ni_{49,5} Zr Shape Memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. V.403, p. 154-160, 2005.
- ⁵² WU, M. H. *Nitinol Applications in Medical Devices and Implants*. 2006. Folheto de divulgação. Seminário - The Macrogram, Hartford Chapter of the ASM International, 2006.
- ⁵³ <http://www.westechmat.com/stents.html>, acessado em 08/04/2009.
- ⁵⁴ <http://www.fitec.co.jp/ftm/english/nt-e/appli/sousingu.htm>, acessado em 08/04/2009
- ⁵⁵ <http://www.endosmart.com/index.php?id=32>, acessado em 08/04/2009.
- ⁵⁶ VAN HUMBEECK, J. Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A273-275, p. 134-148,1999.
- ⁵⁷ http://www.memory-metalle.de/html/01_start/index_outer_frame.htm, acessado em 08/04/2009.
- ⁵⁸ <http://www.nuglasses.co.uk/magazine.asp?art=5> acessado em: 08/04/2009.
- ⁵⁹ <http://stylenews.peoplestylewatch.com/2007/02/12/be-sexy-and-sup/> acessado em: 08/04/2009.
- ⁶⁰ <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/takeout/talktogo.pdf>, acessado em 08/04/2009.

- ⁶¹ GALLAGHER, P. K. Handbook of thermal analysis and Calorimetry: Volume 5 Recent advances, techniques and applications. 1st edition. Hungary: Elsevier, 2008, chapter 17, p. 631.
- ⁶² BRANTLEY, W. A.; IJIMA, M.; GRENTZER, T. H. Temperature-modulated DSC provides new insight about nickel-titanium wire transformations. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics 124 p.387-394, 2003.
- ⁶³ Catálogo da TA Instruments: TA-087A.
- ⁶⁴ SCHÜLLER, E.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes. Materials Science and Engineering A 378. p.65-169, 2004.
- ⁶⁵ RITCHIE, I. G.; MATHEW, P. M.; PAN, Z. I.; OSBORNE, C.; PRIKRYL, J. K. Mechanical Relaxation Spectroscopy in Steel Wire Research. Wire Journal International. p. 201-218, 1989.
- ⁶⁶ SANTOS, T. F. de A. Atrito interno em aços inoxidáveis austeníticos contendo martensita induzida por deformação. 2007. 96 folhas. Dissertação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto. REDEMAT. Ouro Preto – MG. 2007.
- ⁶⁷ BLANTER, M. S.; GOLOVIN, I. S.; DE BATIST, R.; GOLOVIN, S. A. The Finkelshtain-Rosin Effect in Deformed F.C.C. Steels. Journal of Alloys and Compounds, v. 310, p. 418-422, 2000.
- ⁶⁸ MACHADO, Leandro Ferreira. Projeto: Atrito Interno em Aços Inoxidáveis Austeníticos. 2009. 96 folhas. Relatório final (Programa institucional de Bolsas para Graduandos (PIBG)) - CETEC-FAPEMIG, 2009.
- ⁶⁹ OTSUKA, K.; REN, X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-based Shape Memory Alloys, Progress in Materials Science 50, p.511-678, 2005.
- ⁷⁰ FAN G.; CHEN W.; YANG S.; ZHU J.; REN X.; OTSUKA K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys. Acta Materialia 52, p. 4351–4362, 2004.

- ⁷¹ ANTONUCCI, V.; FAIELLA, G.; GIORDANO, M.; MENNELLA, F.; NICOLAIS, L. Electrical resistivity study and characterization during NiTi phase transformations. *Termochimica Acta*, v. 462, p. 64-69, 2007.
- ⁷² MATSUMOTO, H. Electrical resistivity of NiTi with high transformation temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 370, p. 244-248, 2004.
- ⁷³ AL-AQL, A. A. The effect of thermal cycling on transformations of Nitinol alloy by means of electrical resistivity measurements. *J. king Saud Univ*, v. 9, Science 2, p. 201-210, 1997.
- ⁷⁴ LEE, J. Y.; MCINTOSH, G. C.; KAISER, A. B.; PARK, Y. W.; KAACK, M.; PELZL, J.; KIM, C. K.; NAHM, K. Thermopower behavior for the shape memory alloy NiTi. *Journal of Applied Physics*, v. 89, p. 6223-6227, 2001.
- ⁷⁵ MARTINS, Rui Miguel dos Santos. *In-situ* X-ray Diffraction Studies During Growth of Ni-Ti Shape Memory Alloy Films and Their Complementary ex-situ Characterization. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – UNL, 2008.
- ⁷⁶ SANTOS, Christian Mariani Lucas dos. Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma. 2006. 156 folhas. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ. 2006.
- ⁷⁷ DUERIG, T. W.; Some unsolved aspects of Nitinol. *Materials Science and Engineering A* 438-440, p.69-74, 2006.
- ⁷⁸ OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics* 7, p. 511-529, 1998.
- ⁷⁹ FAN, G.; CHEN, W.; YANG, S.; ZHU, J.; REN, X. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia* 52, p. 4351-4362, 2004.
- ⁸⁰ NAM, T.; LEE, J.; JUNG, D.; YU, C.; LIU, Y.; KIM, Y. Transformation behaviour of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloy ribbons with nano Ti₂Ni particles. *Materials Science and Engineering A* 449-451, p. 1041-1044, 2007.