

**ANÁLISE DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA TiNi COM O  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SUJEITA A TRATAMENTOS  
TÉRMICOS E DEFORMAÇÃO**

**EVERTON MAICK RANGEL PESSANHA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
MARÇO - 2012**

**ANÁLISE DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA TiNi COM O  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SUJEITA A TRATAMENTOS  
TÉRMICOS E DEFORMAÇÃO**

**EVERTON MAICK RANGEL PESSANHA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
MARÇO – 2012

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

19/2012

Pessanha, Everton Maick Rangel

Análise de estrutura e propriedades da liga TiNi com o efeito de memória de forma sujeita a tratamentos térmicos e deformação / Everton Maick Rangel Pessanha. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xvii, 161 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 142-151.

1. Liga TiNi 2. Efeito de memória de forma 3. Tratamento térmico 4. Estrutura 5. Propriedades I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e

**ANÁLISE DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA TiNi COM O  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SUJEITA A TRATAMENTOS  
TÉRMICOS E DEFORMAÇÃO**

**EVERTON MAICK RANGEL PESSANHA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

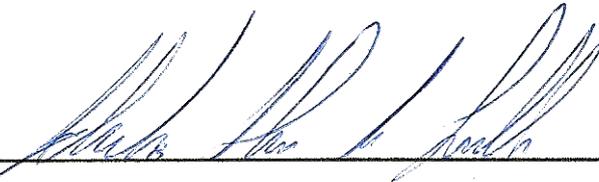
Aprovado em 23 de março de 2012

Comissão Examinadora:



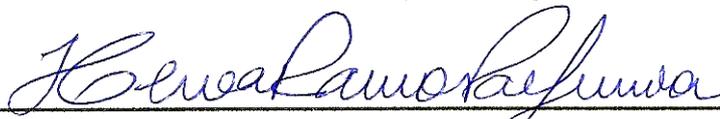
---

Prof<sup>ª</sup>. Elaine Cristina Pereira – (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais – Fac. REDENTOR)



---

Prof<sup>º</sup>. Eduardo Atem de Carvalho – (PhD. Engenharia Mecânica – UENF)



---

Prof<sup>º</sup>. Herval Ramos Paes Júnior – (D.Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF)



---

Prof<sup>ª</sup>. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD. Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF)

*“Cabe ao homem formular projetos em seu coração, mas do senhor vem a resposta da língua. Todos os caminhos parecem puros ao homem, mas o senhor é quem pesa os corações. Confia teus negócios ao Senhor e teus planos terão bom êxito. Meu filho, se acolheres minhas palavras e guardares com carinho meus preceitos, ouvindo com atenção a sabedoria e inclinando teu coração para o entendimento; se tu apelares à penetração, se invocares a inteligência, buscando-a como se procura a prata; se a pesquisares como um tesouro, então compreenderás o temor ao senhor, e descobrirás o conhecimento de Deus, porque o senhor é quem dá a sabedoria, e de sua boca é que procedem a ciência e a prudência.”*

*(Pr. 16:1-3, 1-6)*

A Deus,

responsável por todas as minhas conquistas.

A minha avó Carmencita Pessanha (*in memoriam*) e a minha mãe Inácia Rangel Pessanha pelo amor e proteção de cada dia e mais ainda por acreditar em mim, no meu sonho, mesmo nos momentos em que eu desacreditava.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo o que tem feito em minha vida e de muito mais que vem preparando para mim. Agradeço pela força nos momentos em que pensei que não conseguiria, pelos momentos indescritíveis de alegria ao lado de pessoas especiais e ainda pelos momentos de tribulação que me fizeram fortes para seguir em frente. Porque eu estou bem certo de que nem a morte, nem a vida, nem os anjos, nem os principados, nem as coisas do presente, nem do porvir, nem os poderes, nem a altura, nem a profundidade, nem qualquer outra criatura poderá separar-nos do amor de Deus, que está em Cristo Jesus, nosso Senhor (Romanos 8:38-39).

Agradeço a minha mãe e minha avó (*in memoriam*) por estarem comigo em todos os momentos e acreditarem que eu seria capaz de completar mais esta etapa da minha vida.

Agradeço as minhas irmãs Tatiana e Thávila por fazerem parte da minha vida e estarem sempre comigo nos momentos que mais preciso. Também agradeço a minha família, primos, tios, sobrinhos que sempre torceram por mim me apoiando e tendo orgulho de cada caminho percorrido.

Agradeço a minha amiga e professora Marlúcia e Vera pelo incentivo durante a minha graduação e mais ainda por ter dado o apoio de continuar os estudos ingressando na pós-graduação.

Agradeço a minha orientadora e amiga professora Lioudmila por cada minuto de atenção na execução deste trabalho me proporcionado um conhecimento e experiência a cada dia e mais ainda pela paciência, comprometimento, confiança e dedicação, sendo uma pessoa que terei o maior prazer de me espelhar profissionalmente. Agradeço também ao professor Anatoliy (*in memoriam*) pelos momentos eternos de aprendizagem e contribuição na pesquisa e que tive o prazer de aprender um pouco, deixando-nos um grande exemplo de dedicação e o conhecimento semeado na UENF.

Agradeço a minha amiga Renata que sempre esteve comigo nesta trajetória e que juntos estamos realizando a concretização de um objetivo de vida e que a cada minuto conquistado e de aprendizado foram realizados juntos. Agradeço pelas palavras de conforto de amizade nos momentos de desespero.

Agradeço também aos meus amigos que estiveram comigo em mais esta etapa da minha vida e que compreenderam cada minuto de distância, em especial Giselly de Carvalho, Maria Fernanda, Cleitor, Luciane, Danielle Franklin, Daniele Hitter, Geórgia, Pollyana e Gisele Vieira.

Agradeço ainda aos meus amigos conquistados na UENF e que passaram a fazer parte desta história de conquistas em especial a Nádia, por cada momento que passamos juntos, horas de estudo, de alegria, conversas, pelo incentivo e companheirismo. Agradeço também ao Silvio e a Zulmira, por sua amizade e auxílio nos momentos que mais precisava, bem como a Ana Paula, Emillene, Fernanda, Fabio, Márcia, Marília, Monique, Rogério, Cristiane e Ricardo, que juntos passamos por aflições, discutimos as dúvidas e dividimos as alegrias durante o curso e que ficaram registrados para sempre.

Agradeço ao ex-estagiário do laboratório Anderson e ao Andrey, bolsista de iniciação científica, que me ajudaram bastante nas tarefas no laboratório na preparação das amostras e que passaram a fazer parte da minha vida se tornando grandes amigos.

Agradeço aos professores Sérgio Neves, Herval Paes, Eduardo Atem, Luís Augusto Terrones, Carlos Maurício, Ana Lúcia, Marcello Filgueira, Angelus Giuseppe e Ruben Sanchez pelo apoio e por cada momento de aprendizado obtido nas disciplinas que contribuíram para que tivesse sucesso no curso.

Agradeço ainda a Shirlene, pelo apoio e conversas nos momentos de aflição. Agradeço também ao técnico Carlan pela disponibilidade nos momentos em que precisei realizar os ensaios de deformação, a Tereza pela realização das análises de DSC, a Luciana pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e análise de difração de raios X e ao Rômulo e ao Renan Carreiro pelo auxílio no forno para o tratamento térmico.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para esta conquista, fruto de muito trabalho e de momentos de constante aprendizado a cada dia e ainda desejo muito obrigado por fazerem parte da minha vida.

---

---

**SUMÁRIO**

ÍNDICE DE FIGURAS .....	V
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS ESPECÍFICOS .....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XVII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objetivos Geral .....	3
1.1.1. Objetivos Específicos .....	3
1.2. Justificativas .....	4
1.2.1. Importância Científica .....	4
1.2.2. Importância Econômica .....	4
1.2.3. Importância Tecnológica .....	5
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. Influência da Composição Química e Temperatura na Estrutura das Ligas de TiNi .....	6
2.1.1. Diagrama de Fase Estável do Sistema Ti-Ni .....	7
2.1.2. Fases Metaestáveis do Sistema Ti-Ni .....	12
2.1.2.1. Estrutura Cristalina da Fase B2 .....	14
2.1.2.2. Estrutura Cristalina da Fase Martensita B19' .....	15
2.1.2.3. Estrutura Cristalina da Fase R .....	16
2.1.3. Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR) .....	17
2.1.3.1. Aspectos Termodinâmicos das TMR .....	20
2.1.3.2. Transformações Martensíticas em Ligas a Base de TiNi ....	22
2.2. Influência da Composição Química e Temperatura nas Propriedades das Ligas TiNi .....	24
2.2.1. Temperaturas Críticas das Ligas TiNi .....	27
2.2.2. Efeitos Não Elásticos .....	29
2.2.2.1. Efeito de Memória de Forma (EMF) .....	30
2.2.2.2. Efeito de Memória de Forma Reversível (EMFR) .....	34

---

---

2.2.2.3. Superelasticidade (SE) .....	35
2.2.2.4. Relação entre o EMF e SE .....	36
2.2.3. Comportamento Mecânico das Ligas de TiNi .....	38
2.2.4. Módulo de Elasticidade e Atrito Interno .....	41
2.2.5. Propriedades Elétricas .....	45
2.3. Aplicações das ligas TiNi com EMF .....	48
2.3.1. Aplicações na Área Tecnológica .....	49
2.3.2. Aplicações na Área Odontológica .....	54
2.3.3. Aplicações na Área Médica .....	56
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
3.1. Material Utilizado .....	61
3.1.1. Alinhamento do Fio .....	61
3.2. Tratamento Térmico .....	62
3.3. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	63
3.4. Análise de Densidade .....	63
3.5. Análise Difratométrica .....	64
3.6. Análise Microestrutural da Liga de TiNi .....	64
3.6.1. Preparação Metalográfica .....	64
3.6.2. Microscopia Ótica .....	66
3.6.3. Microdureza Vickers .....	66
3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	67
3.7. Ensaio de Deformação por Compressão .....	68
3.8. Análise de Propriedades Elétricas .....	68
3.9. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial .....	70
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72
4.1. Análise Química da Liga TiNi .....	72
4.2. Análise de Densidade da Liga TiNi .....	78
4.3. Influência de Tratamento Térmico na Estrutura e Propriedades da Liga TiNi .....	79

---

---

4.3.1. Análise Estrutural por Difração de Raios X .....	79
4.3.1.1. Estrutura da Liga TiNi no Estado Inicial .....	79
4.3.1.2. Liga TiNi Recozida a 300 °C .....	80
4.3.1.3. Liga TiNi Recozida a 350 °C .....	81
4.3.1.4. Liga TiNi Recozida a 400 °C .....	82
4.3.1.5. Liga TiNi Recozida a 450 °C .....	83
4.3.1.6. Liga TiNi Recozida a 470 °C .....	85
4.3.1.7. Liga TiNi Recozida a 500 °C .....	86
4.3.1.8. Liga TiNi Recozida a 550 °C .....	87
4.3.1.9. Resumo e Discussão da Seção 4.3.1. ....	88
4.3.2. Microscopia Ótica da Liga TiNi Recozida .....	88
4.3.2.1. Liga TiNi Recozida a 300 °C .....	89
4.3.2.2. Liga TiNi Recozida a 350 °C .....	90
4.3.2.3. Liga TiNi Recozida a 400 °C .....	91
4.3.2.4. Liga TiNi Recozida a 450 °C .....	92
4.3.2.5. Liga TiNi Recozida a 470 °C .....	93
4.3.2.6. Liga TiNi Recozida a 500 °C .....	94
4.3.2.7. Liga TiNi Recozida a 550 °C .....	95
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura da Liga TiNi Recozida .....	96
4.3.4. Análise de Resistividade Elétrica da Liga TiNi Recozida .....	98
4.3.5. Microdureza Vickers da Liga TiNi Recozida .....	101
4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial da liga TiNi Recozida .....	104
4.4. Influência do Tratamento Térmico e Deformação na Estrutura e Propriedades da Liga TiNi .....	112
4.4.1. Comportamento Mecânico da Liga TiNi Recozida .....	112
4.4.2. Análise Estrutural por Difração de Raios X .....	120
4.4.2.1. Liga TiNi Recozida a 300 °C e Deformada .....	120
4.4.2.2. Liga TiNi Recozida a 350 °C e Deformada .....	122
4.4.2.3. Liga TiNi Recozida a 400 °C e Deformada .....	123
4.4.2.4. Liga TiNi Recozida a 450 °C e Deformada .....	124
4.4.2.5. Liga TiNi Recozida a 470 °C e Deformada .....	125
4.4.2.6. Liga TiNi Recozida a 500 °C e Deformada .....	126
4.4.2.7. Liga TiNi Recozida a 550 °C e Deformada .....	127

---

---

4.4.2.8. Resumo e Discussão da Seção 4.4.2. ....	128
4.4.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	130
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....	139
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES .....	141
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	142
APÊNDICE A .....	153
APÊNDICE B .....	154
APÊNDICE C .....	158

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Diagrama de fases estáveis do sistema Ti-Ni (Adaptado do Handbook, 2010).
- FIGURA 2** – Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômicas de TiNi (Saburi, 1998).
- FIGURA 3** – Curva TTT para a liga Ti-52 %at.Ni (Nishida *et al.*, 1986).
- FIGURA 4** – Detalhe do diagrama de fase Ti-Ni entre a fase TiNi (B2) e a fase TiNi<sub>3</sub>, com a fase Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> metaestável (Otsuka e Ren, 2005).
- FIGURA 5** – Representação da célula unitária da fase B2 da liga TiNi (Handbook, 1992).
- FIGURA 6** – Representação da célula unitária da fase martensítica B19' da liga TiNi (Adaptado de Huang *et al.*, 2003; Otsuka e Ren, 2005; Saburi, 1998).
- FIGURA 7** – Representação da estrutura cristalina da fase intermediária R (b) formada pelo alongamento em uma das direções  $\langle 111 \rangle$  da rede B2 (a) (Miyazaki, 2009).
- FIGURA 8** – Modelo simplificado da transformação martensítica (Otsuka e Wayman, 1998).
- FIGURA 9** – Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensita, e suas relações com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$ .  $\Delta T_s$  é o super-resfriamento requerido para a transformação (Otsuka e Wayman, 1998).
- FIGURA 10** – Três caminhos de transformação para ligas á base de TiNi (Otsuka e Ren, 2005).

- FIGURA 11** – Influência da concentração de Ni na liga TiNi resfriada a partir de 800 °C em suas temperaturas de transformação  $M_s$ ,  $M_f$  e  $T_R$  (Lotkov e Grishkov, 1985).
- FIGURA 12** – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR quando resfriada e aquecida (Adaptado de Matlakhova *et al.*, 1986).
- FIGURA 13** – Determinação das temperaturas críticas de transformação de fase da liga TiNi por DSC (Suzuki, 1998).
- FIGURA 14** – Comportamento de memória de forma (Huang, 1998).
- FIGURA 15** – Apresentação esquemática do EMF e EMFR, numa amostra de TiNi previamente deformada por tração até 12% (Adaptado de Matlakhova, 1988).
- FIGURA 16** – Esquema da deformação e recuperação da forma no mecanismo de EMF com a representação das estruturas cristalinas das fases austenítica e martensítica (Otsuka e Wayman, 1998; Uehara, 2010).
- FIGURA 17** – Curva tensão versus deformação para o mecanismo de Superelasticidade (Huang, 1998).
- FIGURA 18** – Esquema representando a região de efeito de memória de forma e superelasticidade das coordenadas tensão-temperatura; (A) representa o limite para altas tensões críticas e (B) representa o limite para baixas tensões críticas (Otsuka e Wayman, 1998).
- FIGURA 19** – Relação típica tensão versus deformação (Huang *et al.*, 2005).
- FIGURA 20** – Classificação da curva tensão-deformação de acordo com as temperaturas de ensaio para as ligas Ti-Ni exibindo tanto a fase R quanto as transformações martensíticas (Miyazaki, 1996; Miyazaki, 2009).

- FIGURA 21** – Curva tensão versus deformação de uma liga TiNi policristalina sob tensões cíclicas e módulo de elasticidade medido em alguns pontos (Huang, 1998).
- FIGURA 22** – Relação tensão versus deformação (Huang e Lim, 2003).
- FIGURA 23** – Evolução do módulo de Young versus deformação de transformação (Huang e Lim, 2003).
- FIGURA 24** – Resultados típicos da curva tensão versus deformação e Módulo de Young versus deformação em fio de TiNi. (a) 24 °C no resfriamento, (b) 80 °C no aquecimento (Huang *et al.*, 2005).
- FIGURA 25** – Curva de resistividade versus temperatura para a liga Ti-51 %at.Ni envelhecida a 400 °C por 24 h (Wu *et al.*, 2006).
- FIGURA 26** – Curva de resistividade elétrica versus temperatura para os laminados a quente de ligas Ti-50 %at.Ni (Wu *et al.*, 2006).
- FIGURA 27** – Esquema do controle da aba de um condicionador de ar vinculada ao sistema para o controle de fluxo de ar (Ohkata e Suzuki, 1998).
- FIGURA 28** – Modelo de um protótipo de uma mão com atuadores de LMF a base de TiNi. (a) Modelo em CAD e (b) protótipo da mão desenvolvida (Andrianesis *et al.*, 2010).
- FIGURA 29** – O dispositivo Cryocon em contato entre o pino e soquete (Harrison e Hodgson, 1975).
- FIGURA 30** – Tratamento ortodôntico utilizando o fio superelástico de TiNi. (a) Período inicial do tratamento com o fio 0,017 x 0,025 polegadas de liga TiNi no nivelamento dos dentes superiores. (b) Foto após um mês de tratamento, nenhum ajuste foi executado no arco nesse período (Minervino *et al.*, 2000).
- FIGURA 31** – Imagem da espátula cerebral em operação (Tobushi *et al.*, 2010).

- FIGURA 32** – Exemplo de espátula cerebral de LMF a base de TiNi produzida por fundição de precisão. (a) Espátula cerebral inteira tipo ancinho; (b) Espátula cerebral logo após a fundição de precisão; (c) Espátula cerebral tipo ancinho de ponta (Tobushi *et al.*, 2010).
- FIGURA 33** – Hastes de Harrington, (a) de aço inoxidável com ganchos, como adquirido, e (b) de TiNi encurtado por curvaturas (Schmerling *et al.* 1975).
- FIGURA 34** – (a) Esquema do sistema venoso de um corpo humano. Durante procedimentos cirúrgicos êmbolos podem ser desalojados para o fluxo sanguíneo no coração. (b) Filtros de TiNi, como o Simon, são colocados na veia cava para interceptar e romper os êmbolos (Duerig *et al.*, 1999; Pelton *et al.*, 2000).
- FIGURA 35** – Arranjo experimental para medidas de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas (Giroto e Santos, 2002).
- FIGURA 36** – Esquema do ciclo de resfriamento e aquecimento para a análise de DSC.
- FIGURA 37** – Imagem da microestrutura da liga TiNi recozida investigada por EDS no MEV obtida em um aumento de 100x.
- FIGURA 38** – Espectro de Energia de Raios X (EDS) obtida da liga TiNi determinada por microanálise em área.
- FIGURA 39** – Microestrutura da liga TiNi analisada por EDS no MEV no aumento de 1000x, com a indicação dos pontos 1 e 2 para a análise pontual.
- FIGURA 40** – Espectro de Energia de Raios X (EDS) obtido da liga TiNi determinada por microanálise pontual referente ao ponto 1(a) e ao ponto 2(b).
- FIGURA 41** – Região da superfície da liga TiNi analisada por EDS ao longo de uma linha no MEV no aumento de 3000x.

- FIGURA 42** – Mapeamento em raios X de Ti (a) e Ni (b) e microanálise por EDS em linha característicos de Ti (c) e Ni (d) da liga TiNi analisada.
- FIGURA 43** – Difração de raios X da liga TiNi no estado inicial.
- FIGURA 44** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 300 °C.
- FIGURA 45** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 350 °C.
- FIGURA 46** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 400 °C.
- FIGURA 47** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 450 °C.
- FIGURA 48** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 470 °C.
- FIGURA 49** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 500 °C.
- FIGURA 50** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 550 °C.
- FIGURA 51** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 300 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320X (a) e 500X (b) e após o ataque nos aumentos de 320X (c) e 500X (d).
- FIGURA 52** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 350 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).
- FIGURA 53** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 400 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).
- FIGURA 54** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 450 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).
- FIGURA 55** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 470 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

- FIGURA 56** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 500 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).
- FIGURA 57** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 550 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).
- FIGURA 58** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 300 °C observada no Microscópio Eletrônico de Varredura nos aumentos de 1000x (a), 1500x (b), 2000x (c) e 3000x (d).
- FIGURA 59** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 450 °C observada no Microscópio Eletrônico de Varredura nos aumentos de 3000x (a) e 5000x (b).
- FIGURA 60** – Resistividade elétrica da liga da liga TiNi recozida em diferentes temperaturas.
- FIGURA 61** – Microdureza Vickers em função das temperaturas de recozimento.
- FIGURA 62** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 350 °C (a), 400 °C (b), 470 °C (c) e 550 °C (d), observada por interferência diferencial no aumento de 400x.
- FIGURA 63** – Análise térmica por DSC durante o aquecimento e resfriamento no primeiro e segundo ciclo da liga TiNi recozida a 300 °C.
- FIGURA 64** – Análise térmica por DSC durante o aquecimento e resfriamento no primeiro e segundo ciclo da liga TiNi recozida a 350 °C (a), 400 °C (b), 450 °C (c), 470 °C (d), 500 °C (e) e 550 °C (f).
- FIGURA 65** – Temperaturas críticas de transformação no aquecimento (a) e no resfriamento (b) obtidas por DSC em função das temperaturas de recozimento da liga TiNi no primeiro ciclo térmico.

- FIGURA 66** – Histerese térmica em função das temperaturas de recozimento da liga TiNi no primeiro ciclo térmico.
- FIGURA 67** – Curva tensão-deformação da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada mostrando os pontos onde se inicia e termina o patamar de “pseudo-escoamento”.
- FIGURA 68** – Curva de tensão a 10% da liga TiNi em função da temperatura de recozimento.
- FIGURA 69** – Curva de deformação acumulada da liga TiNi, após 10% de deformação total, em função da temperatura de recozimento.
- FIGURA 70** – Curva de tensão máxima (a) e deformação total (b) da liga TiNi em função da temperatura de recozimento.
- FIGURA 71** – Curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida em distintas temperaturas.
- FIGURA 72** – Detalhe da curva tensão-deformação da liga TiNi recozida e deformada em 10%.
- FIGURA 73** – Comportamento dos módulos de elasticidade E1 e E2 para a liga TiNi recozida.
- FIGURA 74** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada.
- FIGURA 75** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 350 °C e deformada.
- FIGURA 76** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 400 °C e deformada.
- FIGURA 77** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 450 °C e deformada.
- FIGURA 78** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 470 °C e deformada.
- FIGURA 79** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 500 °C e deformada.
- FIGURA 80** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 550 °C e deformada.

- FIGURA 81** – Amostra de TiNi tratada termicamente a 300 °C e deformada até a fratura. (a) As duas partes da amostra fraturada vistas de cima. (b) As duas partes da amostra observadas na lateral exibindo um plano inclinado de 45°.
- FIGURA 82** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 300 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 15x (a), 350x (b), 1000x (c), 2000x (d), 35x (e) e 500x (f).
- FIGURA 83** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 350 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 36x (a), 200x (b), 60x (c), 200x (d, e) e 500x (f).
- FIGURA 84** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 400 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 100x (a), 300x (b), 700x (c), 1500x (d), 100x (e) e 500x (f).
- FIGURA 85** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 450 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 100x (a), 200x (b), 500x (c), 300x (d) e 1000x (e, f).
- FIGURA 86** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 470 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 33x (a), 300x (b), 20x (c), 1000x (d), 500x (e) e 2000x (f).
- FIGURA 87** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 500 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 19x (a), 500x (b, c), 2000x (d), 60x (e) e 1000x (f).
- FIGURA 88** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 550 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 33x (a), 400x (b), 60x (c), 300x (d), 18x (e) e 500x (f).

---

---

**ÍNDICE DE TABELAS**

- TABELA 1** – Composição, símbolo de Pearson e grupo espacial das fases TiNi, por J. L. Murray, 1991 (Handbook, 1992).
- TABELA 2** – Semelhança cristalográfica entre a fase parente B2 e a fase R com eixos hexagonais (H) (Adaptado de Fukuda *et al.*, 1992).
- TABELA 3** – Propriedades úteis das ligas de TiNi com EMF (DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).
- TABELA 4** – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise em área.
- TABELA 5** – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise pontual.
- TABELA 6** – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise em linha.
- TABELA 7** – Resultados de densidade da liga TiNi por pesagem hidrostática.
- TABELA 8** – Tratamento estatístico dos resultados de densidade da liga TiNi por pesagem hidrostática.
- TABELA 9** – Fases presentes na liga TiNi recozidas, identificadas por difração de raios X.
- TABELA 10** – Tratamento estatístico das medidas de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas da liga TiNi tratada termicamente em distintas temperaturas.
- TABELA 11** – Microdureza Vickers da Liga TiNi tratada termicamente em distintas temperaturas.
- TABELA 12** – Temperaturas de TMR durante aquecimento da liga TiNi recozida.

---

---

**TABELA 13** – Temperaturas de TMR durante resfriamento da liga TiNi recozida.

**TABELA 14** – Resultados de tensão e deformação no início e no fim do patamar de “pseudo-escoamento” da liga TiNi recozida.

**TABELA 15** – Resultados das curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida.

**TABELA 16** – Fases presentes na liga TiNi recozidas e deformadas por difração de raios X.

**LISTA DE SÍMBOLOS ESPECÍFICOS**

$A_d$	Temperatura acima da qual a fase de alta temperatura pode ser induzida por tensão
$A_f$	Temperatura final de transformação de fase austenítica
$A_s$	Temperatura inicial de transformação de fase austenítica
$A_s-A_f$	Intervalo de transformação martensítica reversa
$A_o$	Temperatura inicial em que a transformação ocorre de modo intensivo ( <i>on-set</i> ) no aquecimento
$A_p$	Temperatura no pico onde o fluxo de calor é máximo, no aquecimento
$A_{of}$	Temperatura final em que a transformação ocorre de modo intensivo ( <i>off-set</i> ) no aquecimento
$a, b \text{ e } c$	Parâmetro de rede
$a_R \text{ e } c_R$	Parâmetro de rede da fase R
B2	Fase parente das ligas TiNi com estrutura CCC
B19	Fase intermediária ortorrômbica das ligas de TiNi
B19'	Fase produto das ligas TiNi com estrutura monoclinica
CsCl	Cloreto de céσιο
DO <sub>24</sub>	Tipo da estrutura hexagonal ordenada da fase TiNi <sub>3</sub>
E	Módulo de Elasticidade ou módulo de Young
$Fd \bar{3} m$	Grupo espacial da fase Ti <sub>2</sub> Ni
HCC	Hexagonal Compacta Complexa
HV	Microdureza Vickers
$i$	Corrente elétrica (A)
$M_d$	Temperatura abaixo da qual a martensita pode ser induzida por tensão
$M_f$	Temperatura final de transformação de fase martensítica
$M_s$	Temperatura inicial de transformação de fase martensítica
$M_s-M_f$	Transformação martensítica direta
$M_o$	Temperatura inicial em que a transformação ocorre de modo intensivo ( <i>on-set</i> ) no resfriamento
$M_p$	Temperatura no pico onde o fluxo de calor é máximo, no resfriamento
$M_{of}$	Temperatura final em que a transformação ocorre de modo intensivo ( <i>off-set</i> ) no resfriamento

---

---

$Pm\bar{3}m$	Grupo espacial da fase TiNi de alta temperatura
$P6_3/mmc$	Grupo espacial da fase TiNi <sub>3</sub>
$P2_1/m$	Grupo espacial da fase TiNi metaestável
$P3$	Grupo espacial da fase R
R	Fase intermediária das ligas TiNi com estrutura trigonal
$R_s$	Temperatura inicial da transformação de fase R
$R_f$	Temperatura final de transformação de fase R
$T_R$	Temperatura de transformação de fase R
TiNi	Composto binário de Titânio e Níquel
Ti-Ni	Diagrama binário Titânio e Níquel
TiNi'	Fase Titânio e Níquel metaestável
Ti <sub>2</sub> Ni	Composto intermetálico do lado rico em Titânio
TiNi <sub>3</sub>	Composto intermetálico do lado rico em Níquel
$\Delta T$	Histerese térmica de transformação
$\beta$	Ângulo entre os eixos de rede cristalina (em graus)
$\nu$	Coeficiente de Poisson
$\rho$	Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
$\mu$	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
V	Potencial (V)

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer Aided Desing
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EMF	Efeito de Memória de Forma
EMFR	Efeito de Memória de Forma Reversível
ENE	Efeito Não Elástico
EPMA	Electron Probe Micro-Analyzer
IMET	Instituto de Metalurgia de Moscou
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LMF	Ligas de Memória de Forma
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RJ	Rio de Janeiro
SE	Superelasticidade
SME	Shape Memory Alloy
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
TM	Transformações Martensíticas
TMR	Transformações Martensíticas Reversíveis
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

---

---

## RESUMO

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo analisar a estrutura e propriedades físicas e mecânicas da liga TiNi, com o Efeito de Memória de Forma (EMF), sujeita a vários tratamentos térmicos de recozimento, na faixa de 300 a 550 °C com resfriamento ao ar e deformação por compressão até a fratura. As ligas de TiNi possuem elevados parâmetros do EMF, alta resistência a corrosão e boa biocompatibilidade, tendo várias aplicações na área tecnológica, odontológica e médica. O presente trabalho inclui técnicas de caracterização por difração de raios X, resistividade elétrica, microdureza Vickers, Calorimetria Exploratória Diferencial, ensaio de deformação por compressão, análise química por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), de densidade e metalográfica com o auxílio de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Os resultados mostram alterações na estrutura e propriedades com o tratamento térmico e deformação. Identificou-se que a liga TiNi recozida, produzida no Instituto de Metalurgia de Moscou (IMET) na Rússia, possui estrutura composta da fase predominantemente martensítica B19', da fase intermediária R, além da fase estável Ti<sub>2</sub>Ni. Ainda foi identificada a fase de alta temperatura B2 em maiores temperaturas de tratamento térmico. A morfologia da liga recozida apresentou conformidade com o resultado encontrado por difração de raios X, com uma matriz martensítica contendo várias inclusões dispersas da fase estável Ti<sub>2</sub>Ni. A liga também foi sensível a análise térmica demonstrando transformações de fase no aquecimento e resfriamento, e as temperaturas críticas tendem a aumentar com a elevação da temperatura de recozimento, bem como a resistividade elétrica e a microdureza. Na liga deformada foi identificada a mesma fase encontrada após o tratamento térmico, no entanto a fase de alta temperatura B2 não foi revelada. A fratura com a deformação foi do tipo dúctil-frágil, resultado de deformação complexa envolvendo Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR), deformação plástica e elástica convencional. As inclusões Ti<sub>2</sub>Ni identificadas por raios X, bem como por EDS, se desfragmentaram no material em maiores temperaturas de recozimento e com a deformação, fragilizando a liga. Portanto, dentre as distintas temperaturas de tratamento térmico o recozimento a 400 °C se mostrou mais viável para obter uma combinação de propriedades e estrutura otimizada para as ligas com EMF indicando um potencial para a aplicação na área tecnológica como atuadores.

---

---

## ABSTRACT

This dissertation aims to analyze the structure and physical and mechanical properties of TiNi alloy, with the Shape Memory Effect (SME), subject to various thermal annealing treatments in the range 300-550 °C with cooling in air compression and deformation until fracture. TiNi alloys have high SME parameters, high corrosion resistance and good biocompatibility, with various applications in technology, medical and dental. This work includes techniques for characterization by X-ray diffraction, electrical resistivity, microhardness, Differential Scanning Calorimetry compression deformation test, chemical analysis by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), density and metallographic with the aid of Optical Microscopy and Scanning Electron. The results show changes in the structure and properties by thermal treatment and deformation. It was found that the annealed TiNi alloy, produced at the Institute of Metallurgy of Moscow (IMET), in Russia, has a structure composed predominantly martensitic phase B19', R intermediate phase, and the stable phase Ti<sub>2</sub>Ni. Has been identified yet the high temperature stage B2 higher temperature heat treatment. The morphology of this alloy showed accordance with the results found by X-ray diffraction with a martensitic matrix containing dispersed inclusions of various stable Ti<sub>2</sub>Ni phase. The alloy was also sensitive to thermal analysis showing changes in phase of heating and cooling, and the critical temperatures tend to increase with increasing annealing temperature as well the electrical resistivity and hardness. In the deformed alloy was identified the same phase after heat treatment, but the high temperature phase B2 was not revealed. The fracture was deformation of the ductile-brittle type, the result of complex deformation involving Reversible Martensitic Transformations (MT), the conventional elastic and plastic deformation. The inclusions Ti<sub>2</sub>Ni identified by X-rays, and by EDS defragmented to higher temperatures in the material by annealing and with the deformation weakening the alloy. Therefore, among the different heat treatment temperatures annealing at 400 °C was more feasible for a combination of structure and properties optimized for the alloys with SME indicating a potential for the application in technology as actuators.

---

---

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da tecnologia, várias descobertas na área da Metalurgia Física vem mudando totalmente a vida humana, sendo aplicadas em novas técnicas. Uma destas é a descoberta dos Efeitos Não Elásticos (ENE), que incluem o Efeito de Memória de Forma (EMF), Superelasticidade (SE), elevado amortecimento e outros, ligados às Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR) nos materiais metálicos. Estes efeitos se destacam por suas inúmeras aplicações práticas e interesse científico constante (Otsuka e Wayman, 1998; Janke *et al.*, 2005).

Em todas as ligas com ENE ocorrem TMR, no resfriamento, que se desenvolve em um intervalo de temperatura  $M_s$ - $M_f$  e no aquecimento, em um intervalo de temperatura  $A_s$ - $A_f$ . Nessas temperaturas, o material sofre as alterações drásticas não somente na sua composição física, mas também em muitas propriedades físicas e mecânicas como, por exemplo, módulo de elasticidade e módulo de cisalhamento, resistividade elétrica, limite de elasticidade, atrito interno, calor específico e expansão térmica (Matlakhova, 1988, Otsuka e Wayman, 1998; Wu, *et al.*, 1999;).

Assim, dentre várias ligas que sofrem TMR e podem exibir o EMF, com a capacidade de recuperar deformações consideráveis, se destacam ligas a base do composto intermetálico TiNi, com elevados parâmetros do EMF, alta resistência a corrosão e boa biocompatibilidade. O diagrama binário Ti-Ni é caracterizado pela presença de várias soluções sólidas e compostos intermetálicos e apresenta uma região de homogeneidade, uma faixa de solubilidade moderada para o excesso de titânio ou de níquel (Otsuka e Ren, 2005)

As ligas de TiNi, em temperaturas elevadas, possuem a estrutura CCC ordenada B2 do tipo CsCl (Margolin *et al.*, 1953; Poole e Hume-Rothery, 1954). Com o resfriamento, abaixo de  $M_s$ , ocorre uma transformação para a fase martensítica B19' com estrutura monoclinica (Otsuka e Ren, 2005). Pode ocorrer também a transformação para a fase intermediária R que possui uma estrutura trigonal (Fukuda *et al.*, 1992; Saburi, 1998). Esta transformação é caracterizada por um acentuado aumento da resistividade elétrica com a temperatura de histerese extremamente pequena (1 a 2 K) (Otsuka e Ren, 2005).

Quando as ligas de TiNi são submetidas a um procedimento termomecânico elas podem apresentar o EMF devido à reorientação das lamelas martensíticas, responsável pela geração de forças de retorno que recuperam completamente ou parcialmente a forma original do material deformado.

Dentre as principais propriedades físicas e mecânicas da liga TiNi destacam-se as propriedades elétricas sensíveis as transformações de fase, causadas pela variação na composição, ou pela temperatura ou deformação (Wasilewski, 1971; Otsuka e Wayman, 1998; He, *et al.*, 2006). Existem várias alterações na resistividade elétrica para diferentes fases de TiNi, incluindo a fase B2, a martensita B19', e a fase intermediária R. As ligas TiNi também apresentam vários estágios de transformação na curva tensão-deformação e um patamar de “pseudo-escoamento” onde ocorre as transformações estruturais correlacionadas com o acúmulo de deformação do EMF. A deformação é associada à fase R e a martensita em ligas de TiNi (Matlakhova, 1988; Miyazaki, 1996). Desta forma, as ligas de TiNi possuem uma ampla utilização na área tecnológica como atuadores, em conectores elétricos, indústria eletrônica, bem como aplicação na área médica e odontológica com implantes dentários, arames de fixação de ossos, entre outros (Miyazaki, 1996; Otsuka e Wayman, 1998; Tobushi *et al.*, 2010).

Levando em consideração que a estrutura e propriedades das ligas de TiNi são sensíveis a tratamento térmico aplicado e deformação prévia, o presente trabalho propõe o estudo da estrutura e propriedades físicas e mecânicas das ligas de TiNi, recozidas na faixa de 300 a 550 °C e resfriadas ao ar e solicitadas a deformação por compressão até atingir a fratura, com uma interrupção em 10% de deformação com descarga e retorno. A liga de TiNi, no presente trabalho, foi produzida no Instituto de Metalurgia de Moscou (IMET), na Rússia.

---

---

## 1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho possui como objetivo principal analisar a estrutura e propriedades físicas e mecânicas da liga TiNi, com o Efeito de Memória de Forma, sujeitas a vários tratamentos térmicos de recozimento na faixa de 300 a 550 °C com resfriamento ao ar e posterior deformação por compressão, até a fratura, visando contribuir cientificamente na investigação destas ligas, bem como avaliar a influência do tratamento térmico de recozimento na sua estrutura e propriedades.

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a composição química da liga TiNi, por Espectroscopia de Energia Dispersiva, e a sua densidade.
- Identificar as fases presentes na liga TiNi tratadas termicamente a 7 temperaturas, na faixa de 300 a 550 °C com resfriamento ao ar e após deformação, por análise de difração de raios X.
- Analisar a microestrutura e microdureza da liga TiNi, após tratamentos térmicos escolhidos.
- Avaliar o comportamento mecânico e propriedades mecânicas da liga TiNi submetida à deformação por compressão até atingir a fratura, após tratamentos térmicos.
- Investigar a superfície de fratura das amostras de TiNi através do Microscópio Eletrônico de Varredura, após ensaios mecânicos.
- Estudar a resistividade elétrica das ligas TiNi, sujeitas a tratamentos térmicos, sensíveis as alterações estruturais.

- Determinar as temperaturas críticas de transformação de fases durante aquecimento e resfriamento da liga TiNi, após tratamentos térmicos, por Calorimetria Exploratória Diferencial.
- Realizar uma análise sistemática das alterações estruturais e propriedades físicas, mecânicas e térmicas das ligas TiNi sujeitas a tratamentos térmicos e deformação.

## **1.2. Justificativas**

### **1.2.1. Importância Científica**

Para utilização prática das ligas TiNi com EMF, é de extrema importância ampliar o conhecimento sobre a influência de tratamentos térmicos e deformação na sua estrutura e propriedades. Sendo assim, a importância científica deste trabalho é correlacionada com a análise sistemática de tratamento térmico pelo recozimento, numa ampla faixa de temperatura, e deformação de uma liga TiNi, bem como as alterações na sua estrutura e propriedades físicas, mecânicas, térmicas e elétricas, sensíveis as alterações estruturais nas ligas com EMF.

### **1.2.2. Importância Econômica**

As ligas de TiNi demonstram um grande potencial comercial devido a extensa aplicação em várias áreas e por possuírem propriedades especiais como excelente resistência à corrosão, melhores propriedades de memória de forma, e capacidade de recuperar deformações reversíveis de até 8%, além de serem capazes de gerar forças elevadas na recuperação da forma e, assim, podem ser utilizadas como material de amortecimento e resistência ao desgaste.

O uso de elementos produzidos de TiNi pode prolongar o prazo de exploração dos equipamentos, e/ou viabilizar o desenvolvimento de novos modelos mais econômicos.

### **1.2.3. Importância Tecnológica**

As ligas a base de TiNi podem ser usadas tanto como atuadores e amortecedores, quanto na medicina, nos instrumentos e em próteses no corpo humano, podendo ser utilizadas ainda com sucesso no setor petrolífero *off-shore* e em equipamentos submersos, pois possuem alta resistência a corrosão e longo prazo em sua utilização. Este estudo é de grande importância para a cidade de Campos dos Goytacazes, RJ, uma vez que ela possui uma das maiores bacias petrolíferas do país.

---

---

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Influência da Composição Química e Temperatura na Estrutura das Ligas de TiNi

As transformações de fases podem ser classificadas de acordo com o fato de haver ou não qualquer mudança de composição para as fases envolvidas. Aquelas transformações para as quais não existem alterações na composição são denominadas transformações congruentes. De maneira contrária, no caso das transformações incongruentes, pelo menos uma das fases irá apresentar uma alteração na composição. Exemplos de transformações congruentes incluem as transformações alotrópicas e a fusão de materiais puros. As reações eutéticas e eutetóides, assim como a fusão de uma liga que pertence a um sistema isomorfo, representam transformações de fases incongruentes. Neste sentido, as fases intermetálicas são algumas vezes classificadas com base no fato de fundirem de maneira congruente ou incongruente. Para o sistema Ti-Ni, Fig. 1, existe um ponto de fusão congruente, para a solução sólida TiNi, que corresponde ao ponto de tangência para os pares de linhas liquidus e solidus a  $1310 \pm 2$  °C e 44,9 %pTi. Adicionalmente, a reação peritética é um exemplo de fusão incongruente para uma fase intermetálica (Callister, 2008).

No estado sólido as transformações de fase também podem ser difusionais e adifusionais. Nas transformações difusionais uma nova fase é formada por meio do movimento aleatório dos átomos através de distâncias relativamente longas. Estas longas distâncias de difusão são necessárias porque a nova fase tem uma composição química diferente da matriz da qual ela é formada. Como ocorre redistribuição de soluto, este tipo de transformação é dependente do tempo e da temperatura. Por outro lado, as transformações adifusionais não requerem movimentos atômicos a longas distâncias, pois não há mudança de composição química da nova fase. As transformações martensíticas são exemplos de transformações adifusionais (Wayman e Duerig, 1990). Neste sentido, destaca-se a influência da composição química, temperatura e do tempo na estrutura das fases.

Os diagramas de fases estáveis e metaestáveis são a base para a compreensão de todos os tipos de transformações de fase, incluindo as

martensíticas. Sendo assim, é de extrema importância seu estudo para o controle da estrutura de ligas, através da qual as propriedades das mesmas podem ser previstas. Os itens subsequentes abordam os diagramas de fases do sistema TiNi.

### 2.1.1. Diagrama de Fase Estável do Sistema Ti-Ni

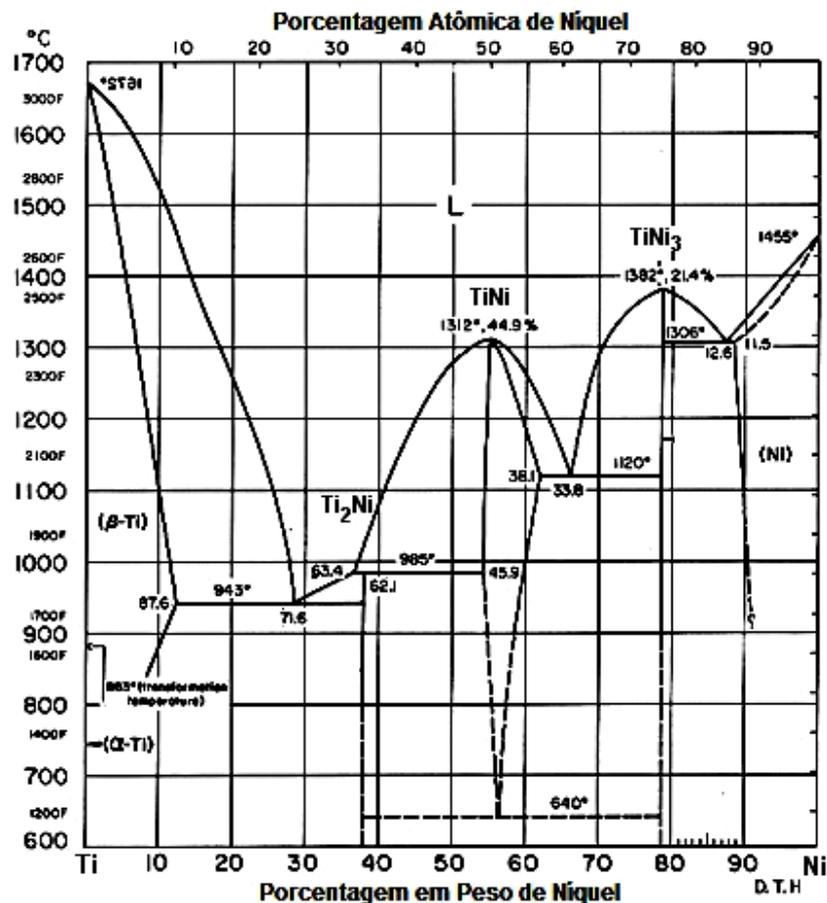
Distintos diagramas de fases estáveis do sistema Ti-Ni têm sido propostos desde 1941, devido à alta afinidade do titânio ao oxigênio, nitrogênio e carbono. O diagrama de fase do sistema TiNi é importante para tratamentos térmicos das ligas e melhoria das características de memória de forma e teve controvérsia por mais de 30 anos antes de ter sido estabelecido. A presença de uma única fase TiNi (Fig. 1) próxima da composição equiatômica foi reconhecida por Laves e Wallbaum em 1939 em altas temperaturas (Otsuka e Ren, 2005).

Duwez e Taylor (1950) relataram primeiramente a decomposição de TiNi em  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$  a 800 °C (e a 650 °C). No entanto, Margolin *et al.* (1953) utilizaram ligas de maior pureza e não encontraram qualquer evidência de decomposição. Em 1955, Poole e Hume-Rothery (1954) fizeram uma análise detalhada do diagrama de fase. Eles determinaram o limite de solubilidade da fase TiNi acima de 900 °C, usando análise metalográfica. Segundo eles, a região de homogeneidade do lado rico em Ti é muito íngreme e está próximo a 50% de Ni e limita-se pela linha de solubilidade quase vertical, enquanto que sobre o lado rico em Ni, a solubilidade diminui consideravelmente com a diminuição da temperatura, reduzindo a um valor desprezível abaixo de 500 °C.

Além disso, eles confirmaram a conclusão de Duwez e Taylor que TiNi decompõe-se em  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$ , como se pode observar na Fig. 1 do diagrama de fase Ti-Ni (Otsuka e Ren, 2005).

Após a descoberta do EMF em 1961, o diagrama de fase foi re-examinado por Wasilewski *et al.* em 1971, ao utilizar metalografia, difração de raios X e EPMA (*Electron Probe Micro-Analyzer*). Como resultado descobriram uma nova fase,  $Ti_2Ni_3$ . O resultado da análise mais próxima foi  $Ti_{42}Ni_{58}$ , mas eles sugeriram à composição anterior em virtude da incerteza envolvido na análise EPMA. Assim, apresentaram um diagrama de fases que envolve uma reação peritética a cerca de  $625 \pm 20$  °C do tipo  $TiNi + TiNi_3 \rightarrow Ti_2Ni_3$ . Constataram também que o intervalo de

solubilidade da fase TiNi é muito estreita a 500 °C (Otsuka e Ren, 2005; Wasilewski *et al.*, 1971). Existem controvérsias em relação a reação peritetóide entre vários autores. Nishida *et al.* (1986) em seu trabalho não encontrou nenhuma evidência de qualquer das reações eutetóide ou peritetóide, previamente relatadas, em ligas quase equiatômicas de TiNi ricas em Ni. No entanto, Otsuka e Ren (2005) e Saburi (1998) apresentaram em seu trabalho diagrama de fases proposto por Massalski *et al.* (1990) com a presença da reação eutetóide a  $630 \pm 10$  °C, como o diagrama Ti-Ni mostrado na Fig. 1.

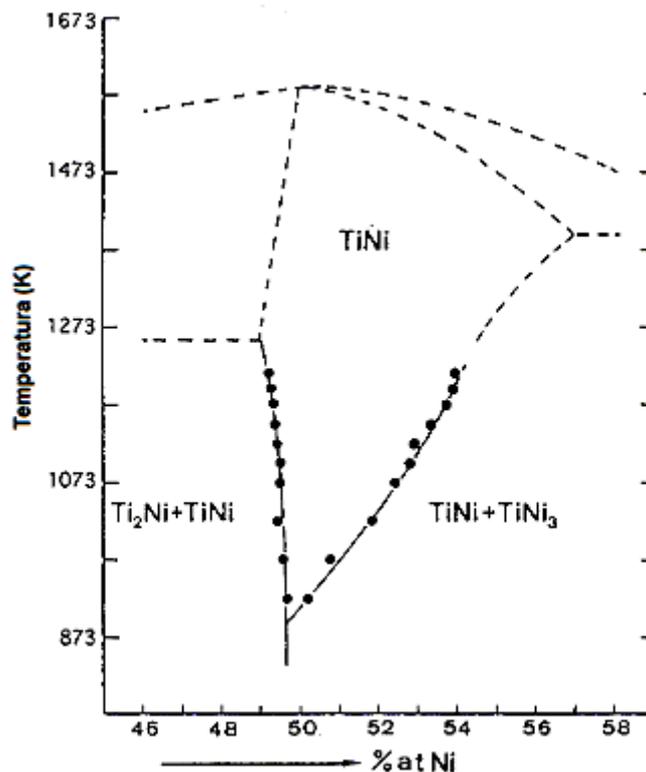


**Figura 1** – Diagrama de fases estáveis do sistema Ti-Ni (Adaptado do Handbook, 2010).

A Fig. 2 demonstra o detalhe do diagrama de fases de composição equiatômica. Do lado rico em Ti a posição de homogeneidade de TiNi praticamente não depende da temperatura e coincide com a composição equiatômica (Poople e Hume-Rothery, 1954; Otsuka e Wayman, 1998) e à temperatura elevada sofre a

decomposição formando  $Ti_2Ni$  (Margolin *et al.*, 1953; Purdy e Parr, 1961; Wasilewski *et al.*, 1971). Além disso,  $Ti_2Ni$  se estabiliza com a presença de oxigênio e nitrogênio como elementos de impurezas e podem ser observadas nas ligas mesmo enriquecidas em Ni (Wasilewski *et al.*, 1971).

É importante destacar, segundo Saburi (1998), que as ligas de TiNi, que possuem percentuais atômicos acima de 50,5 %at.Ni, são consideradas ricas em Ni e as que possuem abaixo de 50,5 %at.Ni são consideradas pobres em Ni. Neste sentido, a região de homogeneidade de TiNi mais deslocada e rica em Níquel (Fig. 2) se estende a 1000 °C a 8 %at. sendo que a 800 °C somente a 3 %at. (Poole e Hume-Rothery, 1954).



**Figura 2** – Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômicas de TiNi (Saburi, 1998).

Para as ligas, com composições próximas à equiatômica, um pequeno aumento no percentual de Ni possibilita um endurecimento por precipitação da fase estável  $TiNi_3$ . No entanto, um baixo enriquecimento de Ti não permite a formação de precipitados uma vez que a linha *Solvus* é praticamente vertical. A fase  $Ti_3Ni_4$

precipita em finas plaquetas sendo muito importante para melhorar as características do EMF e SE (Saburi, 1998).

No sistema de equilíbrio, a fase  $Ti_2Ni$  é uma fase de composição química constante, pois não tem região de homogeneidade estrutural, sendo assinalada no diagrama de fase Ti-Ni por uma reta vertical e possui o composto químico de valência convencional e se forma pela reação peritética a  $970 \pm 15$  °C. Esta fase possui a rede cúbica com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e constante  $a = 1,132$  nm, com a célula unitária contendo 96 átomos (Poople e Hume-Rotherers, 1954; Purdy e Parr, 1961; Otsuka e Ren, 2005).

A fase  $TiNi_3$  se funde congruentemente e reage com TiNi pela reação eutética a temperatura de  $1100 \pm 20$  °C (Poople e Hume-Rotherers, 1954; Purdy e Parr, 1961). É uma fase de composição química constante, sendo também assinalada no diagrama de fase Ti-Ni por uma reta vertical e possui a estrutura Hexagonal ordenada do tipo  $DO_{24}$  (Taylor e Floyd, 1950; Otsuka e Ren, 2005) com grupo espacial  $P6_3/mmc$  (Tabela 1), composta de camadas adjacentes na sequência ABAC (Poople e Hume-Rothery, 1954; Handbook, 1992). As constantes de sua rede são,  $a = 0,51010$  nm,  $c = 0,83067$  nm, e  $c/a = 1,6284$  (Taylor e Floyd, 1950).

Até o presente momento tem-se observado muitos diagramas de fases como se não existissem tanto quanto o número dos investigados. Além de  $TiNi_3$  em ligas ricas em Ni, foram descobertas outras fases. Nishida *et al.* (1986), estudaram as transformações de difusão controlada às temperaturas elevadas para uma liga Ti-52 %at.Ni, por metalografia e EDS (*Energy Dispersive X ray Spectroscopy*). Como resultado, eles descobriram que as três fases  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  e  $TiNi_3$ , cada composição que foi confirmada por EDS, aparecem dependendo da temperatura e do tempo de envelhecimento, ou seja, a fase  $Ti_3Ni_4$  aparece à temperatura de envelhecimento mais baixa e tempo de envelhecimento mais curto, enquanto que a fase  $TiNi_3$  aparece à temperatura de envelhecimento mais alta e tempo de envelhecimento mais longo. A fase  $Ti_2Ni_3$  aparece na temperatura e no tempo de envelhecimento intermediário, como se pode observar na Fig. 3 com as curvas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) detalhada para a liga Ti-52 %at.Ni, que mostra um comportamento semelhante aos diagramas TTT para as ligas supersaturadas, como ligas a base de Al (Nishida *et al.*, 1986).

Ao realizarem o diagrama TTT observaram a decomposição da liga TiNi quando envelhecidas em distintas temperaturas, após têmpera de 1273 K (1000 °C),

como se pode observar na Fig. 3 em que a fase  $TiNi_3$  é uma fase estável, em equilíbrio, enquanto ambas as fases  $Ti_3Ni_4$  e  $Ti_2Ni_3$  são intermediárias no processo de formação de  $TiNi_3$ . O diagrama TTT também mostra o limite superior de temperatura para cada precipitado, por exemplo, o limite superior para a fase  $Ti_3Ni_4$  é de 680 °C (Saburi, 1998). Kainuma *et al.* (1987) realizaram um trabalho semelhante para as ligas Ti-54 %at.Ni e Ti-56 %at.Ni e determinaram os diagramas TTT para estas ligas e, assim, confirmaram que o limite de solubilidade da fase TiNi, do lado rico em Ni, muito estreito a 500 °C, afirmado por Wasilewski *et al.* (1971), estava correto (Nishida *et al.* 1986; Otsuka e Ren, 2005).

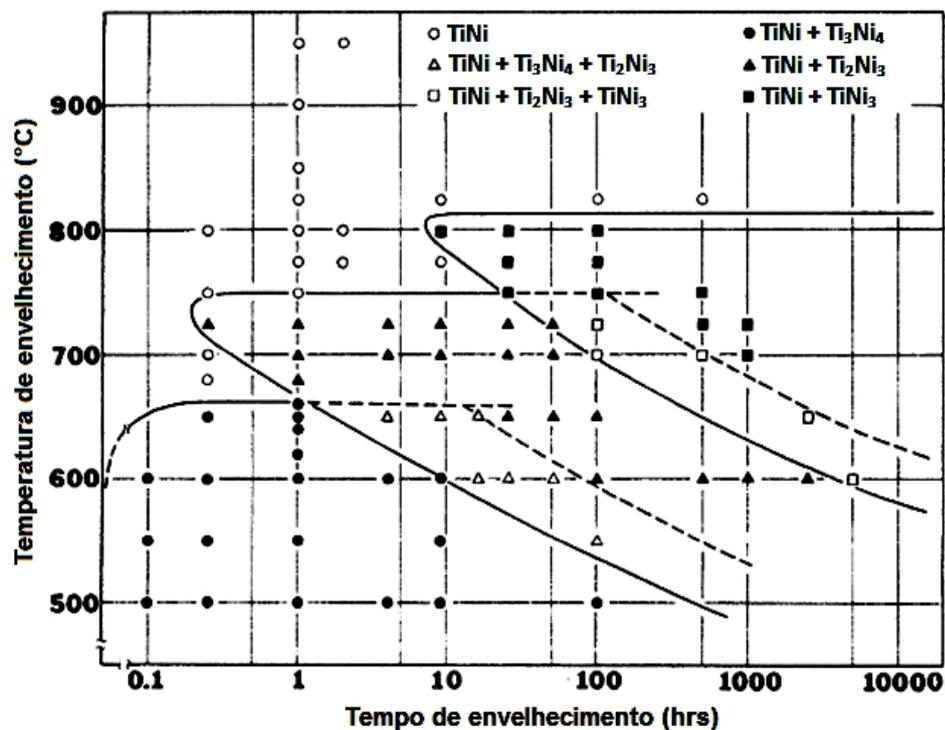


Figura 3 – Curva TTT para a liga Ti-52 %at.Ni (Nishida *et al.*, 1986).

Nishida *et al.* (1986) também observaram que pelo prolongado envelhecimento a fase preexistente  $Ti_3Ni_4$  é absorvida na matriz, e o número e o tamanho da fase  $Ti_2Ni_3$  aumenta.

No diagrama da Fig. 3, como enfatiza Saburi (1998) e Nishida *et al.* (1986), existem três faixas de temperatura, em cada um das quais o regime de decomposição é único:  $TiNi + TiNi_3$ .

(a) O envelhecimento em temperaturas abaixo de 953 K (680 °C)



(b) O envelhecimento em temperaturas entre 953 K e 1023 K (750 °C)



(c) O envelhecimento em temperaturas entre 1023 K e 1073 K (800 °C)



No intervalo (a), as três fases  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  e  $\text{TiNi}_3$  aparecem nesta sequência, que corresponde a ordem crescente de teor de Ni das fases do produto. No intervalo (b), apenas a fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  aparece antes de  $\text{TiNi}_3$ , e no intervalo (c) o  $\text{TiNi}_3$  se forma diretamente do  $\text{TiNi}$  inicial (Saburi, 1998).

### 2.1.2. Fases Metaestáveis do Sistema Ti-Ni

Quando as transformações de fases são induzidas por variações na temperatura, as condições de equilíbrio são mantidas apenas se o aquecimento ou o resfriamento for conduzido sob taxas extremamente lentas, o que, para todos os fins práticos, é inviável. Para qualquer resfriamento fora do equilíbrio as transformações são deslocadas para temperaturas mais baixas do que as indicadas no diagrama de fases. No aquecimento, o deslocamento ocorre em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, para muitas ligas tecnologicamente importantes, a fase preferida é a metaestável, ou seja, estado fora de equilíbrio que pode persistir por um período de tempo muito longo. Ocasionalmente, deseja-se uma estrutura bastante distante daquela de equilíbrio (Callister, 2008).

A transformação martensítica pode ser definida como uma transformação para uma fase metaestável no estado sólido com ausência de difusão resultante de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz, inferior ao parâmetro da célula e que mantém uma estreita correspondência de reticulado entre a fase matriz e a fase produto, porém, com mudança da estrutura cristalina (Callister, 2008). A ausência de difusão na fase matriz ou na fase produto para que a reação continue se deve ao fato de não existir mudança de composição quando o reticulado da matriz se converte na fase do produto (Reed-Hill, 1982).

Assim, quando a temperatura de um metal capaz de sofrer uma reação martensítica é reduzida, ele passa por uma temperatura de equilíbrio que separa os intervalos de estabilidade das duas diferentes fases. Abaixo dessa temperatura, a energia livre do metal diminui ao passar de uma fase estável em alta temperatura para outra fase estável em baixa temperatura. Essa variação de energia livre é a principal força motriz para a reação martensítica (Reed-Hill, 1982).

A transformação martensítica ocorre quando a taxa de resfriamento é rápida o suficiente para prevenir a difusão atômica (Darjan, 2007; Callister, 2008). Quando a interface se move, os átomos da fase matriz se realinham no reticulado da fase martensítica.

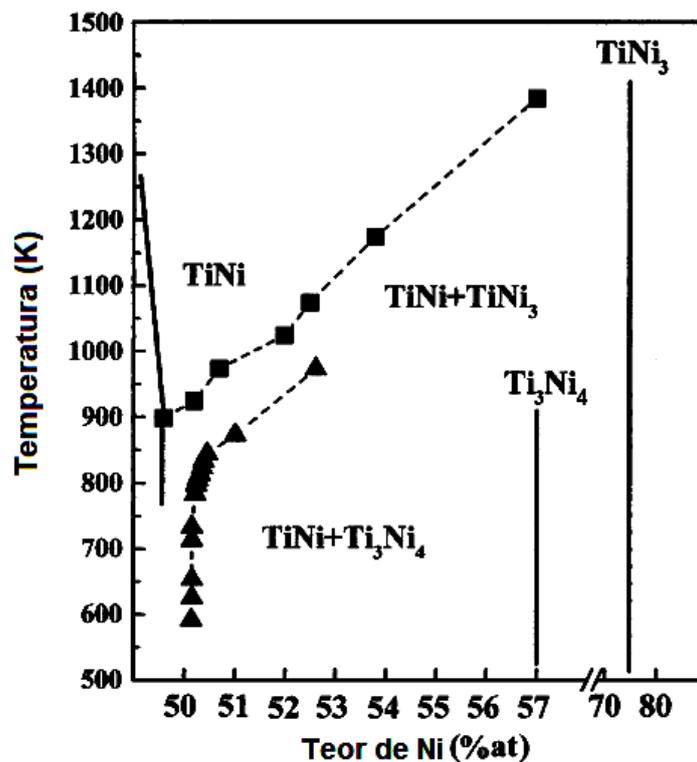
Na Tabela 1 encontram-se as principais fases correspondentes ao diagrama Ti-Ni com suas respectivas composições, símbolo de Pearson e grupo espacial. Observa-se que a fase TiNi' (fase martensítica) com composição Ti-(54-58)%Ni (entre, aproximadamente, 54 e 58% em peso de Ni) é considerada metaestável com grupo espacial  $P2_1/m$  e possui a estrutura monoclinica B19', já a fase TiNi (fase de alta temperatura) com composição Ti-(54,6-62)%Ni (entre, aproximadamente, 54,6 e 62% em peso de Ni) possui o grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  com a estrutura CCC ordenada B2.

**Tabela 1** – Composição, símbolo de Pearson e grupo espacial das fases no diagrama de fase Ti-Ni, por J. L. Murray, 1991 (Handbook, 1992).

Fase	Composição, % de Ni (em peso)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial
( $\beta$ Ti)	0 – 12	$cI2$	$Im\bar{3}m$
( $\alpha$ Ti)	0 – 0.3	$hP2$	$P6_3/mmc$
$\omega(a)$	~ 10	$hP3$	$P6/mmm$ ou $P\bar{3}m1$
Ti <sub>2</sub> Ni	38.0	$cF96$	$Fd\bar{3}m$
TiNi' (a)	~ 54 – 58	$mP4$	$P2_1/m$
TiNi	54.6 – 62	$cP2$	$Pm\bar{3}m$
TiNi <sub>3</sub>	79	$hP16$	$P6_3/mmc$
(Ni)	88.4 – 100	$cF4$	$Fm\bar{3}m$

(a) Metaestável

Observa-se na Fig. 4 que embora  $Ti_3Ni_4$  seja considerada uma fase metaestável em comparação com o precipitado em equilíbrio  $TiNi_3$ , é bastante estável em temperatura abaixo de 600 °C e sob condição normal de envelhecimento apenas  $Ti_3Ni_4$  é observado. Portanto, é importante estabelecer um diagrama de fases entre  $TiNi$  e  $Ti_3Ni_4$  quando ocorre reação de precipitação, ou seja, formação de precipitados  $Ti_3Ni_4$  acompanhada por uma diminuição no teor de Ni da matriz  $TiNi$ . Assim, tem-se como resultado um aumento na temperatura de início da transformação de fase R ( $R_S$ ) e martensítica ( $M_S$ ) com o tempo de envelhecimento, até finalmente chegar a um valor constante que corresponde à composição de equilíbrio a essa temperatura (Otsuka e Ren, 2005).



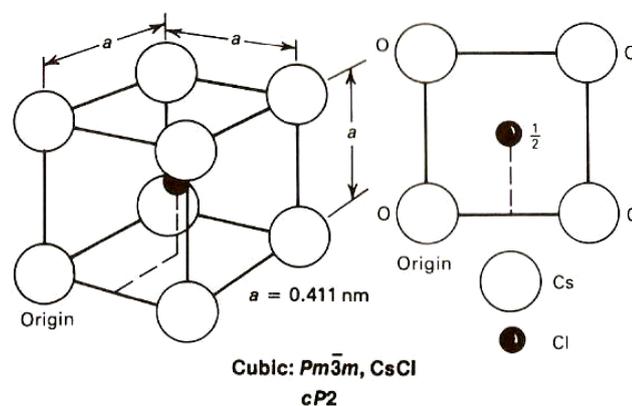
**Figura 4** – Detalhe do diagrama de fase Ti-Ni entre a fase  $TiNi$  (B2) e a fase  $TiNi_3$ , com a fase  $Ti_3Ni_4$  metaestável (Otsuka e Ren, 2005).

#### 2.1.2.1. Estrutura Cristalina da Fase B2

No diagrama de fase Ti-Ni a estrutura de  $TiNi$  em altas temperaturas é CCC ordenada B2 do tipo CsCl (Fig. 5), um dos cristais iônicos com estruturas mais simples com número de coordenação (NC) 8, com 8 íons de  $Cs^+$  empilhados ao

redor de um íon  $\text{Cl}^-$  central, e em  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  existe a transição ordem-desordem. O TiNi se funde na faixa de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1310\text{ }^\circ\text{C}$  (Margolin *et al.*, 1953; Poole e Hume-Rothery, 1954) e possui o grau de ordenação de 0,8 a 1 e a fase produto é constituída de martensita monoclinica B19'. A fase parente B2 possui uma rede permanente de  $0,411\text{ nm}$  à temperatura ambiente (Handbook, 1992).

A fase B2 mantém a têmpera ou resfriamento lento à temperatura ambiente. Esta é a fase que desempenha um papel essencial na transformação martensítica associadas ao efeito de memória de forma (Otsuka e Ren, 2005).



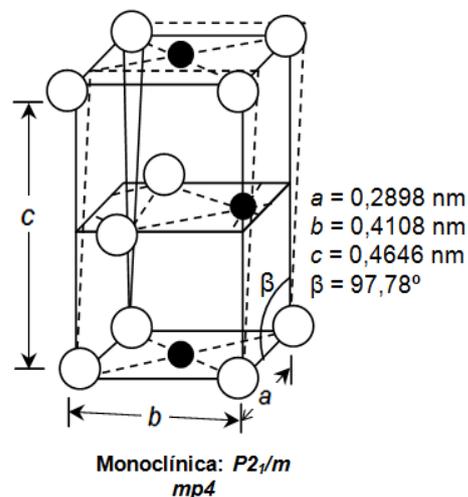
**Figura 5** – Representação da célula unitária da fase B2 da liga TiNi (Handbook, 1992).

#### 2.1.2.2. Estrutura Cristalina da Fase Martensita B19'

A estrutura cristalina da martensita foi um problema sem solução por muitos anos após o primeiro relatório de sua estrutura como hexagonal por Purdy e Parr em 1961. Segundo Otsuka e Ren (2005), Dautovich e Purdy em 1965 estudaram, pelo método de difração de elétrons de íons e difração de raios X em pó, que a estrutura era triclinica com parâmetros de rede  $a = 0,460\text{ nm}$ ;  $b = 0,286\text{ nm}$ ;  $c = 0,411\text{ nm}$ ;  $\alpha = 90,1^\circ$ ;  $\beta = 90,9^\circ$ ;  $\gamma = 96,7^\circ$ . Wang *et al.* (1965) afirmaram que a martensita era formada pelo cisalhamento na direção  $\langle 111 \rangle$ , mas a estrutura não foi definida, uma vez que a quantidade de deslocamento dos átomos é uma função da temperatura da amostra. Hehemann e Sandrock (1971) e Michael e Sinclair (1981), no entanto, chegaram à estrutura como uma rede monoclinica, essencialmente com os mesmos

parâmetros de rede. Entretanto, as duas estruturas eram diferentes na direção e no plano de evasão em relação ao ângulo monoclinico (Otsuka e Ren, 2005). Posteriormente, Michal e Sinclair (1981) chegaram ao grupo espacial  $P2_1/m$ .

Desta forma, segundo Saburi (1998) e Huang *et al.* (2003) pode-se afirmar que a fase martensítica B19' tem uma estrutura monoclinica e pertence ao grupo espacial  $P2_1/m$ . Os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ , e  $\beta$ ) para a liga Ti-49,2 %at.Ni, segundo eles, são:  $a = 0,2898$  nm,  $b = 0,4108$  nm,  $c = 0,4646$  nm e  $\beta = 97,78^\circ$  (Fig. 6) e são dependentes da composição. A célula unitária é alongada em cerca de 10% em relação à direção  $[223]_{B2}$  e isso define a deformação de recuperação capaz de mudar de forma ao longo desta direção.



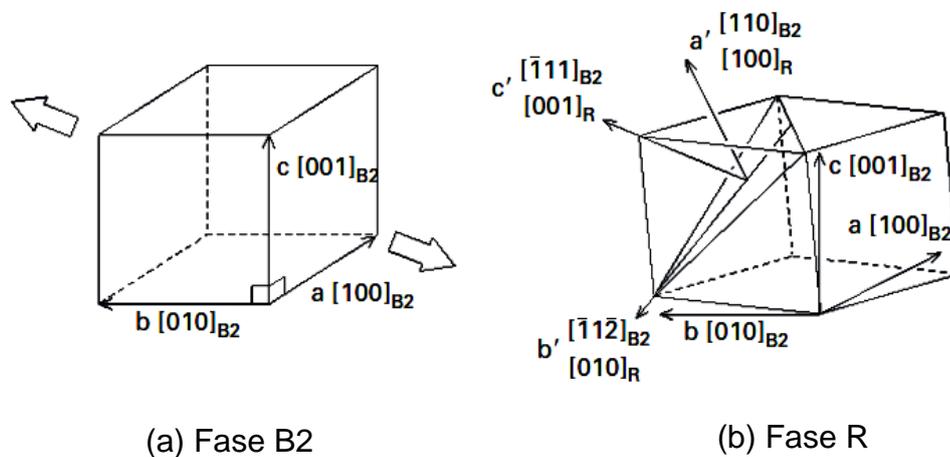
**Figura 6** – Representação da célula unitária da fase martensítica B19' da liga TiNi (Adaptado de Huang *et al.*, 2003; Otsuka e Ren, 2005; Saburi, 1998).

### 2.1.2.3. Estrutura Cristalina da Fase R

A fase R, considerada como intermediária entre a fase B2 e B19', tem uma estrutura trigonal, descrita por uma rede hexagonal, por conveniência. Os parâmetros de rede são  $a_R = 0,738$  nm e  $c_R = 0,532$  nm (Fukuda *et al.*, 1992; Saburi, 1998). Embora Hara *et al.* em 1997 tenha relatado que a estrutura trigonal da fase R pertenceria ao grupo espacial  $P3_1m$ , recentemente descobriram que esta estrutura pertence ao grupo espacial  $P3$ . A rede R é alongada 0,94% ao longo da direção  $[111]$  da fase B2 (Fig. 7). Esta é uma forma menor do que a martensita B19' (Saburi, 1998; Miyazaki, 2009).

A transformação de fase R geralmente aparece antes da transformação martensítica quando a temperatura de início da transformação martensítica  $M_s$  é reduzida por alguns meios abaixo da temperatura de transformação de fase R,  $T_R$ . Há muitos fatores para efetivamente diminuir a temperatura  $M_s$ , como: aumentar o teor de Ni, recozimento em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização após o trabalho a frio, ciclagem térmica, envelhecimento em temperaturas intermediárias e substituição de um terceiro elemento (Miyazaki e Otsuka, 1986).

Esta transformação é caracterizada por um acentuado aumento da resistividade elétrica com a temperatura de histerese extremamente pequena de 1 a 2 K (Otsuka e Ren, 2005).



**Figura 7** – Representação da estrutura cristalina da fase intermediária R (b) formada pelo alongamento em uma das direções  $\langle 111 \rangle$  da rede B2 (a) (Miyazaki, 2009).

### 2.1.3. Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR)

A transformação martensítica (TM), em geral, é uma transformação de fases de primeira espécie, adifusional, que ocorre nos sólidos quando uma rede se transforma em outra, através do movimento cooperativo dos átomos em determinados planos e determinadas direções. A interface, entre a fase parente e a nova fase, é coerente ou semi-coerente, condicionando sua alta velocidade de movimento. As deformações produzidas na estrutura cristalina durante as TM se acomodam na estrutura por deformações, com rotação da célula unitária, envolvendo um mecanismo de cisalhamento e/ou maclação (Novikov, 1994; Otsuka

e Wayman, 1998), um mecanismo de deformação plástica que opera em alguns metais de estrutura não cúbica. Na deformação por maclação, um determinado volume de cristal, no interior de um grão, move-se de maneira cooperativa, sob o efeito de tensões de cisalhamento, e forma uma macla, ou seja, uma placa com a mesma estrutura cristalina e composição química, porém com uma orientação espacial especular ( $180^\circ$ ) em relação ao cristal original. Embora o deslocamento atômico relativo seja pequeno, comparado à distância interatômica, uma mudança de forma macroscópica aparece associada à TM (Otsuka e Wayman 1998).

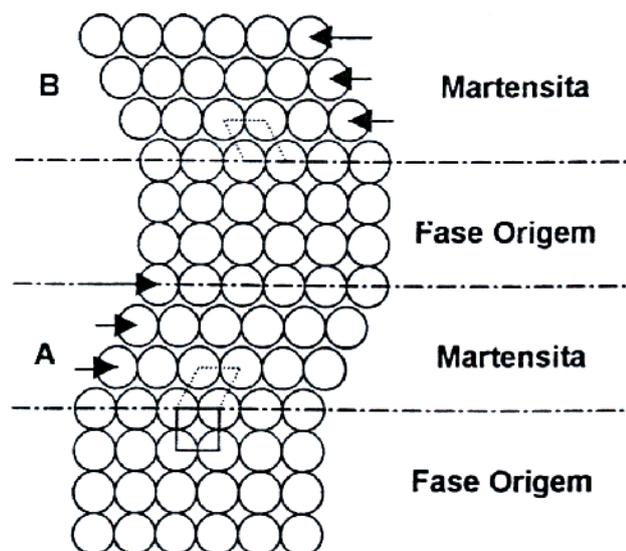
Entretanto, neste processo, existe um plano de hábito do cristal martensita que é invariável. O plano de hábito é o que separa as fases martensita e de alta temperatura, e o mesmo não se distorce nem gira. A invariância do plano de hábito garante o mínimo de deformação elástica durante a TM. Para manter esta invariância, a própria rede cristalina se deforma por cisalhamento ou por maclagem. O mecanismo de acomodação depende de muitos fatores, tais como, o sistema, a composição e a temperatura de TM, que determinam qual processo de acomodação pode ocorrer com maior facilidade (Novikov, 1994).

Existem certas relações de orientações cristalográficas, entre a fase parente e a martensita, que dependem do sistema, da composição química, do estado do material, entre outros. A fase de alta temperatura possui uma alta simetria cristalográfica, cúbica, e a martensítica possui uma menor simetria cristalográfica, tetragonal, trigonal, romboédrica, entre outros (Miyazaki e Otsuka, 1982; Reed Hill, 1982; Otsuka e Wayman, 1998).

Outro aspecto importante é que as transformações martensíticas podem ser induzidas não só por mudanças na temperatura, mas também por aplicações de tensão. Este intercâmbio de temperatura e tensão, como variáveis que afeta a transformação é devido a dois efeitos, o primeiro está associado à entalpia livre da matriz e a fase produto, e assim o equilíbrio entre eles não só dependem de variações em temperatura e composição, mas também da tensão. O segundo está relacionado à nucleação e processos de crescimento associado com tensões cisalhantes que vão interagir com tensões atuantes no interior, ou aplicada, a amostra (Delaey *et al.*, 1974). Geralmente, as TM consistem no mecanismo de nucleação e crescimento da fase martensítica, e se desenvolvem sob um intervalo de temperaturas que variam com cada tipo de liga (Miyazaki e Otsuka, 1982). Além disso, a termodinâmica e o efeito cinético são fortemente dependentes das direções

de tensões em relação às orientações da rede. Esta natureza de transformação martensítica conduz aos efeitos que são tratados na sua base comum e abordados no decorrer deste trabalho: termoelasticidade, pseudoelasticidade, efeito de memória de forma e efeito de memória reversível (Delaey *et al.*, 1974).

Neste sentido, como esquematizado na Fig. 8, quando a temperatura é reduzida abaixo de um valor crítico, a TM se inicia por um mecanismo de cisalhamento. A partir de uma martensita com baixa simetria, muitas variantes podem ser formadas em uma mesma matriz. A martensita na região A e na região B tem a mesma estrutura, porém, orientações diferentes. Estas são chamadas de variantes da martensita. Se aumentar a temperatura acima de uma temperatura crítica, a martensita fica instável e pode ocorrer a transformação reversa, e uma vez cristalograficamente reversível, a martensita retorna para a matriz na orientação inicial, originando a transformação martensítica reversível (TMR) (Reed-Hill, 1982; Otsuka e Wayman, 1998; Calister, 2008).



**Figura 8** – Modelo simplificado da transformação martensítica (Otsuka e Wayman, 1998).

Na fase de alta temperatura existem 24 variantes de cisalhamento onde as lamelas martensíticas podem se desenvolver, ou seja, visto que a martensita tem baixa simetria, 24 variações podem ser formadas de uma mesma fase de origem. A estrutura martensítica consiste em seis grupos, cada um com quatro variantes que se auto-acomodam dentro do seu grupo. A mudança de forma entre as variantes

tende a causar a eliminação de uma em relação à outra, como resultado, pouca deformação macroscópica é gerada (Delaey *et al.*, 1975; Otsuka e Wayman, 1998).

De acordo com sua cinética, as transformações martensíticas podem ser classificadas em quatro tipos: atérmica, explosiva, isotérmica e termoelástica (Novikov, 1994). Esta última é característica para as transformações martensíticas reversíveis (TMR) (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Shimizu, 1970) e de principal interesse neste trabalho, devido aos ENE associados às LMF. Segundo Kurdiumov (1948) e Otsuka e Wayman (1998), as TMR estão acompanhadas pelo aparecimento e crescimento de maclas martensíticas na superfície de amostras metalograficamente preparadas, durante o resfriamento, e diminuição e desaparecimento, durante o aquecimento.

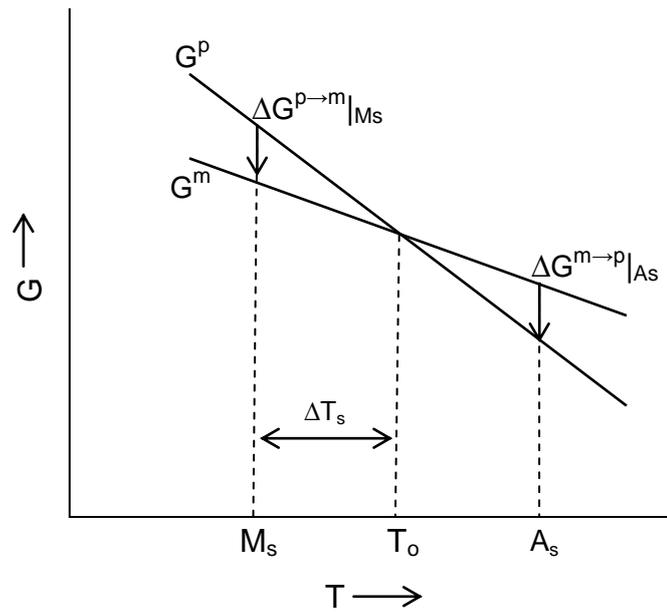
As TMR ocorrem em sistemas metálicos e compostos intermetálicos, à base de titânio (Ti-Ta, Ti-Ni), cobre (Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Al-Ni), ouro (Au-Cd), ferro (Fe-Ni-Co-Ti) e outros (Otsuka e Wayman, 1998; Landa, 2000; Matlakhova, 1988). Ao contrário destes, no sistema Fe-C, por exemplo, a fase martensítica pode sofrer a decomposição, durante o aquecimento, para as fases estáveis, sem retorno à fase matriz de maneira reversível (Reed-Hill, 1982; Calister, 2008).

### 2.1.3.1. Aspectos Termodinâmicos das TMR

As TMR podem ser explicadas do ponto de vista termodinâmico. Estas transformações não estão associadas com a mudança na composição, sendo assim, as curvas de energia livre de ambas as fases, matriz e martensita, podem ser representadas em função da temperatura como mostrado na Fig. 9, onde  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases,  $\frac{1}{2}(M_s+A_s)$ , e  $\Delta G^{P \rightarrow m}|_{M_s}$  simboliza a força motriz para a nucleação da martensita (Otsuka e Wayman, 1998),

$$\Delta G^{P \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p, \quad (2.1)$$

onde  $G^m$  e  $G^p$  representam a energia livre de Gibbs da martensita e da fase matriz, respectivamente.



**Figura 9** – Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensita, e suas relações com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$ .  $\Delta T_s$  é o super-resfriamento requerido para a transformação (Otsuka e Wayman, 1998).

A mudança na energia livre de um sistema sobre a TM pode ser descrita através da seguinte Equação 2.2,

$$\Delta G = -\Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e, \quad (2.2)$$

onde  $\Delta G_c$  é o termo originado da energia química na mudança de estrutura a partir da fase matriz para a fase martensítica,  $\Delta G_s$  é o termo relacionado a energia superficial entre a fase matriz e a martensita e  $\Delta G_e$  é um termo de energia elástica sobre a martensita. Os termos relacionados à energia superficial e elástica, Equação 2.2, podem ainda ser associados à energia não química,  $\Delta G_{nc}$ , ou seja,

$$\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e, \quad (2.3)$$

e, assim, tem-se que a variação de energia livre de um sistema sobre as TM são descritas em termos da energia química e da energia não química,

$$\Delta G = -\Delta G_c + \Delta G_{nc}. \quad (2.4)$$

Na maioria das TM,  $\Delta G_{nc}$  é igual a  $\Delta G_c$ . O super-resfriamento  $\Delta T_s$  é necessário para a nucleação da martensita, bem como o superaquecimento é

imprescindível para a transformação reversa, Fig. 9. Esta força motriz, necessária para a transformação, é o que determina a grandeza na variação da energia de Gibbs (Otsuka e Wayman, 1998).

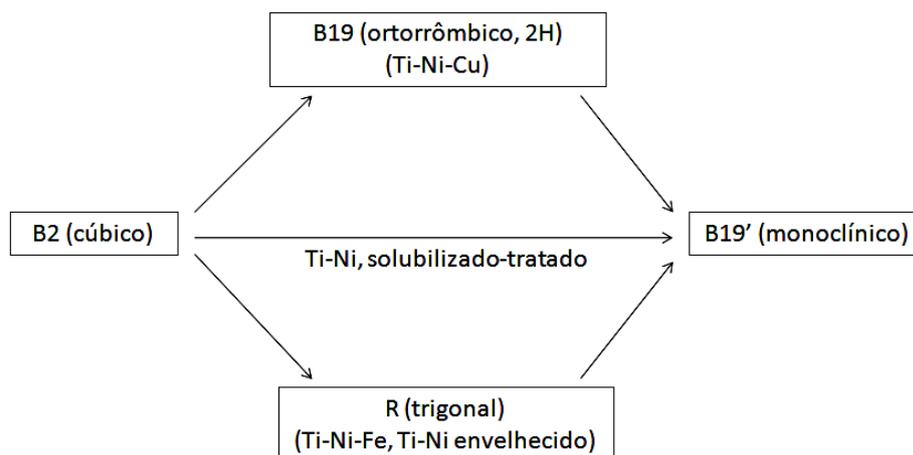
É importante destacar que as TMR ocorrem em sistemas de fases intermetálicas metaestáveis com pequena variação na energia de Gibbs do sistema, algumas dezenas de J/mol, como por exemplo, nas ligas de TiNi onde  $\Delta G = 67-83$  J/mol (Warlimont *et al.*, 1974). Ao contrário, as ligas com transformações não termoelásticas possuem altos valores na variação de energia, como por exemplo,  $\Delta G = 2400$  J/mol para Fe-10%C e  $\Delta G = 1450$  J/mol para Fe-10%Cr (Perkins, 1975; Landa, 2000).

Neste sentido, para baixa variação em energia e estreita histerese de transformação, a força motriz para a transformação é muito pequena. Dessa forma, a interface entre as fases matriz e martensita é coerente, tanto no resfriamento quanto no aquecimento, portanto, a transformação é cristalograficamente reversível. Entretanto, a histerese de transformação bastante larga evidencia grande força motriz para a TMR de modo que, a interface entre as fases matriz e martensita é coerente ou semi-coerente, sendo pouco provável esperar a reversibilidade durante o aquecimento (Warlimont *et al.*, 1974; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1998).

### **2.1.3.2. Transformações Martensíticas em Ligas a Base de TiNi**

Nas ligas quase equiatômicas, o EMF e a SE ocorrem associadas com as TMR (ou termoelástica) a partir da fase parente B2, com estrutura CCC, para uma fase final martensítica com estrutura monoclinica B19'. Com variação na composição e condições de realização, a TMR em ligas a base de TiNi pode ocorrer em duas etapas, a partir de B2 para uma fase trigonal R ou para uma fase ortorrômbica B19, em seguida para a fase B19' (Saburi, 1998; Otsuka e Ren, 2005).

Estas etapas são sensíveis à fina estrutura da fase parente B2, além de outros fatores tais como o teor de Ni, envelhecimento, tratamento termomecânico e adição de elementos de liga que alteram a estrutura e afetam o controle do comportamento de memória de forma (Saburi, 1998; Otsuka e Ren, 2005). A Fig. 10 demonstra, em síntese, de maneira esquemática este percurso de transformação.



**Figura 10** – Três caminhos de transformação para ligas à base de TiNi (Otsuka e Ren, 2005).

A orientação em relação à fase parente B2 e a fase R tem sido relatada como  $(111)_{B2} // (0001)_H$  e  $\langle 211 \rangle_{B2} // \langle 100 \rangle_H$ . Uma célula unitária da fase R é alongada ligeiramente na direção  $\langle 001 \rangle_H$  (ou seja, ao longo da direção  $\langle 111 \rangle_{B2}$ ) com a transformação em relação à célula original trigonal tomada na célula parente cúbica. Entre a fase R e a fase parente B2 existem quatro orientações cristalográficas equivalentes ao longo das direções da rede parente  $\langle 111 \rangle_{B2}$  (Fukuda *et al.*, 1992), como a direção  $[100]_H$ , entre outros, representado por três índices de Miller, enquanto o plano  $(0001)_H$  é representado por quatro índices de Miller-Bravais (hexagonal), como é mostrado na Tabela 2 (Otsuka e Ren, 2005).

**Tabela 2** – Semelhança cristalográfica entre a fase parente B2 e a fase R com eixos hexagonais (H) (Adaptado de Fukuda *et al.*, 1992).

Variante	$[100]_H$	$[010]_H$	$[001]_H$	$(0001)_H$
1	$[1\bar{2}1]_{B2}$	$[11\bar{2}]_{B2}$	$[111]_{B2}$	$(111)_{B2}$
2	$[211]_{B2}$	$[\bar{1}1\bar{2}]_{B2}$	$[\bar{1}11]_{B2}$	$(\bar{1}11)_{B2}$
3	$[121]_{B2}$	$[112]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}1]_{B2}$	$(\bar{1}\bar{1}1)_{B2}$
4	$[211]_{B2}$	$[11\bar{2}]_{B2}$	$[1\bar{1}1]_{B2}$	$(1\bar{1}1)_{B2}$

Até o presente momento tem sido discutida a cristalografia da transformação B2→R. Ao contrário desta, a investigação sobre a segunda transformação cristalográfica R→B19' não é muito debatida. Segundo Otsuka e Ren (2005), Hwang *et al.* em 1983 fizeram observações “*in situ*” da transformação R→B19' em uma liga Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47</sub>Fe<sub>3</sub>, e relataram que os defeitos na estrutura martensita B19' são maclas no plano  $(11\bar{1})_m$  e falhas de empilhamento no plano basal  $(001)_m$ . Isto parece indicar que a estrutura invariante de cisalhamento na transformação R→B19' é maclada no plano  $(11\bar{1})_m$ .

Enquanto isso, como destaca Otsuka e Ren (2005), Nishida *et al.* em 1988 observaram a maclação dominante no plano  $(001)_m$  em liga de Ti-51 %at.Ni, que exibe transformação B2→R→B19'.

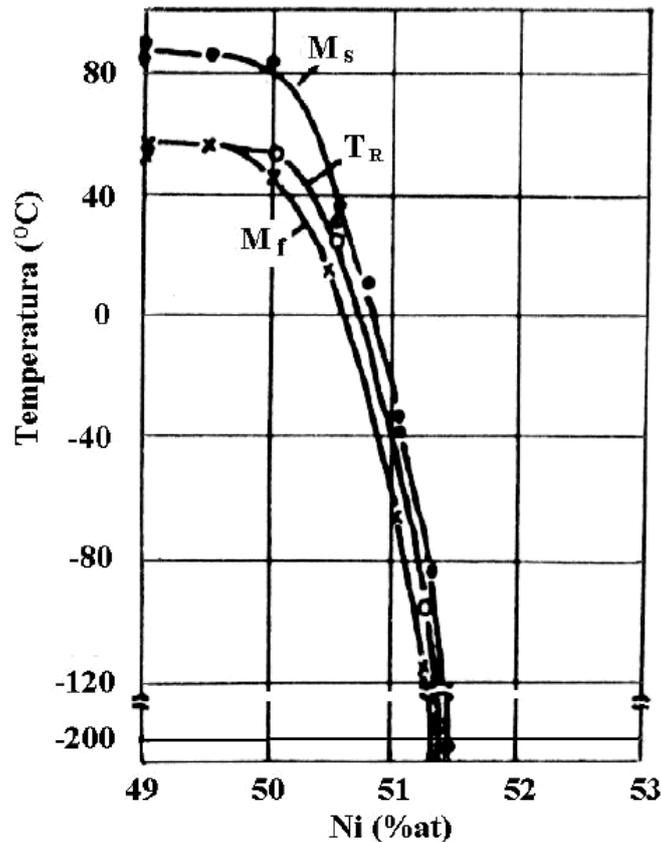
Segundo Otsuka e Ren (2005), existem alguns problemas controversos relacionados as transformações B2→R→B19'. Assim, eles destacam a afirmativa de Wayman *et al.* (1972) de que em ligas Ti-50 %at.Ni, diminuindo  $M_s$  a resistividade aumenta com o ciclismo, mas não se sabe se as duas fases de transformação B2→R→B19' realmente são realizadas em amostras de um ciclo. Desta forma, são aguardadas novas técnicas para aprofundar o conhecimento de transformações martensíticas nas ligas a base de TiNi.

## 2.2. Influência da Composição Química e Temperatura nas Propriedades das Ligas de TiNi

As temperaturas de transformação nas ligas de TiNi podem ser variadas ao longo de uma ampla faixa de temperatura (entre aproximadamente -200 °C e 110 °C), mediante a alteração da razão Ti-Ni e também pela adição de outros elementos. Huang (1998) destaca que para uma liga de TiNi com composição entre 46.2 e 51 %at.Ti o intervalo de início da temperatura de transformação austenítica é de aproximadamente - 50 a 110 °C.

Observa-se na Fig. 11 de uma liga TiNi resfriada a partir de 800 °C que a faixa de temperatura de transformação  $M_s$ ,  $M_f$  e  $T_R$  passa para valores mais baixos quando se aumenta o teor de Ni (Lotkov e Grishkov, 1985).

Sendo assim, as propriedades das ligas de TiNi, tal como o comportamento mecânico e a resistência à corrosão, tem grande influência da composição química (teor de Ni, Ti, elementos de liga e impurezas) e da temperatura.



**Figura 11** – Influência da concentração de Ni na liga TiNi resfriada a partir de 800 °C em suas temperaturas de transformação  $M_s$ ,  $M_f$  e  $T_R$  (Lotkov e Grishkov, 1985).

Embora as ligas a base de TiNi tenham muitas características comuns com outras ligas com TMR, exibindo EMF, EMFR e SE, elas também exibem diversas características e propriedades que são bastante peculiares em relação as outras ligas com EMF. Os diferentes comportamentos durante a deformação e EMF para ligas de TiNi na fase de alta temperatura e martensítica estão representados na Tabela 3. O alongamento até a ruptura depende da composição física e do tratamento prévio e pode atingir de 5 até 50% (Wasilewski, 1971; Matlakhova, 1988; Otsuka e Wayman, 1998; DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).

**Tabela 3** – Propriedades úteis das ligas de TiNi com EMF (DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).

<b>TiNi EMF</b>		
<b>Propriedades</b>	<b>Austenita</b>	<b>Martensita</b>
<b>Propriedades Físicas</b>		
Densidade	6,45 g/cm <sup>3</sup>	
Temperatura de fusão	1300 °C	
Resistividade Elétrica	≈ 100 μΩcm	≈ 70 μΩcm
<b>Propriedades Mecânicas</b>		
Alongamento Recuperável	Até 8%	
Módulo de Young	30-83 GPa	21-41 GPa
Limite de Escoamento	195-690 MPa	70-140 MPa
Alongamento de Ruptura	5-50% (25% normalmente)	
Coeficiente de Poisson	0,33	
Resistência a Tração Final	895-1900 MPa	
<b>Propriedades Químicas</b>		
Excelente desempenho a corrosão		

As ligas policristalinas a base de TiNi podem apresentar ainda recuperação de sua forma, após a deformação, em cerca de 8% (Tabela 3). No entanto, nas ligas a base de Cu, como CuAlZn, a recuperação da deformação chega apenas 4-5% (Huang, 1998; Duering e Pelton, 1994).

As tensões opostas de recuperação reduzem a deformação recuperável. Obviamente, as ligas mais fortes serão menos afetadas pela oposição das tensões. A tensão recuperável nas ligas de TiNi atinge no máximo 400 MPa, enquanto que na liga de CuAlZn a tensão de retorno atinge apenas 200 MPa (Huang, 1998).

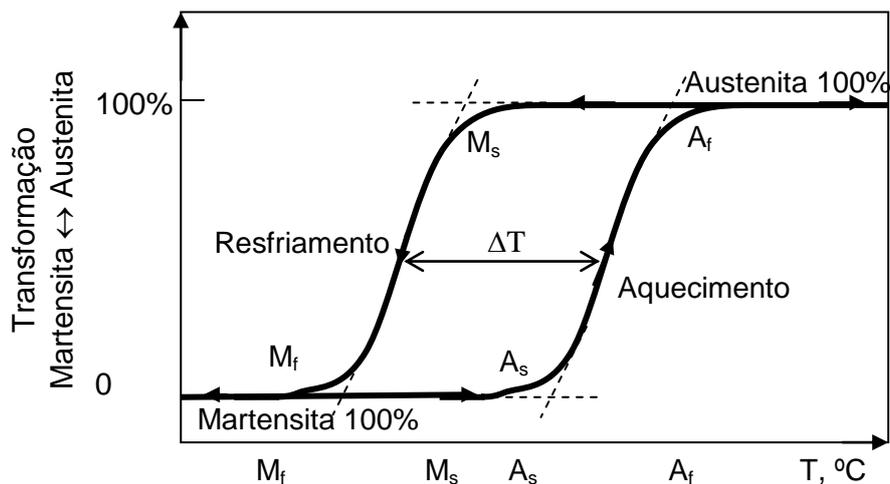
As ligas de TiNi também possuem maior ductilidade do que as ligas a base de Cu, como CuAlZn, assim como excelente resistência a corrosão (Huang, 1998; Akselsen, 2010). As ligas de Cu possuem uma resistência a corrosão média, além de serem susceptíveis à corrosão sob tensão (Huang, 1998; Braz Fernandes, 2003).

O processo de fabricação de ligas de TiNi não é uma tarefa fácil e muitas técnicas de usinagem podem ser utilizadas com dificuldades. Isto explica a razão para o elevado custo de tais ligas. Assim, apesar desta desvantagem, as excelentes propriedades mecânicas das ligas de TiNi (Tabela 3) fizeram-lhes o material com

EMF mais utilizado em aplicações comerciais (Wasilewski, 1971; Otsuka e Wayman, 1998; DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).

### 2.2.1. Temperaturas Críticas das Ligas TiNi

Na Fig. 12 observa-se esquematicamente uma curva típica para as TMR que se desenvolvem gradativamente com a temperatura. Uma fase cresce em relação à outra, acompanhando as mudanças na temperatura dentro de seus intervalos críticos de transformação martensítica direta,  $M_s$ - $M_f$ , durante o resfriamento, e transformação reversa,  $A_s$ - $A_f$ , durante o aquecimento. As temperaturas de início e término da transformação direta e reversa não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica de transformação ( $\Delta T$ ) (Reed-Hill, 1982; Matlakhova *et al.*, 1986). A histerese térmica para TMR varia entre 2 e 50 °C, de acordo com o sistema cristalográfico de liga e sua composição, enquanto que nas transformações martensíticas não termoelásticas, a histerese térmica pode atingir centenas de graus (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1998; Landa, 2000). Para as ligas de TiNi com composição entre 46,2 e 51,0 %at.Ti a histerese de transformação é de aproximadamente 30 °C (Huang, 1998).

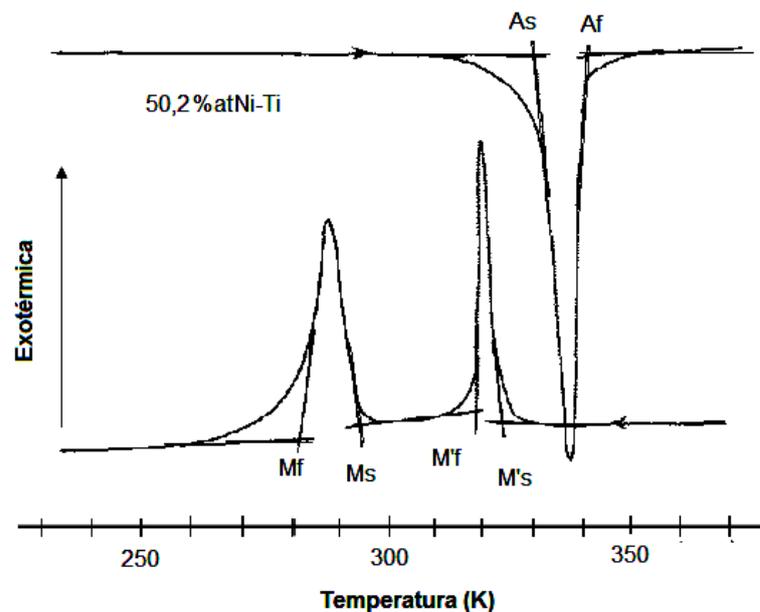


**Figura 12** – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR quando resfriada e aquecida (Adaptado de Matlakhova *et al.*, 1986).

Para ligas com TMR, tratadas de modo termomecânico, além das temperaturas críticas  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$  e  $A_f$ , podem ser caracterizadas ainda as temperaturas críticas  $M_d$  e  $A_d$ .  $M_d$  é a temperatura abaixo da qual a martensita pode ser induzida por tensão e/ou deformação; e  $A_d$  é a temperatura acima da qual a fase de alta temperatura pode ser induzida quando o espécime é tencionado. As temperaturas críticas para as ligas que exibem TMR seguem a sequência:  $A_d < M_f < M_s < A_s < A_f < M_d$  (Wasilewski, 1971).

Desta forma, ao se trabalhar com as ligas com memória de forma deve-se conhecer as temperaturas críticas de transformação. Neste sentido, umas das técnicas para determinar as temperaturas críticas de transformação da liga TiNi é a análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). A análise de DSC mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase, em relação a uma amostra de comportamento conhecido. A martensita se forma no resfriamento com emissão de calor, ou seja, a mudança na entalpia  $\Delta H$  é negativa, reação exotérmica e isto assinala um pico (ou vale, dependendo do sentido convencionado pelo aparelho) na curva de resfriamento. A curva de DSC após aquecimento mostra uma reação endotérmica, ou seja,  $\Delta H$  é positivo e o calor é absorvido (Miyazaki, 2009).

A Fig. 13 mostra um exemplo de uma curva DSC. A linha superior indica a variação de calor na amostra em aquecimento e a linha inferior no resfriamento.



**Figura 13** – Determinação das temperaturas críticas de transformação de fase da liga TiNi por DSC (Suzuki, 1998).

As temperaturas de transformação inicial (*on-set*) e final (*off-set*), na Fig. 13, são determinadas a partir da interseção dos prolongamentos de uma linha base e a linha de maior inclinação na curva. Os pontos  $M_s$ - $M_f$  (exotérmico),  $A_s$ - $A_f$  (endotérmico) indicam o início e o fim das temperaturas de transformação martensítica no resfriamento e no aquecimento, respectivamente.  $M'_s$  e  $M'_f$  são pontos de início e término de transformação de fase R (Suzuki, 1998).

### 2.2.2. Efeitos Não Elásticos

Ligas com EMF são os materiais específicos que, em uma determinada faixa de temperatura, sofrem as TMR, originando os efeitos macroscópicos, tais como os EMF, EMFR, SE e outros, conhecidos como Efeitos Não Elásticos (ENE) (Otsuka e Wayman, 1998)

De um modo geral, os ENEs constituem uma determinada reação dos materiais metálicos sobre a sua deformação plástica e o seu aquecimento posterior que resulta em transformações martensíticas ocorridas numa estreita faixa de temperatura na qual as alterações da composição de fases estão acompanhadas também pelas variações drásticas de muitas propriedades físicas e mecânicas (Kovneristyi *et al.*, 1984; Kovneristyi *et al.*, 1986; Matlakhova *et al.*, 2000).

Para muitas aplicações, as ligas com ENE requerem tratamentos termocíclicos numa faixa de temperatura onde ocorrem as TMR. Estes tratamentos podem causar a acumulação de deformação elástica, o aumento de concentração das discordâncias e a variação das temperaturas críticas, bem como uma desordem das fases inicialmente ordenadas, com conseqüente mudança do caráter das transformações de fase e da realização dos ENEs (Matlakhova *et al.*, 2003).

Dessa forma, nas ligas que apresentam os ENE existem dois tipos de transformação: a fase matriz se transforma na fase martensítica e a reorientação da martensita. Assim, o comportamento das ligas com EMF, após o carregamento, depende da temperatura e das fases presentes (Huang *et al.*, 2005).

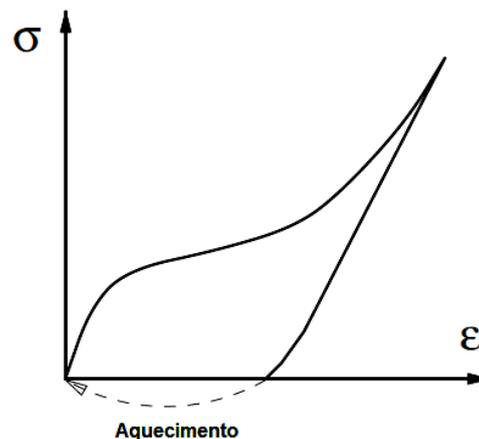
Ligas a base de TiNi exibem ENE e são materiais funcionais bastante atrativos, não apenas como LMF prático com alta resistência e ductilidade, mas também como aquelas que exibem propriedades físicas únicas, tais como

comportamentos de pré-transformações, os quais são enriquecidos por várias transformações martensítica.

### 2.2.2.1. Efeito de Memória de Forma (EMF)

O EMF, também chamado de EMF unidirecional (em um único sentido) (Otsuka e Wayman, 1998), é uma propriedade original de determinadas ligas que exibem TMR. O EMF (Fig. 14) é um fenômeno tal que, embora o espécime seja deformado abaixo da temperatura crítica  $A_s$ , ele retorna a sua forma original por virtude da transformação reversa desde que o aqueça a uma temperatura acima de  $A_f$  (Miyazaki, 1996; Otsuka e Wayman, 1998; Huang, 1998).

Todas as ligas que exibem o EMF, deformadas no intervalo de temperaturas críticas, apresentam nas curvas de tensão-deformação pelo menos um patamar de “pseudo-escoamento” seguido por um estágio linear de deformação elástica e de deformação plástica, no caso de ligas policristalinas, que ocorrem com tensão relativamente baixa e com TMR, bem como com a reorientação da estrutura e acumulação da deformação recuperável pelo EMF (Wasilewski, 1971; Perkins, 1975; Melton e Mercier, 1978; Otsuka e Wayman, 1998).



**Figura 14** – Comportamento de memória de forma (Huang, 1998).

A deformação pode ser de qualquer tipo, tração, compressão, torção, entre outros, desde que esteja abaixo de um valor crítico (Wasilewski, 1971; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1998).

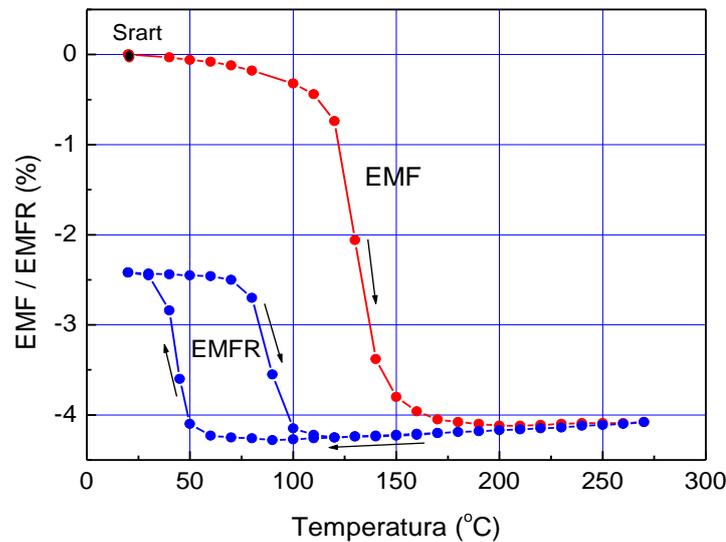
No processo de recuperação, que se desenvolve durante o aquecimento posterior acima de  $A_f$ , o material exhibe altas tensões de retorno e pode realizar um trabalho, sendo que os parâmetros do EMF, como a deformação recuperável e a tensão de retorno, crescem com a deformação total preliminar. Caso o material seja deformado até o final do patamar de “pseudo-escoamento”, os parâmetros do EMF atingem os valores máximos, porém diminuem progressivamente em maiores deformações (Perkins, 1975; Kovneristy *et al.*, 1984; Kovneristy *et al.*, 1986; Matlakhova *et al.*, 2000).

Se a amostra for resfriada e não ocorrer nenhuma aplicação de tensão, o seu formato não vai mostrar qualquer alteração da forma macroscópica. Para deformar a fase martensítica é necessária a aplicação de força nas ligas. Essa tensão aplicada não deve ser necessariamente alta, pois a fase martensítica pode ser facilmente deformada devido ao movimento de maclas sob a aplicação de baixa tensão. Dessa forma, se conseguir introduzir tal esforço na liga, ela irá mostrar uma mudança de forma no resfriamento sem aplicar qualquer esforço externo. Em seguida, após o aquecimento a liga vai apresentar uma recuperação da forma em relação à forma original (Miyazaki, 1996). A força motriz para essa transformação é a diferença de energia de Gibbs entre as duas fases martensítica e austenítica, e depende da temperatura e do nível externamente induzido de tensões. Esses dois fatores também estão desempenhando o papel principal no mecanismo de transformação e representam a origem do EMF e da SE (Miyazaki, 1996; Akselsen, 2010).

O EMF foi primeiramente observado na liga Au-47,5 %at.Cd por Chang em 1951, mas a real descoberta do fenômeno ocorreu nas ligas de TiNi por Buehler e seus colegas, em 1961 (Buehler *et al.*, 1963), que denominaram o fenômeno como *Efeito de Memória de Forma (Shape Memory Effect - SME)*, que pouco tempo depois foi observado em ligas de vários sistemas como In-Ti, Cu-Zn e Cu-Al-Ni, entre outros (Otsuka e Wayman, 1998). No entanto, a liga de TiNi tem sido o material mais importante para aplicações do que as ligas a base de Cu, como CuAlZn e CuAlNi, pois estas são frágeis em um estado policristalino (Miyazaki, 1996).

A Fig. 15 apresenta a realização do EMF obtido em uma amostra de TiNi previamente deformada por tração até 12% (Matlakhova, 1988). Durante o aquecimento, em regime livre, a amostra tensionada sofre uma compressão à direção da forma inicial. No resfriamento e aquecimento secundário da mesma

amostra, o Efeito de Memória de Forma Reversível (EMFR) pode ser observado (Matlakhova, 1988).



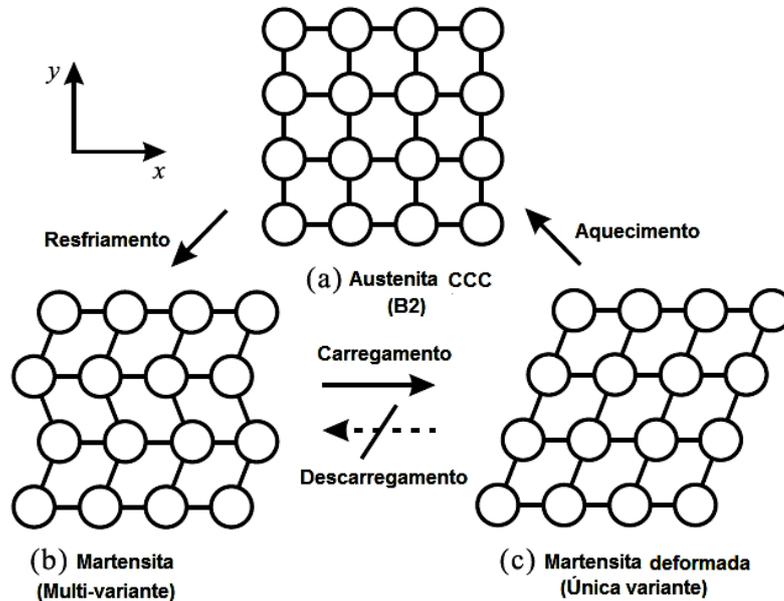
**Figura 15** – Apresentação esquemática do EMF e EMFR, numa amostra de TiNi previamente deformada por tração até 12% (Adaptado de Matlakhova, 1988).

A deformação produzida através de um resfriamento da austenita para formar a martensita é recuperada submetendo a amostra ao aquecimento até a temperatura de transformação de fase da austenita. A fase martensítica é mais maleável que a fase austenítica e por isso é mais fácil de deformar. Ao aquecer, atingindo a temperatura crítica de transformação austenítica ou inversa, o material começa a recuperar a sua forma (Otsuka e Wayman, 1998).

O mecanismo atômico do EMF é ilustrado na Fig. 16. A fase martensita consiste em muitas variantes, e cada variante tem uma célula unitária direcional. Na Fig. 16(b), por exemplo, uma célula unitária da martensita é ilustrada como uma caixa inclinando-se no sentido positivo ou negativo ao longo do eixo x. Células inclinadas na mesma direção constituem uma camada (Uehara, 2010).

A fase martensítica é gerada pelo resfriamento da estrutura B2, mostrado na Fig. 16(a) e por variantes aleatoriamente orientadas, Fig. 16(b). Esta martensita está altamente maclada. Quando uma carga de cisalhamento é aplicada sobre este estado, algumas das camadas mudam sua orientação, Fig. 16(c). A deformação da martensita ocorre pela migração dos contornos de macla, ou seja, algumas regiões macladas crescem enquanto outras diminuem (Callister, 2008). Essa mudança

estrutural induz a deformação macroscópica. Após a carga de cisalhamento externo ser liberada, a tensão não retorna ao estado original, exceto por ligeira recuperação elástica (Uehara, 2010).



**Figura 16** – Esquema da deformação e recuperação da forma no mecanismo de EMF com a representação das estruturas cristalinas das fases austenítica e martensítica (Otsuka e Wayman, 1998; Uehara, 2010).

Assim, quando a amostra é aquecida até a temperatura de transformação, a martensita se transforma na estrutura B2 e essa só aparece novamente com o posterior resfriamento. Portanto, a amostra macroscopicamente recupera sua forma original.

É importante destacar que os principais parâmetros do EMF são: temperaturas de realização, deformação de retorno (deformação restaurada durante o aquecimento) e tensão de retorno. Estes parâmetros dependem do sistema, da composição da liga, da estrutura inicial, da deformação preliminar, do modo de deformação e da carga a ser aplicada, bem como dos tratamentos térmicos e termo-cíclico realizados (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1998).

### 2.2.2.2. Efeito de Memória de Forma Reversível (EMFR)

No EMF apenas a forma da fase parente é lembrada, no entanto, é possível lembrar a forma da fase martensítica sob certas condições. O Efeito de Memória de Forma nos Dois Sentidos ou EMFR é aplicado a um fenômeno com caráter repetitivo que se desenvolve em qualquer liga com TMR. Após uma deformação plástica na liga, no estado martensítico ou ligeiramente acima de  $M_s$ , a recuperação da forma esperada pelo EMF torna-se incompleta devido ao acúmulo de discordâncias. Entretanto, com o posterior aquecimento à temperatura acima de  $A_f$  e resfriamento a temperatura abaixo de  $M_f$ , sua forma muda-se em sentido à direção da tensão aplicada, desenvolvendo-se o EMFR de modo repetitivo (Matlakhova *et al.*, 1986; Otsuka e Wayman, 1998).

A Fig. 15 apresenta o EMFR que se desenvolve em uma liga de TiNi deformada acima do patamar de “pseudo-escoamento” (Matlakhova, 1988). A curva tensão versus temperatura exibindo o comportamento de EMFR em uma liga pré-deformada de Ti-50,0 %at.Ni a 2,5% é semelhante à apresentada nesta figura (Miyazaki, 1996). Após o descarregamento, a amostra foi primeiramente aquecida a uma temperatura acima de  $A_f$ , região de um espécime sem pré-deformação. Grande recuperação da forma ocorreu devido à transformação martensítica reversa. Após o término da recuperação da forma, a amostra foi resfriada e o espécime gradualmente alongado até cerca de 2% devido à deformação na transformação martensítica. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida, resultando na recuperação da forma associada à transformação reversa. No entanto, a temperatura de transformação reversa foi inferior a do primeiro aquecimento. Este EMFR pode ser repetido sem alterar a tensão na curva tensão versus temperatura (Matlakhova, 1988; Miyazaki, 1996).

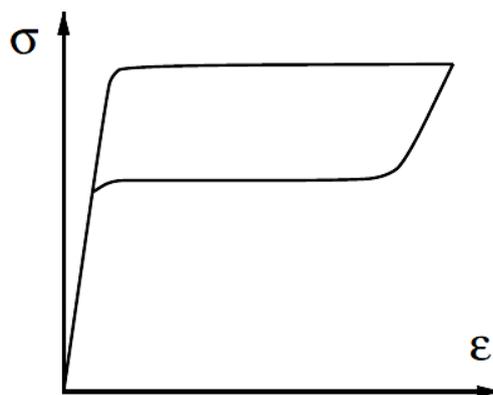
Embora o mecanismo de TMR ainda encontra-se em discussão, pesquisadores acreditam que macro-deformações, ou seja, mudanças de forma nos efeitos EMF e EMFR, são associadas com a ocorrência de TMR em material deformado, onde tensões externas e internas interagem com as transformações de fase (Matlakhova *et al.*, 1988; Otsuka e Wayman, 1998).

### 2.2.2.3. Superelasticidade (SE)

Entre as primeiras investigações sobre as propriedades mecânicas das ligas de TiNi, Wasilewski e Honma em 1971, foram os primeiros a observar a Superelasticidade (SE) nestas ligas, embora ambos os experimentos e as descrições foram breves (Otsuka e Ren, 2005).

Quando a liga com TMR sofre a deformação sob carga e descarga em uma elevada temperatura, acima da temperatura final de transformação austenítica ( $A_f$ ), mas abaixo da temperatura crítica  $M_d$ , mais provável observar outro fenômeno, denominado SE (Perkins, 1975). Assim, a SE é um fenômeno no qual o material pode suportar uma deformação reversível de alta grandeza, acima do limite convencional de elasticidade (Otsuka e Wayman, 1998; Serneels, 2002), ou seja, a SE é causada pela transformação da martensita induzida por tensão em cima do carregamento e pela transformação inversa subsequente após a descarga (Huang, 1998), como se pode observar na Fig. 17.

Esta cristalografia reversível é característica da transformação termoelástica da martensita, descrita por uma pequena histerese de temperatura (Akselsen, 2010), evidenciando uma pequena força motriz para TMR, sendo, assim, provável a reversibilidade no aquecimento (Reed Hill, 1982).



**Figura 17** – Curva tensão versus deformação para o mecanismo de Superelasticidade (Huang, 1998).

O mecanismo de acumulação de deformação de retorno deste efeito é o mesmo que do EMF. A diferença é que nesta faixa de temperaturas a martensita

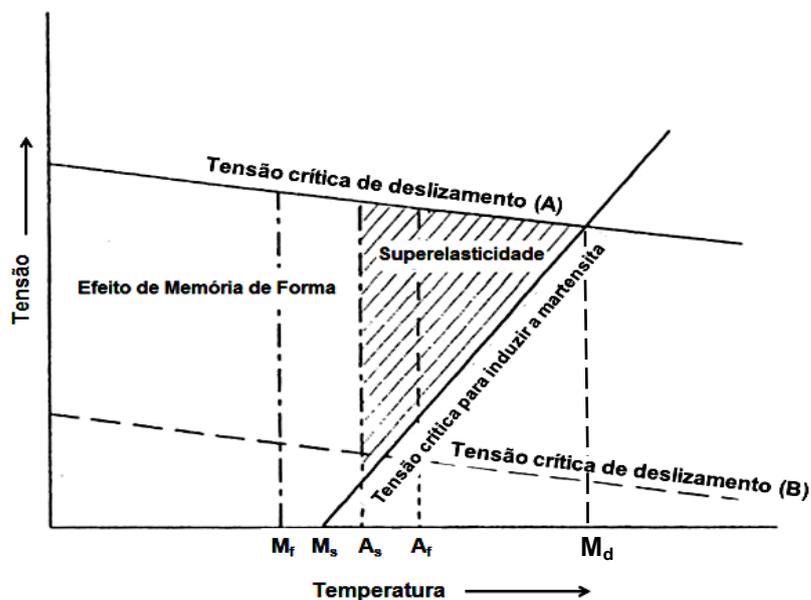
não é estável, e com descarga posterior, a martensita induzida retorna para a fase de alta temperatura, com a eliminação da deformação acumulada (Perkins, 1975). Esse fenômeno está relacionado a uma recuperação não-linear relativamente grande, até aproximadamente 18% de deformação sob carga e descarga realizada a uma temperatura elevada, entre a temperatura crítica  $A_f$  e a temperatura crítica  $M_d$ , abaixo do qual a martensita é induzida sob uma carga que pode ser recuperada simplesmente liberando a força aplicada (Otsuka e Wayman, 1998; Serneels, 2002).

#### 2.2.2.4. Relação entre o EMF e SE

Foi abordado nas seções anteriores o EMF e a SE separadamente, mas são fenômenos que tem uma relação muito próxima. Para o EMF existem dois casos, dependendo da temperatura e do ensaio. Quando a temperatura é inferior ou igual a  $M_f$  o modelo é o estado martensítico incompleto. A deformação neste caso é da martensita. Por outro lado, quando a temperatura está acima  $M_f$ , uma parte ou a totalidade da deformação ocorre pela transformação martensítica induzida por tensão, e o mecanismo é semelhante ao caso de superelasticidade, a única diferença é se a martensita formada é estável ou não, na ausência de tensão externa (Otsuka e Ren, 2005).

A relação entre o EMF e a SE é mostrada esquematicamente na Fig. 18 em coordenadas de tensão temperatura. A princípio, tanto o EMF quanto a SE são observados no mesmo espécime, dependendo da temperatura de ensaio e da tensão crítica de deslizamento, que é alto o suficiente. O EMF ocorre abaixo de  $A_s$  e com o aumento de temperatura, acima de  $A_f$ , ocorre a SE, na região sombreada, onde a martensita é completamente instável na ausência de tensões. Assim, obtêm a SE na medida em que a transformação inversa é cristalograficamente reversível. No regime de temperatura entre  $A_s$  e  $A_f$ , ambos os fenômenos ocorrem parcialmente (Otsuka e Wayman, 1998; Otsuka e Ren, 2005).

Na Fig. 18  $M_d$  denota a temperatura abaixo da qual a transformação martensítica pode ser induzida por tensão. Acima de  $M_d$ , o EMF se comporta como o composto intermetálico normal com a estrutura CsCl da fase parente B2 em que a deformação plástica da austenita ocorre sem induzir deformação da martensita (Akselsen, 2010).



**Figura 18** – Esquema representando a região de efeito de memória de forma e superelasticidade das coordenadas tensão-temperatura; (A) representa o limite para altas tensões críticas e (B) representa o limite para baixas tensões críticas (Otsuka e Wayman, 1998).

Pode-se observar ainda na Fig. 18 uma linha com uma inclinação positiva que representa a tensão crítica para induzir a martensita. As linhas com inclinação negativa (A ou B) representam a tensão crítica para o deslizamento de discordâncias. Na ocorrência de deslizamento não existe recuperação após aquecimento ou descarga, dessa forma, a tensão deve estar abaixo das linhas indicadas para o EMF ou da SE. É evidente que não há SE se a tensão crítica é baixa, como a linha B, pois o deslizamento ocorre antes do início da martensita induzida.

As condições essenciais para a realização do EMF e da SE estão na reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica e assim, evitar o deslizamento durante a deformação. Otsuka e Wayman (1998) destacaram que o EMF é característico das ligas ordenadas com TM termoelástica.

É importante enfatizar que embora os mecanismos de EMF e SE sejam diferentes, a força motriz é a mesma, ou seja, a diferença de energia livre entre a fase parente e martensítica.

Dentro deste contexto, a razão pela qual as ligas termoelásticas favorecem o EMF e a SE é devido à pequena força motriz para a TMR (o que é evidenciado por uma pequena histerese de temperatura), o que evita a introdução de discordâncias e, também, à presença de muitas maclas móveis, conduzindo, assim, a reversibilidade cristalográfica. A estrutura ordenada está relacionada com a reversibilidade cristalográfica e a não ocorrência de deslizamento (Otsuka e Wayman, 1998).

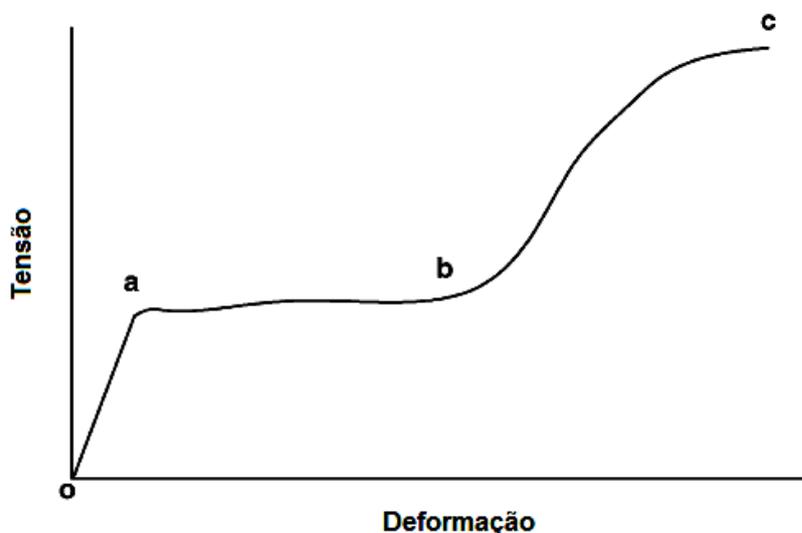
### 2.2.3. Comportamento Mecânico das Ligas de TiNi

O comportamento mecânico das ligas a base de TiNi durante a deformação em diferentes temperaturas apresenta características peculiares. A austenita estável se comporta de modo similar ao de outras ligas convencionais. Na faixa de temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77 K) a  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  (152 K) a liga TiNi se deforma de modo descontínuo e ocorre o aparecimento de bandas de Lüders (Saburi, 1998).

Normalmente, a curva tensão-deformação de uma LMF a uma certa temperatura pode ser dividida em três regiões, conforme ilustrado na Fig. 19. Do ponto *o* ao ponto *a* ocorre uma deformação elástica, o que pode não ser tão aparente em torno da temperatura de início da martensita.

Do ponto *a* ao ponto *b* tem-se a região dominada pela transformação de fase e/ou reorientação associada a uma grande deformação recuperável. A variante de martensita resultante é a favor da tensão aplicada (em monocristais, por exemplo) ou a tensão aplicada se restringe a partir de grãos vizinhos (em policristais). Do ponto *b* ao ponto *c* tem-se o endurecimento do material em que alguma transformação ainda ocorre juntamente com a deformação plástica, em especial na estreita faixa de fratura, ponto *c* (Huang *et al.*, 2005).

As ligas de TiNi demonstram sucessivos estágios de transformação na curva tensão-deformação. A deformação é associada à fase R e a martensita em ligas de TiNi, que incluem uma alta densidade de discordâncias e/ou finos precipitados  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  (Miyazaki, 1996).



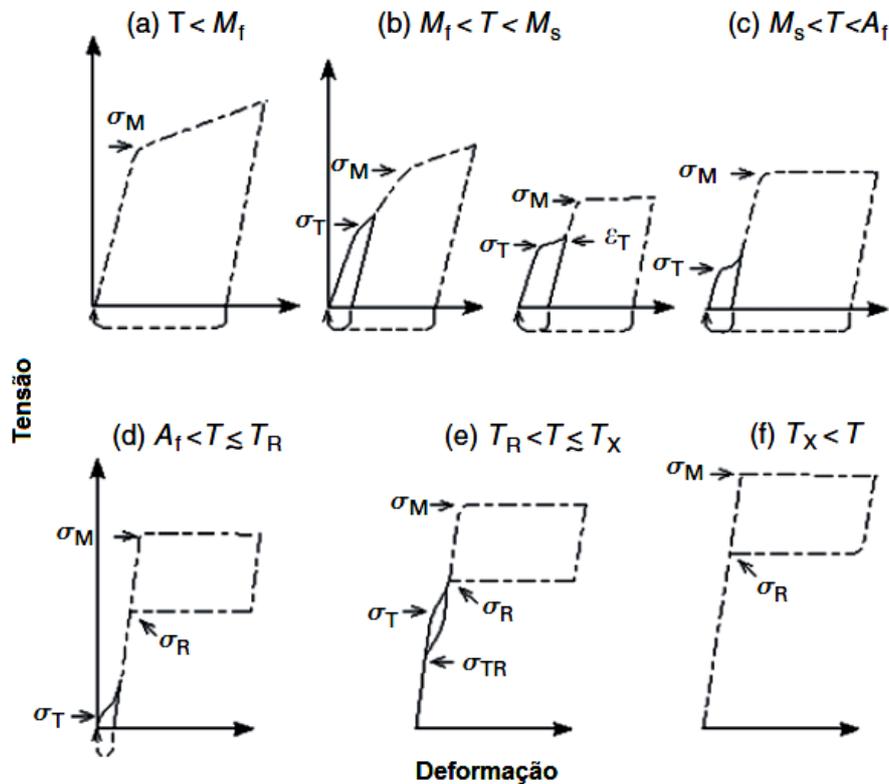
**Figura 19** – Relação típica tensão versus deformação (Huang *et al.*, 2005).

O comportamento das ligas TiNi durante a deformação é sensível à temperatura de ensaio, sendo assim Miyazaki (1996) divide em seu trabalho seis categorias da curva tensão-deformação, de acordo com a relação entre as temperaturas de teste e as temperaturas de transformação, conforme o esquema mostrado na Fig. 20.

No primeiro intervalo ( $T < M_f$ ), Fig. 20(a), aparece apenas um estágio associado à reorganização de variantes de martensita. No segundo intervalo ( $M_f < T < M_s$ ), tanto a fase R quanto a martensita coexistem, revelando dois estágios associados ao rearranjo da fase R e variantes de martensita, como mostrado na Fig. 20(b). A curva tensão-deformação associada à fase R, Fig. 20(b), é desenhada por uma linha sólida, enquanto que a curva que se refere à deformação da martensita é representada por uma linha tracejada que demonstra a recuperação da forma associada com as duas transformações reversíveis após aquecimento (Miyazaki, 1996).

No terceiro intervalo ( $M_s < T < A_f$ ) o espécime está em um estado totalmente de fase R antes do carregamento e, portanto, a deformação procede primeiramente pelo rearranjo das variantes de fase R para um cenário favorável, como mostrado na

Fig. 15(c). Após o carregamento adicional a martensita é induzida por tensão no segundo estágio (Miyazaki, 1996).



**Figura 20** – Classificação da curva tensão-deformação de acordo com as temperaturas de ensaio para as ligas Ti-Ni exibindo tanto a fase R quanto as transformações martensíticas (Miyazaki, 1996; Miyazaki, 2009).

No quarto intervalo ( $A_f < T < T_R$ ), Fig. 20(d), a superelasticidade (SE) aparece associada à transformação martensítica, embora uma parte da deformação seja ainda associada com o rearranjo das variantes de fase R. No quinto intervalo ( $T_R < T < T_x$ ), a fase R é também induzida por tensão, apresentando dois estágios e SE, Fig. 20(e). Dessa forma, a tensão crítica para induzir tanto a fase R quanto a fase martensítica satisfaz a relação de Clausius-Clapeyron. Uma vez que a inclinação da curva da relação “tensão-temperatura” para a fase R é mais íngreme do que para a martensita, ambas as linhas se cruzam em uma temperatura  $T_x$ . Assim, a deformação associada à fase R não aparece no sexto intervalo ( $T_x < T$ ), como mostrado na Fig. 20(f) (Miyazaki, 1996).

A excelente ductilidade das ligas TiNi é também uma característica altamente marcante, em comparação com outros compostos intermetálicos que são usualmente frágeis. A dependência da temperatura no alongamento é muito importante, pois o alongamento máximo é alcançado em temperaturas próximas de  $M_s$ , o que evidencia que a alta ductilidade está intimamente relacionada com a presença da transformação martensítica (Otsuka e Ren, 2005; Akselsen, 2010).

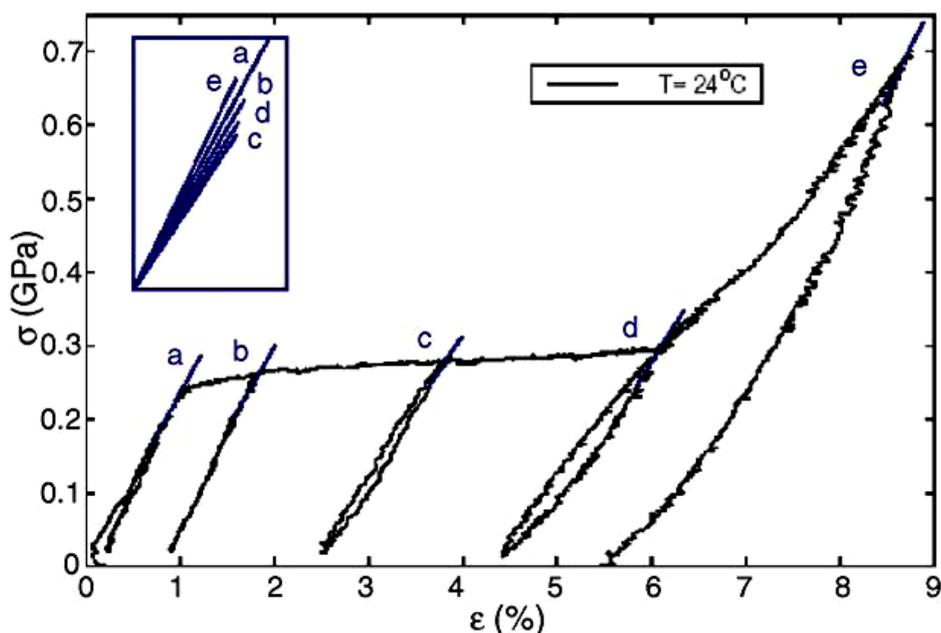
#### 2.2.4. Módulo de Elasticidade e Atrito Interno

O Módulo de Elasticidade (E) é a medida da rigidez do material, assim quanto menor a deformação elástica, resultante da aplicação de uma tensão, maior é o módulo de elasticidade e mais rígido é o material. Neste sentido, após muitos anos de investigação, estudos demonstram que em ligas policristalinas com EMF a medida do módulo de elasticidade (E), ou módulo de Young, da fase austenita pode ser maior do que a da fase martensita. O exemplo típico é a liga TiNi com memória de forma, em que os valores do módulo E na fase austenítica e martensítica estão, respectivamente, entre 30-83 GPa e 21-41 GPa. De um ponto de vista prático o módulo E é mais controlado pela transformação e pela maclação mecânica (Duerig e Pelton, 1994; DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).

Entretanto, a variação do módulo E na reorientação das variantes de martensita é frequentemente ignorado (Huang e Lim, 2003). Por outro lado, a dissipação de energia na transformação de fase induzida por tensão em diversas ligas com memória de forma tem sido estudada, como as ligas com EMF que podem ser utilizadas como material de amortecimento (Otsuka e Wayman, 1998).

Huang (1998) observou em um fio de TiNi policristalino a fase intermediária R em que o valor do módulo E varia em forma de “V”. A Fig. 21 demonstra o comportamento tensão-deformação em uma série de teste de carregamento e descarregamento de forma gradual, com o aumento da amplitude de tensão.

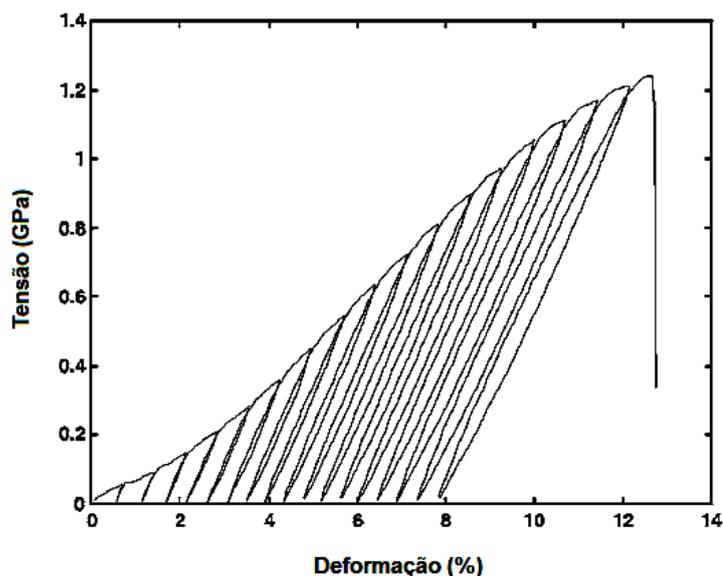
Observa-se na Fig. 21 que o módulo E primeiro decresce e depois aumenta durante o carregamento. À medida que a martensita aumenta o E primeiro diminui de 28 GPa no ponto a para 22,5 GPa no ponto c. Do ponto c ao ponto e, o módulo E aumenta para 30 GPa, conforme a martensita se alinha com a direção da tensão (Huang, 1998).



**Figura 21** – Curva tensão versus deformação de uma liga TiNi policristalina sob tensões cíclicas e módulo de elasticidade medido em alguns pontos (Huang,1998).

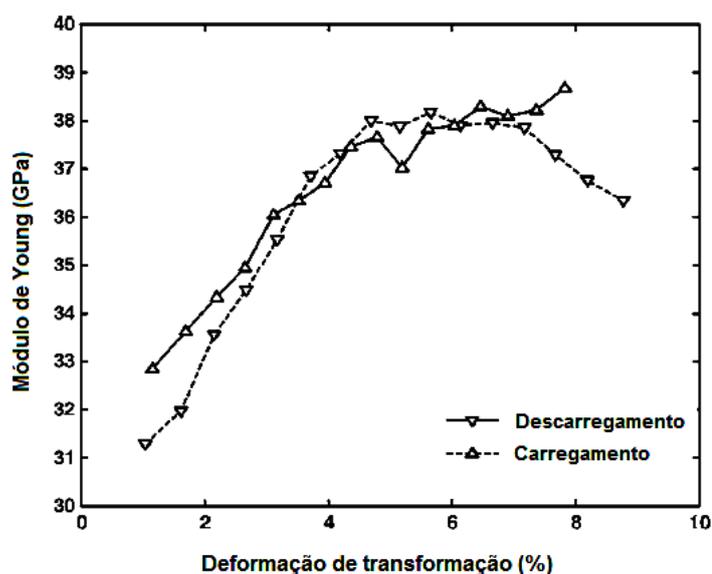
Liu e Xiang (1998) fizeram ensaios mecânicos em fios de uma liga policristalina de TiNi com composição química diferente e não notaram sinal de crescimento do módulo E com aumento da deformação.

No entanto, Huang e Lim (2003) reportaram que o módulo E de um fio de TiNi no estado martensítico cresce em um primeiro instante e depois decresce suavemente no estágio final de deformação uniaxial. Eles investigaram em seu trabalho a evolução do módulo E e a dissipação de energia no fio de TiNi inicialmente com martensita maclada após carregamento de tração cíclica. A Fig. 22 mostra o comportamento resultante desse teste nas curvas tensão versus deformação. A tensão e a deformação utilizadas nesta figura dizem respeito à tensão e a deformação de engenharia. Existem 17 ciclos antes do rompimento do material e há histerese aparente em cada ciclo. A área delimitada no ciclo carga/descarga está relacionada a dissipação de energia (Huang e Lim, 2003).



**Figura 22** – Relação tensão versus deformação (Huang e Lim, 2003).

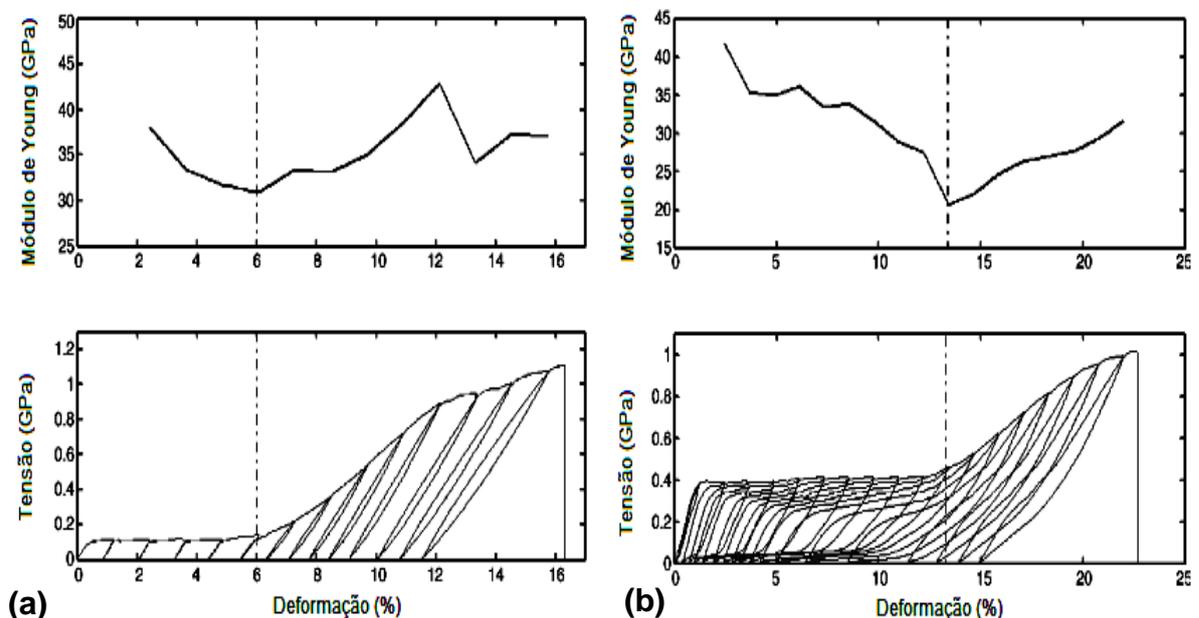
Em relação ao módulo E (Fig. 23) no teste realizado por Huang e Lim, (2003), pode-se destacar que apesar de uma pequena diferença, o módulo de Young no caminho do carregamento e do descarregamento aumenta com a transformação, até cerca de 3% de deformação. Após este ponto, tanto o carregamento quanto o descarregamento aumentam progressivamente o modo de participação na mesma curva antes da deformação atingir cerca de 7%.



**Figura 23** – Evolução do módulo de Young versus deformação de transformação (Huang e Lim, 2003).

De acordo com Huang (1998), a deformação máxima de transformação deste fio é de cerca de 6,7%. Além deste ponto, a plasticidade ocorrerá. Sendo assim, a diferença de 7% após a deformação pode ser o resultado da deformação plástica. Um aumento de 15 a 20% no módulo E é observado e segue, aproximadamente, em uma função exponencial contra a deformação de transformação.

Os dados obtidos em trabalhos posteriores de Huang *et al.* (2005) para o módulo E demonstraram similaridade em comparação com o trabalho de Huang e Lim (2003). Os ensaios de tração foram realizados em amostras (em diferentes temperaturas) de um fio policristalino de TiNi. A temperatura controlável na máquina INSTRON 5569 foi utilizada para ensaios de tensão uniaxial cíclicos. O ciclo de carga/descarga foi realizado em um intervalo de 0,50 milímetros até a ruptura, possibilitando a obtenção dos dados de tensão-deformação e o módulo de Young no resfriamento a 24 °C, Fig. 24(a), e no aquecimento a 80 °C, Fig 24(b). Observa-se nesta figura que tanto no aquecimento quanto no resfriamento as curvas do módulo E versus deformação apresentam um formato em “V”. O vértice deste “V” coincide com o ponto em que aumenta a resistência da liga (fim do patamar de “pseudo-escoamento”).



**Figura 24** – Resultados típicos da curva tensão versus deformação e Módulo de Young versus deformação em fio de TiNi. (a) 24 °C no resfriamento, (b) 80 °C no aquecimento (Huang *et al.*, 2005).

O módulo de elasticidade de uma liga com EMF depende não apenas da fração de austenita e da martensita maclada, mas também da orientação e extensão de cada variante de martensita. Por causa da interação entre estes efeitos, o módulo E das ligas com memória de forma varia com o aumento da tensão aplicada, pois a medida da deformação na fase inicial em um teste de tensão é, na maioria das vezes, parcial devido as transformações internas. Dessa forma, a única maneira precisa de medir o módulo E é no estágio inicial de descarregamento. No entanto, observa-se ainda que o descarregamento geralmente induz uma recuperação da deformação por transformação inversa (Huang, 1998; Huang *et al.*, 2003). Os módulos E mudam significativamente com a transformação martensítica e efeitos pré-martensíticos.

O atrito interno e o amortecimento das ligas TiNi também são afetados pelas alterações na temperatura. O arrefecimento (ou aquecimento) produz picos, que correspondem às temperaturas de transformação. Em temperaturas mais elevadas, um aumento acentuado é observado durante o resfriamento através da temperatura de transformação  $M_s$  (Duerig e Pelton, 1999).

### **2.2.5. Propriedades Elétricas**

As transformações de fases em ligas com EMF ocorrem com mudanças em suas estruturas cristalinas que alteram as propriedades do material que podem ser monitoradas por processos de detecção sensíveis, como, por exemplo, medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ) (Jin e Chi, 2002). A  $\rho$  é uma grandeza que está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, entretanto, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado. Deste modo,  $\rho$  é uma característica ou propriedade da matéria (Collings, 1984; Giroto e Santos, 2002; Callister, 2008). Conhecendo-se a  $\rho$  de um material pode-se calcular a resistência de um fio, de comprimento e diâmetro conhecidos, produzido daquele material. É importante destacar ainda que essa relação só pode ser utilizada para condutores isotrópicos homogêneos com seções transversais uniformes (Halliday *et al.*, 1996). Quanto menor a  $\rho$  mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica.

A  $\rho$  é utilizada para detectar temperaturas de transformação martensítica explorando suas mudanças envolvidas na alteração da estrutura eletrônica com a transformação da estrutura do cristal (Egorov *et al.*, 2000). Assim, as medidas de resistência elétrica podem servir para adquirir não somente dados técnicos, como por exemplo, no emprego dos fios condutores elétricos, como medidores de tensão para medir a deformação na superfície de peças de construção, mas para ajudar na análise das transformações de fases, da estabilidade estrutural e, ainda mais, servir como um método muito sensível e flexível na avaliação do EMF para este grupo de materiais. Também é útil para análise de estrutura atômica e magnética dos metais e ligas, de transformações polimórficas e de fase, de envelhecimento, de ordenação, de transformações magnéticas (Lifshic *et al.*, 1980).

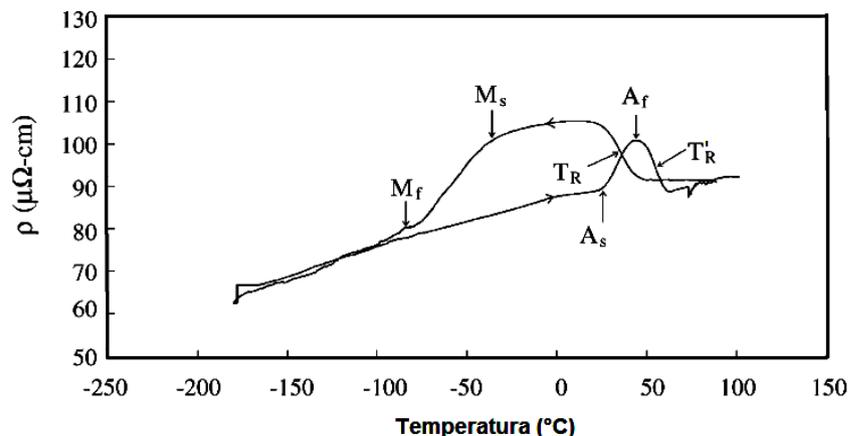
Os materiais metálicos são, em sua maioria, bons condutores de eletricidade e assim possuem ótimas propriedades elétricas, como a liga TiNi. A  $\rho$  para a liga TiNi na fase austenítica e martensítica é de aproximadamente  $82 \pm 18 \mu\Omega.cm$  e  $70 \pm 10 \mu\Omega.cm$ , respectivamente (Duerig e Pelton, 1994; DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005).

As propriedades elétricas relacionadas às ligas de TiNi são muito sensíveis as transformações de fase, causadas pela variação na composição, ou pela temperatura ou deformação (Wasilewski, 1971; Otsuka e Wayman, 1998; He, *et al.*, 2006), além de fornecer informações de extrema importância em termos de aplicação de materiais de atuadores de LMF, sensores e outros dispositivos que dependem de uma compreensão exata do espaço de transformação tensão-temperatura (He *et al.*, 2006).

Existem distintas variações de  $\rho$  para diferentes fases de Ti-Ni, incluindo a fase parente B2, a martensita B19', e a fase intermediária R e B19. A mudança de  $\rho$  versus temperatura é bastante eficaz para identificar a transformação e o comportamento dessas fases (Wu *et al.*, 2006). Assim, quando há uma corrente elétrica passando pelo fio de TiNi e conseqüente aquecimento, ocorre uma transformação de fase da martensita (B19') para a austenita (B2) causada pelo calor, o que possibilita, no domínio de materiais inteligentes, a sua utilização como atuador elétrico e sensor de temperatura (Ohkata e Suzuki, 1998; Jin e Chi, 2002; Otsuka e Ren, 2005; Andrianesis *et al.*, 2010).

Wu *et al.* (2006) destacam em seu trabalho que as ligas TiNi com EMF exibem diferentes  $\rho$  devido às suas diferentes características e comportamentos de

transformação martensítica. O aumento da  $\rho$  durante a transformação B2→R da liga TiNi é de cerca de 10-16  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , uma mudança de aproximadamente 12-20%. Para uma transformação em duas fases B2↔R↔B19', há um aumento acentuado de  $\rho$  durante a transformação B2→R, que depois diminui rapidamente na transformação R→B19'. A Fig. 25 demonstra a curva de  $\rho$  versus temperatura para a liga Ti-51 %at.Ni envelhecidas a 400 °C por 24 h. Observa-se que a  $\rho$  aumenta em 12  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  durante a transformação B2→R e diminui em 25  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  durante a transformação R→B19'.

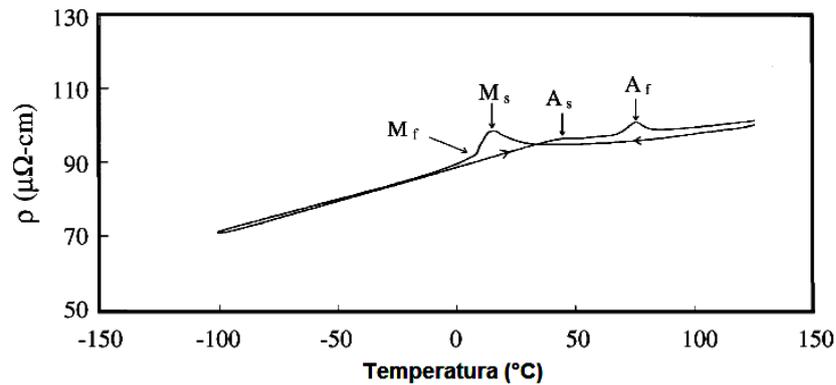


**Figura 25** – Curva de resistividade versus temperatura para a liga Ti-51 %at.Ni envelhecida a 400 °C por 24 h (Wu *et al.*, 2006).

A Fig. 26 mostra as curvas de  $\rho$  versus temperatura para as ligas Ti-50 %at.Ni laminadas a quente. As curvas apresentam a típica transformação martensíticas direta e reversa de ligas TiNi com EMF. Observa-se que os valores de resistividade elétrica das fases B2 e martensita B19' diminuem com o decréscimo da temperatura.

No entanto, existe um aumento significativo do valor de  $\rho$  antes da temperatura  $M_s$ , como pode-se observar na Fig. 26. Esta característica está relacionada à formação da fase R antes da transformação martensítica.

Em contraposição a Miyazaki (1996), Wu *et al.* (2006) destacam que a formação da fase R antes da transformação martensítica pode ocorrer com a deformação por laminação da liga Ti-50 %at.Ni. Destaca ainda que este fenômeno é razoável porque as tensões internas introduzidas pela laminação a quente e o rápido resfriamento após o tratamento da solução contribuirá para a formação da fase R.



**Figura 26** – Curva de resistividade elétrica versus temperatura para os laminados a quente de ligas Ti-50 %at.Ni (Wu *et al.*, 2006).

Wu *et al.* (2006) enfatizam ainda a asserção de Ling e Kaplow (1980) e Salamon *et al.* (1985) de que durante a transformação B2→R, a acomodação das quatro variantes de fase R com direções alongadas  $\langle 111 \rangle$  vai apresentar perdas de defeitos nas maclas e distorção romboédrica. Isso eleva a  $\rho$  da fase R e em seguida, reduz-se a uma menor  $\rho$ , após a transformação R→B19', pois o valor da  $\rho$  da fase B19' em temperatura  $M_f$  é quase o mesmo da fase parente B2, como indicado na Fig. 26.

Neste sentido, com base na discussão acima, a estrutura cristalina, defeitos de deformação, acomodação de variantes macladas e distorções cristalinas das LMF a base de TiNi terão todas as contribuições para a  $\rho$ .

### 2.3. Aplicações das ligas TiNi com EMF

As ligas de TiNi possuem propriedades singulares, as quais têm se apresentado em várias aplicações. O ano de 1971 foi um período de destaque para as ligas de TiNi, onde sua primeira grande escala de aplicação foi em uma aeronave Grumman F-14, através de uma ligação contendo um tubo hidráulico de titânio (Melton, 1998).

O desenvolvimento destas ligas nas aplicações odontológicas e médicas começaram a se expandir a partir de 1980, a maioria envolvendo a SE, mas ocasionalmente o EMF. A tecnologia foi desenvolvida nos Estados Unidos,

permitindo o uso comercial das propriedades elásticas das ligas com EMF no fio ortodôntico, empregado para a correção dentária. No material, utilizado a temperatura ambiente, estava presente a fase martensítica. Companhias japonesas também são bem-sucedidas na tecnologia das ligas de TiNi com EMF em aplicações comerciais, como por exemplo, o ar condicionado (Melton, 1998).

A segunda maior aplicação desenvolvida das ligas de TiNi com EMF foi em conectores elétricos. Ao contrário da união entre a maioria dos tubos e canos, conectores elétricos são capazes de manter vários ciclos de conexão/desconexão. Isto é feito utilizando uma força diferencial entre as fases austenítica e martensítica (Otsuka e Wayman, 1998).

Atualmente, as áreas de maior utilização das ligas TiNi conciliam a propriedade de EMF e características de SE. As principais aplicações destas ligas na área tecnológica incluem: junções, atuadores, conectores elétricos, antenas de telefones celulares, antenas espaciais, indústria eletrônica e automobilística; e na área odontológica e médica: arco de arame dental, implantes dentários, dentaduras parciais, placas e arames para fixação de ossos, construção de órgãos artificiais, próteses humanas, dentre outros (Miyazaki, 1996; Otsuka e Wayman, 1998; Tobushi *et al.*, 2010).

### **2.3.1. Aplicações na Área Tecnológica**

As ligas de TiNi com EMF podem ser utilizadas como atuadores devido à sua característica peculiar de gerar força de retorno. Para utilizar a LMF repetidamente é necessário uma mola de inclinação adequada, através da qual a LMF pode ser deformada (Tadaki *et al.*, 1988). O atuador de LMF é um tipo de atuador térmico utilizando o EMF para gerar movimento e força. O atuador térmico é um dispositivo capaz de converter a energia térmica em energia mecânica, gerando força e deslocamento. (Tadaki *et al.*, 1988; Ohkata e Suzuki, 1998).

Para o uso de LMF como atuadores térmicos, a histerese térmica desejada é a menor possível, o que pode ser realizado através do ajuste da força de inclinação de molas ou utilizando uma transformação martensítica com pequena histerese (1,5 K), como na transformação de fase R em ligas TiNi (Tadaki *et al.*, 1988).

A força ativada em um atuador de ligas de TiNi é o resultado de uma mudança dimensional que resulta da transformação em estado sólido em ligas que

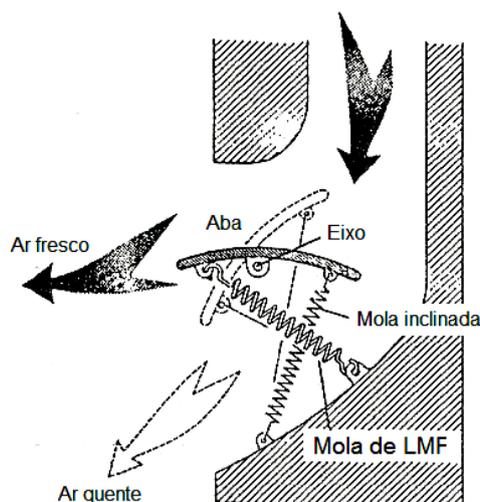
apresentam o EMF. Atuadores de ligas de TiNi podem ser projetados para operar em tensão, compressão ou torção e produzir movimentos lineares ou rotativos, e dispositivos complexo e sofisticados de movimentos tridimensionais que podem ser alcançados (Ohkata e Suzuki, 1998).

Uma característica não encontrada em atuadores convencionais, tais como solenóides eletromagnéticos, dispositivos pneumáticos, hidráulicos ou motores elétricos é a capacidade do atuador em detectar e responder em determinada temperatura, esta função é exclusiva para os atuadores de LMF que são capazes de fornecer uma força e um movimento maior do que os atuadores de cera e elementos bimetálicos (Ohkata e Suzuki, 1998).

Os sistemas de controle que empregam um sensor de temperatura funcionam normalmente constituídos por três elementos, o dispositivo sensor de temperatura, um processador eletrônico e o atuador elétrico energizado. Um exemplo é o condicionador de ar que controla a ventilação, constituído de um termistor semiconductor, um microprocessador ou circuito integrado e um motor elétrico. Esta combinação requer três componentes e fiação, resultando em significativas despesas adicionadas à fabricação. Por outro lado, essas mesmas funções podem ser realizadas por um atuador simples de ligas de TiNi que não requer alimentação elétrica e tem apenas duas partes móveis, a mola de LMF e a mola inclinada para o controle da direção do fluxo de ar movendo a aba montada na parte frontal do aparelho. Isso resulta em menores peças e menor custo na fabricação, além de uma maior confiabilidade (Ohkata e Suzuki, 1998).

O funcionamento ocorre do seguinte modo, quando a temperatura do fluxo de ar é fria, este é direcionado em um sentido ascendente, e quando a temperatura do ar for superior a temperatura corporal o fluxo de ar é direcionado para baixo. O mecanismo de ligação e o movimento oscilante da aba é ilustrado na Fig. 27, que mostra a mola de LMF, por exemplo mola de TiNi, e o seu funcionamento através de uma inclinação no eixo para balançar a aba como uma gangorra e, assim, direcionar o sentido do fluxo de ar (Ohkata e Suzuki, 1998).

Nos atuadores térmicos de LMF descritos acima, a ação é basicamente um movimento *on-off* em uma determinada temperatura ou faixa de temperatura. Quando usado como um dispositivo termostático, o movimento é linear com mínima histerese térmica exigida.



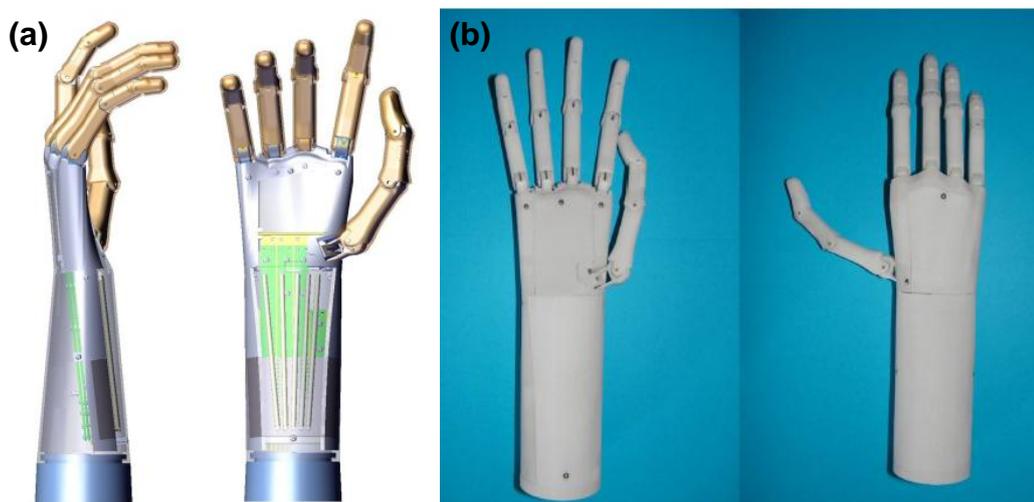
**Figura 27** – Esquema do controle da aba de um condicionador de ar vinculada ao sistema para o controle de fluxo de ar (Ohkata e Suzuki, 1998).

Um sistema inovador de atuação de LMF com fios de TiNi, é a mão protética. A mão humana é um sistema biológico que evoluiu para um mecanismo muito eficiente e eficaz e, como tal, é uma referência incontestável para os pesquisadores. Seu formato avançado e complexo proporciona habilidade combinada com a delicadeza de movimentos e a capacidade de agarrar determinado objeto. Ao mesmo tempo a mão e os dedos também possuem uma função sensorial fundamental para estes fins explorar (Andrianesis *et al.*, 2010).

Dessa forma, a mão protética surgiu como uma forma de suprir as necessidades do indivíduo que por algum motivo teve as suas mãos amputadas.

O sistema de atuação de LMF com fios de TiNi construído e estudado por Andrianesis *et al.* (2010) demonstrou que a tecnologia aplicada a esta mão oferece uma série de melhorias, quando comparado com os atuais dispositivos protéticos comerciais. Seu projeto propõe um sistema integrado de atuação de LMF em uma mão protética. O desenvolvimento de uma mão multifuncional, silenciosa e atraente esteticamente irá permitir aos pacientes realizar tarefas básicas diárias mais facilmente e reduzir a taxa de rejeição de próteses. Foi construído um modelo otimizado em *Computer Aided Design* (CAD), ilustrado na Fig. 28(a). A geometria é baseada em medições antropométricas equivalente ao tamanho da mão de uma mulher americana percentil média. A mão é projetada com um braço pequeno de 15 cm de comprimento necessário para acomodar todos os seus componentes

indispensáveis, tais como atuadores e produtos eletrônicos. O protótipo da mão. Fig. 28(b), foi fabricado utilizando fios de TiNi especialmente tratados e comercialmente disponível sob a marca Flexinol por *Dynalloy Corporation*. Estes fios são atuadores que exibem o EMF que quando aquecidos se contraem cerca de 3-4% do comprimento exercendo uma tensão significativa de aproximadamente 200 MPa. Sua contração associada ao aquecimento pode ser facilmente realizada usando uma corrente elétrica em menos de um segundo. Em contraposição, a fase de resfriamento é muito mais lenta e uma força de deslocamento é necessária para que o fio volte ao seu estado relaxado, não contraído.



**Figura 28** – Modelo de um protótipo de uma mão com atuadores de LMF a base de TiNi. (a) Modelo em CAD e (b) protótipo da mão desenvolvida (Andrianesis *et al.*, 2010).

É importante considerar, segundo Ohkata e Suzuki (1998) que para dispositivos robóticos, como a mão, em que elementos de acionamento devem ser refrigerados pelo ar, a velocidade do movimento da mão é reduzida. Entretanto, Andrianesis *et al.* (2010) destacam que o desempenho de um dedo avaliado em seu trabalho através de experimentos em circuito aberto e fechado demonstrou um tempo de resposta satisfatório para tarefas de manipulação, uma vez que o dedo pode abrir e fechar com quase a mesma velocidade média humana.

Dentre as vantagens de um atuador de LMF de TiNi no desenvolvimento da mão, segundo Andrianesis *et al.* (2010), destaca-se a facilidade de atuação e exigência de baixa tensão. Vários métodos podem causar a ativação térmica de

LMF, mas como estas são ligas intermetálicas, que podem ser facilmente conduzida por corrente elétrica, o aquecimento ocorre por efeito Joule. Além disso, as pequenas tensões que são necessárias para operar tornam seguras as aplicações em seres humanos.

Em contraste com muitos atuadores como motores elétricos, atuadores de LMF podem operar sem atrito ou vibração permitindo movimentos extremamente silenciosos, o que é um fator importante para as aplicações de próteses onde a tecnologia convencional permanece bastante desconfortável para os usuários. Eles também estão livres de peças como engrenagens de redução e que não produzem partículas de poeira. Quando utilizado dentro de deformação sustentável e limites de tensão, atuadores de ligas de TiNi podem ser esperados para durar vários ciclos de operação. A alta biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão são também vantagens que permitem o seu uso em ambientes com alta umidade ou molhado. A orientação direta utilizando atuadores de LMF indica que não há necessidade de sistemas de transmissão complexos e volumosos, isto reduz drasticamente a complexidade do mecanismo de condução da mão (Andrianesis *et al.*, 2010).

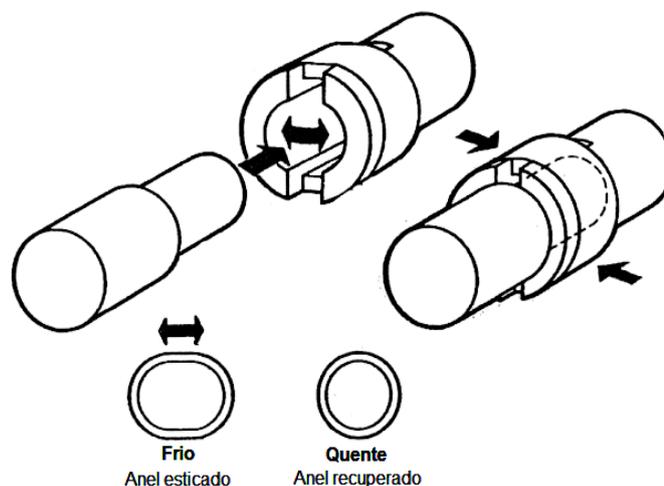
Outra aplicação dos atuadores está relacionada ao desenvolvimento de dois produtos baseados no EMF que utilizam duas diferentes ligas de TiNi como acopladores. O primeiro produto é o Cryofit que corresponde a linha de acoplamentos permanentes para tubos hidráulicos de aeronaves. Em termos de projeto conceitual, uma união Cryofit é um cilindro oco que foi expandido no intervalo martensítico e que se contrai enquanto é aquecido através do intervalo  $A_s$ - $A_f$  (Harrison e Hodgson, 1975).

Uma série de vantagens resultam da utilização de LMF para os acoplamentos. Tanto os acoplamentos quanto as ferramentas de instalação permitem elevada densidade do tubo e instalação em espaços fechados. As ferramentas de instalação são baratas e nenhuma preparação especial do tubo é necessária, assim como nenhuma habilidade especial é exigida para técnicos de instalação. O tempo de montagem é curto e nenhum calor (exceto o ambiente) é usado, assim os tubos não são degradadas por uma região afetada pelo calor além de não existir nenhum perigo de ocorrer incêndio (Harrison e Hodgson, 1975).

O segundo produto é o dispositivo Cryocon que também é um tubo cilíndrico oco de memória de forma a base de TiNi que se contrai durante o aquecimento. A aplicação deste atuador está relacionada a um contato elétrico entre pino e soquete,

ilustrado na Fig. 29. Quando o dispositivo é resfriado, o pino pode ser inserido ou retirado sem aplicação de força, mas quando o contato for igual ou acima da temperatura ambiente o pino não pode ser removido (Harrison e Hodgson, 1975).

A tensão desenvolvida pela liga TiNi no encolhimento faz com que as espigas do soquete sejam compelidas contra o pino com pressões extremamente altas. Assim, a capacidade de abrir no resfriamento faz romper o contato do dispositivo. Dessa forma, dispositivos Cryocon são efetivamente conexões semi-permanentes, ou seja, possuem as propriedades de articulação permanente, por exemplo, solda ou dobras, e ainda podem ser desmontados por simples resfriamento da liga TiNi (Harrison e Hodgson, 1975). Portanto, este dispositivo é de grande aplicação como atuadores.



**Figura 29** – O dispositivo Cryocon em contato entre o pino e soquete (Harrison e Hodgson, 1975).

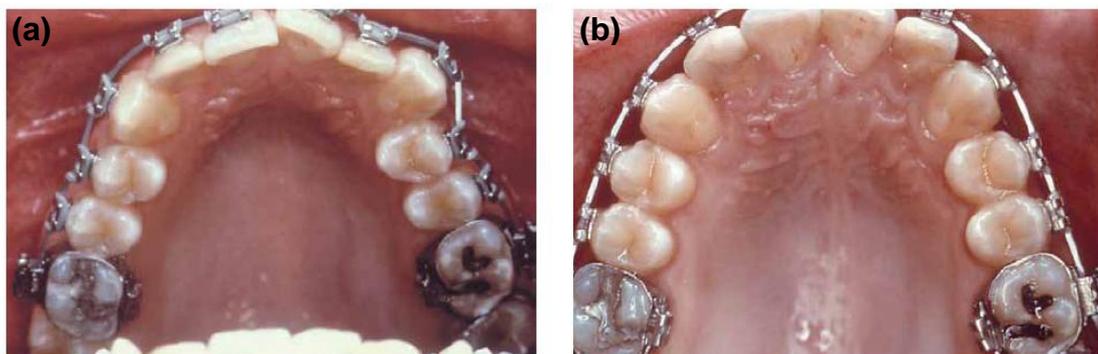
### 2.3.2. Aplicações na Área Odontológica

Dentre os muitos materiais, incluindo metais, ligas, cerâmicas, entre outros, disponíveis comercialmente, apenas um número limitado estão sendo utilizados como próteses e biomateriais na medicina e na odontologia. A razão para isto é que as próteses devem satisfazer duas importantes demandas, ou seja, a biofuncionalidade, que se refere à capacidade dos biomateriais em executar a função desejada para o período de espera no corpo, e a biocompatibilidade, que é a capacidade dos materiais de serem não nocivos durante o período implantado no

corpo. Devido a estas exigências rigorosas, apenas os três seguintes materiais metálicos foram qualificados para estarem disponíveis como materiais de implante, Fe-Cr-Ni, Co-Cr e o Ti-Al-V. No entanto, as LMF foram recentemente introduzidas para medicina e odontologia, uma vez que elas apresentam a exclusiva função do EMF, SE e a capacidade de amortecimento. Entre várias LMF a liga TiNi é considerada a mais eficiente por causa de sua excelência em estabilidade mecânica, resistência à corrosão, biofuncionalidade, biocompatibilidade, dentre outros descritos no presente trabalho (Miyazaki, 1998).

A liga TiNi foi introduzida na ortodontia com base na descoberta da SE. Esta liga apresenta excelentes propriedades mecânicas para a prática de mecanoterapia ortodôntica (Miyazaki, 1998).

Miyazaki (1998) destaca um exemplo clínico de tratamento ortodôntico com o fio TiNi superelástico. O resultado mostrou um movimento mais rápido dos dentes e menor tempo para se obter o resultado, quando comparado com o caso de um fio de aço inoxidável. A Fig 30(a) demonstra a aplicação das ligas superelásticas de TiNi utilizada em um tratamento ortodôntico para o nivelamento dos dentes superiores. Após um mês de tratamento observa-se, Fig. 30(b), o excelente resultado de aplicação das ligas TiNi (Minervino *et al.*, 2000). Para Pelton *et al.* (2000), a vantagem de arcos superelásticos é que eles podem fornecer uma pressão constante e suave para mover os dentes em comparação com o aço inoxidável. Esta pressão é constante devido ao patamar de descarga.



**Figura 30** – Tratamento ortodôntico utilizando o fio superelástico de TiNi. (a) Período inicial do tratamento com o fio 0,017 x 0,025 polegadas de liga TiNi no nivelamento dos dentes superiores. (b) Foto após um mês de tratamento, nenhum ajuste foi executado no arco nesse período (Minervino *et al.*, 2000).

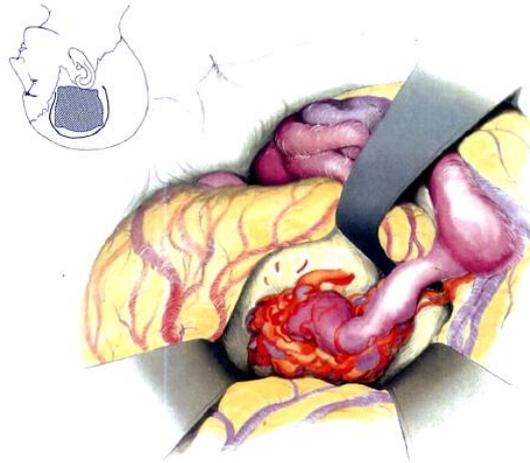
Outro exemplo de aplicação das ligas TiNi na área odontológica está relacionada à prótese de dentes com raiz. Dentre os vários métodos que restaura a função mastigatória de pacientes faltando mais de um dente, prótese de dentes com raiz é considerado o método que cria a função de mastigação mais natural. Implantes do tipo lâminas fabricadas com ligas de TiNi com memória de forma foram utilizados no Japão. Uma vez que o ângulo de abertura das lâminas é variável por aquecimento na LMF, o implante é definido para assegurar a firme fixação inicial e para evitar acidental desmoronamento na mastigação com uma forma de lâmina aberta, mantendo mais fácil a condição de inserção do implante ao osso maxilar, com um formato de lâmina fechada. A temperatura final de TMR  $A_f$  está definida para ser 40 °C, de modo que o implante abrirá as lâminas após o ajuste e aquecimento a 42 °C por solução salina em alta temperatura (Miyazaki, 1998).

### **2.3.3. Aplicações na Área Médica**

Muitas aplicações clínicas da liga TiNi com memória de forma também foram relatadas na medicina. Exemplos de aplicações médicas vão desde instrumentos endoscópicos aos stends endovasculares. Entre diversas áreas da medicina, a ortopedia é uma das áreas mais atraentes para aplicações de ligas TiNi com memória de forma. Placas ósseas são fixadas com parafusos de fixação nos ossos quebrados. As placas óssea produzidas de TiNi com memória de forma são mais eficazes aplicado a conexão dos ossos quebrados do que convencionalmente utilizando placas de material ósseo, pois pode fornecer força compressiva sobre a fratura dos ossos quebrados, bem como a função de fixação. Grampos em forma de “U” produzidos de liga TiNi com memória de forma também são disponíveis para unir ossos fraturados (Miyazaki, 1998).

Instrumentos cirúrgicos produzidos com LMF a base de TiNi também vem crescendo bastante nos últimos anos. Tobushi *et al.* (2010), destacam a aplicação das LMF a base de TiNi na área médica com o desenvolvimento de uma espátula ou afastador cerebral. Uma espátula cerebral é empregada como um instrumento em uma operação cirúrgica de um cérebro. Este instrumento é utilizado para manter o cérebro aberto durante a cirurgia de um tumor cerebral que está localizado na parte interna do cérebro.

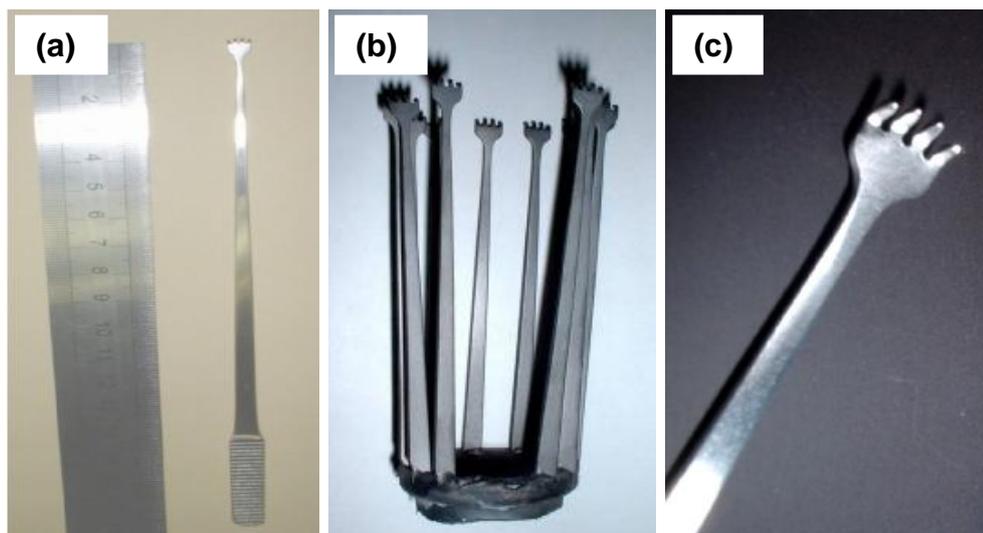
A Fig. 31 (Tobushi *et al.*, 2010) mostra a imagem da espátula cerebral aplicada na cirurgia. Pode-se observar que a espátula cerebral é utilizada na forma curvada, encaixando-se à forma e profundidade do cérebro de cada paciente. Após a cirurgia, a espátula cerebral é golpeada com um martelo para recuperar a superfície plana original e em seguida passa por tratamento em um esterilizador por aquecimento para ser reutilizada posteriormente.



**Figura 31** – Imagem da espátula cerebral em operação (Tobushi *et al.*, 2010).

Atualmente o cobre é o principal material utilizado na produção da espátula cerebral. Com o desnível irrecuperável que aparece na superfície da espátula cerebral após o uso, ele é descartado depois de ser utilizado por diversas vezes. Se a LMF for empregada na fabricação da espátula cerebral e utilizada na forma curvada, recupera a sua forma original plana automaticamente com base no EMF, através do tratamento de esterilização por aquecimento em autoclave. Deste modo, a espátula cerebral de LMF não só economiza o tempo de batida com um martelo para recuperar a forma original plana, como também recupera a sua forma original automaticamente. Sendo assim, o surgimento da deformação plástica irregular é inibido e a espátula pode ser utilizada diversas vezes (Tobushi *et al.*, 2010).

Tobushi *et al.* (2010) enfatizam ainda que o cérebro precisa de uma espátula de diversas formas correspondente ao tamanho de cada paciente. Um exemplo da espátula cerebral de LMF a base de TiNi produzida pela fundição de precisão é mostrado na Fig. 32.



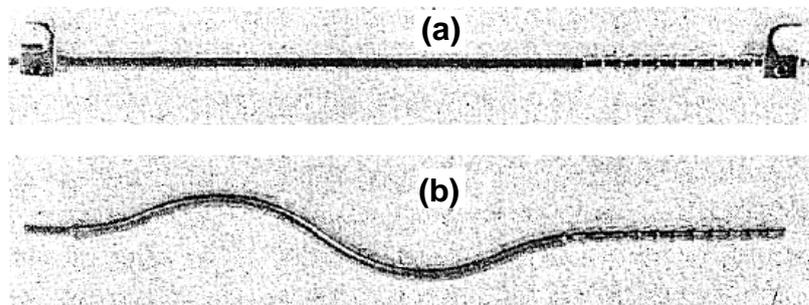
**Figura 32** – Exemplo de espátula cerebral de LMF a base de TiNi produzida por fundição de precisão. (a) Espátula cerebral inteira tipo ancinho; (b) Espátula cerebral logo após a fundição de precisão; (c) Espátula cerebral tipo ancinho de ponta (Tobushi *et al.*, 2010).

As condições exigidas para a espátula cerebral estão relacionadas ao fato de que podem ser curvadas em uma forma arbitrária para ajustá-las ao cérebro de um paciente durante a cirurgia e também possui rigidez suficiente para manter o cérebro aberto durante a operação. Essas características podem ser prescritas com base nas propriedades de deformação de flexão da espátula cerebral, incluindo a rigidez de curvatura (Tobushi *et al.*, 2010).

Outra aplicação na área médica das LMF a base de TiNi foi relatada por Schmerling *et al.* (1975). Segundo eles, o EMF em ligas equiatômicas de TiNi tem sido utilizado com vantagem no tratamento de escoliose através da haste de Harrington, Fig. 33(b). A escoliose é uma deformidade que se desenvolve no crescimento da coluna vertebral. É constituída por uma única ou combinação de curvaturas laterais deixando uma configuração em forma de dobras que pode ser desfigurante e doloroso, e pode ainda causar interferência nos órgãos internos. Dessa forma, uma haste de Harrington é utilizada na correção desta deformidade na coluna vertebral. A haste de Harrington de TiNi, originalmente em linha reta, mas com uma comunicada curvatura, tem a capacidade de corrigir a sua forma original e

após a cirurgia restabelecer a força corretiva descontraída. Isto pode ser realizado através aplicação de calor externo.

Um dos problemas com uma haste convencional é a perda de força elástica após uma cirurgia, por isso a re-operação é necessária para calibrar a força da haste. Uma haste de TiNi não vai perder a força elástica tão facilmente e o número de re-operações serão reduzidas (Miyazaki, 1998). Assim, a liga TiNi inicialmente macia e dúctil na fase martensítica pode, após a deformação recuperável pelo EMF, suportar tensões superiores à do aço inoxidável, Fig. 33(a), utilizada atualmente em procedimentos cirúrgicos (Schmerling *et al.*, 1975).



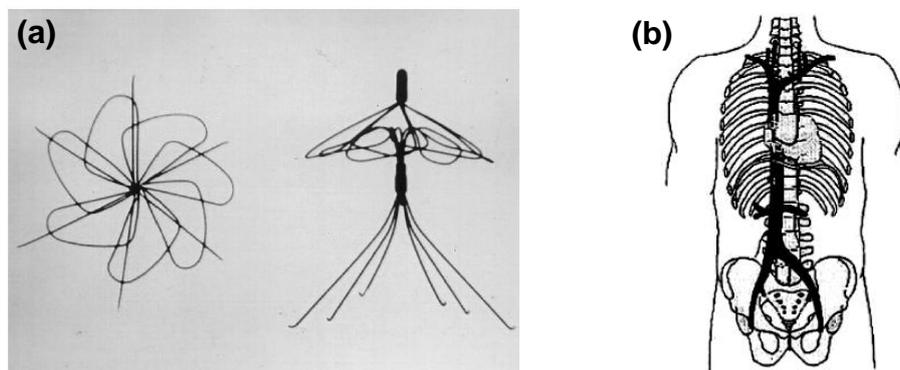
**Figura 33** – Hastes de Harrington, (a) de aço inoxidável com ganchos, como adquirido, e (b) de TiNi encurtado por curvaturas (Schmerling *et al.* 1975).

O uso do EMF na liga TiNi na instrumentação de Harrington fornece duas vantagens distintas no tratamento de escoliose. Primeiro permiti ao cirurgião restaurar qualquer força descontraída, pós-operatório, simplesmente pela aplicação de calor. Em segundo lugar, porque o material durante a transformação é capaz de exercer grandes forças ou momentâneas que poderia ser utilizado inicialmente no instante da cirurgia para aplicar um conjunto mais adequado de força corretiva (Schmerling *et al.*, 1975).

As ligas de TiNi também podem ser usadas em órgãos artificiais, como atuadores, para a condução de uma bomba de rim e uma bomba cardíaca artificial (Miyazaki, 1998). Outro exemplo importante, destacado por Pelton *et al.* (2000), é o filtro de veia cava Simon, Fig. 34(a). O dispositivo é pré-carregado no sistema de distribuição no estado martensítico, liberado com solução salina resfriada. O sangue flui e aciona o movimento de memória de forma para voltar à sua forma pré-definida

de modo que ele possa se alojar na veia cava e interceptar êmbolos de sangue potencialmente fatais que bloqueiam o fluxo sanguíneo.

A auto-expansão dos stends de TiNi também possui temperaturas  $A_f$  ligeiramente acima da temperatura ambiente e, portanto, são tecnicamente dispositivos de memória de forma. Uma vantagem deste processo é que permite que os stents sejam carregados em seus sistemas de distribuição e implantado com menor força (martensítica). No entanto, uma vez que os stents estão no sistema venoso, Fig. 34(b), eles reagem às tensões e deformações superelásticas pulsando o sangue (Duerig *et al.*, 1999; Pelton *et al.*, 2000).



**Figura 34** – (a) Esquema do sistema venoso de um corpo humano. Durante procedimentos cirúrgicos êmbolos podem ser desalojados para o fluxo sanguíneo no coração. (b) Filtros de TiNi, como o Simon, são colocados na veia cava para interceptar e romper os êmbolos (Duerig *et al.*, 1999; Pelton *et al.*, 2000).

O presente capítulo abordou aspectos importantes no estudo da liga TiNi fazendo referência a vários trabalhos que exploraram e investigaram as ligas de TiNi com EMF. Neste sentido, pôde-se com este estudo obter um conhecimento aprofundado desta liga enfatizando a sua estrutura durante a transformação de fase  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  e as principais propriedades que influenciam em sua aplicação prática em diversas áreas e interesse científico constante, bem como o estudo dos efeitos macroscópicos observados nas ligas de TiNi como EMF, EMFR e SE conhecidos como ENE. Desta forma, destaca-se a importância da compreensão da estrutura e propriedades das ligas de TiNi que nos possibilita compreender a sua utilidade prática e mais ainda qual a melhor técnica e resultados esperados ao se trabalhar com estas ligas.

---

---

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Material Utilizado

No presente trabalho foi utilizado uma liga de composição equiatômica de TiNi, na forma de um fio, com  $\varnothing$  de 5,12 mm, produzida no Instituto de Metalurgia de Moscou (IMET) na Rússia.

#### 3.1.1 Alinhamento do Fio

O fio de TiNi, como recebido, apresentava curvaturas, assim, para que ficasse com a forma reta (alinhada), um pedaço do fio foi cortado em 160 mm na máquina de corte MINITON, disponível na oficina metalográfica do LAMAV/CCT/UENF, com a utilização de um disco diamantado com velocidade de 1,5 rpm e resfriamento em água durante o corte. Logo em seguida o fio foi inserido no interior de um cilindro de cobre ( $\varnothing=6$  mm e  $L=140$  mm) e levado ao forno EDG 3P-S 1800, disponível no LAMAV/CCT/UENF na temperatura de 500 °C durante 30 min e resfriado ao ar. Este procedimento foi utilizado de modo que o fio de TiNi memorizasse a configuração em linha reta, não esticada. O alinhamento foi satisfatório, pois o fio de TiNi, como recebido, apresentava desníveis com algumas curvaturas e que após ser submetido ao aquecimento ficou alinhado devido ao EMF nas ligas de TiNi.

Após este procedimento, o fio foi seccionado para obter amostras a serem termicamente tratadas e analisadas: para análise estrutural e medidas elétricas, com aproximadamente 5 mm de comprimento, para ensaios mecânicos, com aproximadamente 10 mm de comprimento e para a análise térmica, com aproximadamente 1 mm de comprimento.

Estes diferentes valores no comprimento permitem a utilização dos corpos de prova para uma determinada técnica de análise, por exemplo, as amostras para a análise térmica devem ter 1 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro, sendo preparadas antes de submetidas ao tratamento térmico. Desta forma, as amostras foram cuidadosamente preparadas e direcionadas às técnicas que se adequam.

### 3.2. Tratamento Térmico

A liga de TiNi atingem o EMF e SE quando tratadas termicamente e quando apresentam estequiometrias específicas. Neste sentido, após o alinhamento do fio de TiNi, foram cortadas 21 amostras, sendo 7 amostras de aproximadamente 5 mm, 10 mm e 1 mm, e em seguida foram submetidas ao recozimento em distintas temperaturas, 300, 350, 400, 450, 470, 500 e 550 °C durante uma hora e resfriadas ao ar.

A escolha das temperaturas de tratamento térmico se deve ao fato de serem faixas de temperatura em que o material adquire propriedades de memória de forma, como destacado por Elahinia *et al.* (2011), bem como faixa de temperaturas utilizadas em outros trabalhos encontrados na literatura (Fedotov *et al.*, 1988; Matlakhova, 1988; Huang, 1998; Otsuka e Ren, 2005; Wu *et al.*, 2006; Elahinia *et al.*, 2011). A temperatura de recozimento a 470 °C foi escolhida devido aos resultados parciais obtidos no início do trabalho, que até então se mostrou distinto das análises obtidas em outras temperaturas e, desta forma, optou-se por investigar a influência do tratamento térmico de recozimento neste estreito intervalo de temperatura entre 450 e 500 °C.

O recozimento foi realizado no forno EDG 3P-S 1800 disponível no LAMAV/CCT/UENF. Primeiramente o forno foi aquecido até a temperatura desejada ao tratamento térmico, para evitar a formação de precipitados que poderiam aparecer no material. Ao chegar próximo a determinada temperatura o forno foi aberto e imediatamente inserido em seu interior um cadinho de argila com as três amostras (de aproximadamente 10, 5 e 1 mm) e deixadas no tempo de permanência de 60 min e em seguida foram retiradas do forno e resfriadas à temperatura ambiente. Este mesmo procedimento foi realizado em todas as temperaturas de tratamentos térmico desejadas. A camada de óxido formada com o tratamento térmico de recozimento apresentou aspectos diferentes dependendo da temperatura de tratamento térmico.

A vantagem dos tratamentos térmicos nas ligas TiNi com EMF é otimizar as suas propriedades físicas e mecânicas, ou seja, reduzir a rigidez do fio quando associado à fase martensítica B19' e alcançar memória de forma desejada e/ou propriedades de pseudoelasticidade (Elahinia *et al.*, 2011).

### 3.3. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva

A composição química da liga TiNi foi comprovada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), através de uma análise semi-quantitativa, no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo SUPERSCAN/SS500-50 SHIMADZU, disponível no LAMAV/CCT/UENF, após a preparação metalográfica.

### 3.4. Análise de Densidade

A densidade ( $\mu$ ) da liga TiNi foi avaliada com base na composição química, determinada por Espectroscopia de Energia de Raios X (EDS), realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo SUPERSCAN/SS500-50 SHIMADZU, disponível no LAMAV/CCT/UENF, e utilizando a Equação 3.1, em que  $\mu_i$  se refere a densidade de cada elemento químico,  $\mu(\text{Ti})=4,51 \text{ g/cm}^3$  e  $\mu(\text{Ni})=8,90 \text{ g/cm}^3$ ;  $C_i$  é a fração de massa de cada elemento químico encontrado na análise por EDS,  $C_i(\text{Ti})=0,465$ ;  $C_i(\text{Ni})=0,535$ ; e  $k$  se refere ao número de elementos químicos presentes na liga,

$$\mu = \sum_{i=1}^k \mu_i C_i \quad (3.1)$$

A densidade também foi analisada através da pesagem hidrostática da amostra de TiNi utilizando uma balança analítica SARTORIUS TE214S, disponível no LAMAV/CCT/UENF e calculado através da Equação 3.2,

$$\mu = \frac{P_{ar} (\mu_{ag} - \mu_{ar})}{P_{ar} - P_{ag}} + \mu_{ar}, \quad (3.2)$$

onde  $P_{ar}$  e  $P_{ag}$  se referem, respectivamente, o peso da amostra no ar e na água (em gramas) medidos três vezes; e  $\mu_{ar}$  a densidade do ar que equivale a  $0,001161 \text{ g/cm}^3$  (a temperatura de  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $\mu_{ag}$  a densidade da água destilada que corresponde a  $0,9977735 \text{ g/cm}^3$  (a temperatura de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.5. Análise Difratométrica

A difratometria é uma técnica muito utilizada na caracterização qualitativa e quantitativa dos materiais, assim como, na medida dos parâmetros estruturais das fases cristalinas presentes. Esta técnica consiste na irradiação da amostra pelos raios X característicos que sofrem a difração nos planos cristalográficos da rede cristalina, interferem entre si e reforçam a amplitude numa determinada direção. A condição de difração de raios X é dada pela equação de Bragg,

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta, \quad (3.3)$$

onde  $n$  é o número de ordem de reflexão considerado como 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar dos planos cristalográficos que originam a difração e  $\theta$  é o ângulo de difração.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas nas amostras de TiNi no estado inicial, ou seja, após o alinhamento a 500 °C durante 30 min, bem como após o tratamento térmico de recozimento e nas amostras após a deformação por compressão. O DRX foi realizado no difratômetro 7000 SHIMADZU disponível no LAMAV/CCT/UENF, utilizando a radiação de Cu-K $_{\alpha}$  com  $\lambda=1,54178$  Å. O regime de execução das análises foi na faixa de ângulo  $2\theta$  entre 36° e 48°, com um passo de varredura  $\Delta$  de 0,01 por 3 segundos.

A identificação das fases presentes nas amostras TiNi foram comparadas com os dados das estruturas presentes no banco dos dados do programa JCPDS-2006.

### 3.6. Análise Microestrutural da Liga de TiNi

#### 3.6.1. Preparação Metalográfica

A liga de TiNi recozida foi metalograficamente preparada com o objetivo de revelar a sua microestrutura para a análise em microscopia ótica e a medição de microdureza Vickers. As etapas e sequências que foram realizadas na preparação metalográfica incluem corte, lixamento, polimento e ataque químico.

Foram cortadas 7 amostras de aproximadamente 5 mm na máquina de corte MINITON, disponível na oficina metalográfica LAMAV/CCT/UENF, com disco diamantado com velocidade de 1,5 rpm e resfriamento em água durante o corte. As amostras não foram embutidas, pois as mesmas foram utilizadas para a medição de resistividade elétrica e o embutimento dificultaria a análise. Desta forma, para facilitar o manuseio das amostras durante o processo de preparação, foi desenvolvido um suporte desmontável de fixação temporária preparado de resina baquelite endurecida na prensa hidráulica, e no centro deste fez-se um furo com o diâmetro correspondente ao da amostra e em seguida foi cortado pela metade. As amostras foram fixadas no centro do suporte e presas por uma abraçadeira de metal.

A etapa de lixamento foi realizada com o objetivo de remover a camada superficial da amostra danificada pelo corte mecânico e, assim, preparar a superfície plana para o polimento. O lixamento foi realizado na lixadeira manual STRUERS disponível no LAMAV/CCT/UENF com uma sequência de cinco lixas desde a mais grossa até a mais fina, ou seja, lixas de granulometria de 240, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*. A cada troca de lixa a amostra foi lavada e girada em 90° para garantir a retirada dos riscos do lixamento anterior.

Para examinar a uniformidade do lixamento foi utilizado o microscópio ótico OLYMPUS disponível no LAMAV/CCT/UENF através do método de iluminação por campo claro, mas antes de ser observada no microscópio a amostra foi lavada em água corrente e secada com o auxílio de um secador com o ar frio.

O polimento das amostras foi realizado manualmente com o objetivo de reduzir ao mínimo a camada estruturalmente danificada pelo lixamento ou remover completamente esta camada de modo a se obter uma imagem nítida no microscópio. Foi utilizado no polimento pastas contendo microabrasivo de alumina de granulometria de 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ , usando água destilada como lubrificante em um pano de feltro.

Durante o polimento, as amostras foram lavadas e secadas com o auxílio do secador com ar frio e a sua qualidade foi controlada nos microscópios OLYMPUS e JENAVERT disponível no LAMAV/CCT/UENF através dos métodos de iluminação por campo claro e por campo escuro, para controle da superfície das amostras.

O ataque químico foi efetuado nas amostras com o objetivo de revelar a microestrutura da liga TiNi, criando na superfície polida um microrelevo estrutural

que seja compatível com a profundidade do foco das objetivas do microscópio. O ataque das amostras foi realizado de modo químico, assim, as amostras foram levadas para a capela e sua superfície imersa, durante 8 segundos, em uma solução composta de 10 ml de ácido fluorídrico (HF), 40 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 50 ml de água destilada, e em seguida foram lavadas em água corrente, água destilada e secadas com o auxílio do secador com ar frio. Os procedimentos foram repetidos em todas as amostras de aproximadamente 5 mm.

### **3.6.2. Microscopia Ótica**

A microscopia ótica é um método muito utilizado na caracterização dos materiais com o objetivo de obter as imagens ampliadas das microestruturas, sendo baseada em vários fenômenos resultantes da interação da luz branca visível com a superfície das amostras adequadamente preparadas. No presente trabalho as amostras de TiNi, metalograficamente preparadas, foram analisadas através da microscopia ótica utilizando os microscópios JENAVERT, NEOPHOT-32 e OLYMPUS. Para melhores resultados, durante a análise da superfície das amostras, foram empregados todos os meios disponíveis no microscópio a fim de obter observações mais completas. Para tanto, após os procedimentos metalográficos as microestruturas das amostras foram observadas e fotografadas por um sistema computadorizado a partir de uma vídeo-câmera adaptada ao microscópio NEOPHOT-32, com ampliações variáveis e com os regimes de observação em campo claro, campo escuro, luz polarizada e interferência diferencial para obter a imagem da microestrutura de modo mais representativo.

### **3.6.3. Microdureza Vickers**

A medição de microdureza Vickers (HV) é um método de análise quantitativa de extrema importância para a caracterização das fases que compõem a estrutura dos materiais. Os ensaios de microdureza no presente trabalho foram realizados no microdurômetro modelo HMV-2, do fabricante SHIMADZU do Brasil disponível no LAMAV/CCT/UENF. Este dispositivo é composto por um marcador de diamante na

forma de uma pirâmide com ângulo de 136° que, ao incidir na superfície da amostra, sob uma carga constante, produz uma impressão em que o comprimento das diagonais da penetração é medido após a aplicação da carga. O equipamento possui um sistema de carregamento com troca automática, onde a carga e o tempo de carregamento podem ser selecionados através do teclado de cristal líquido, do painel de toque, para que seja obtido o resultado de microdureza.

Os valores de microdureza Vickers (em kgf/mm<sup>2</sup>), obtidos automaticamente, foram calculados pelo equipamento utilizando a Equação 3.4,

$$HV = \frac{1854.F}{d^2}, \quad (3.4)$$

onde 1854 é o fator de conversão e  $F$  é a carga aplicada em gramas. Na equação 3.4,  $d$  representa a média das diagonais horizontal e vertical da impressão em micrômetros, e pode ser representado matematicamente através da seguinte Equação 3.5,

$$d = \frac{(d_h + d_v)}{2}. \quad (3.5)$$

A carga aplicada nos corpos de prova, através do marcador de diamante, foi de 30 gramas durante 10 segundos. Os ensaios de microdureza foram realizados em cada amostra de TiNi recozida após a preparação metalográfica através de quinze medições, em três diferentes regiões da amostra, segundo a norma ASTM E384-99, no centro e em duas regiões periféricas, com o objetivo de obter o valor médio de microdureza de cada amostra de TiNi, avaliar a sua homogeneidade caracterizando estatisticamente, em unidades absolutas, o grau de dispersão dos valores obtidos em torno da média e reforçar as interpretações dos dados que foram obtidos nos outros métodos de análise.

#### **3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento amplamente utilizado na investigação microestrutural dos materiais, utilizado, principalmente, para fornecer detalhes da superfície bem como imagem topográfica da superfície examinada. Diversos acessórios podem ser incorporados ao MEV com o objetivo de ampliar a gama de resultados que podem ser obtidos.

Através da análise de MEV é possível obter imagens da amostra em grandes aumentos, geradas a partir de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem contraste topográfico da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, e os elétrons retroespalhados fornecem imagem características de contrastes de fase, de composição e de número atômico.

A análise de MEV foi realizada por meio de um microscópio eletrônico modelo SUPERSCAN/SS500-50 SHIMADZU, disponível no LAMAV/CCT/UENF, nas amostras recozidas e preparadas metalograficamente e após o ensaio de deformação por compressão.

### **3.7. Ensaio de Deformação por Compressão**

Os ensaios de deformação por compressão foram realizados em 7 amostras de TiNi de aproximadamente 10 mm, termicamente tratadas. As amostras foram deformadas até a fratura, com uma interrupção em 10% de deformação com descarga e retorno, na máquina universal de ensaios de materiais INSTRON modelo 5582, disponível no LAMAV/CCT/UENF, com velocidade de deformação de 0,2 mm/min e utilizando o software Bluehill 2 para obter os dados necessários para as análises. O objetivo principal do presente trabalho é a análise de estrutura e propriedades das ligas TiNi com o EMF sujeitas a vários tratamentos térmicos e deformação, sendo assim, foi de extrema importância avaliar o comportamento mecânico das ligas de TiNi. A melhor correlação altura/diâmetro para que o ensaio de compressão seja válido deve ser de duas a três vezes o diâmetro da amostra (ASTM E9-09). Desta forma, foi utilizado no presente trabalho corpos de prova com aproximadamente 10 mm de comprimento e tratadas termicamente, com as extremidades planas para que as amostras fossem mais estáveis durante o ensaio.

### **3.8. Análise de Propriedades Elétricas**

Os ensaios de resistividade elétrica ( $\rho$ ) podem servir para adquirir não somente dados técnicos, mas também ajudar na análise das transformações de

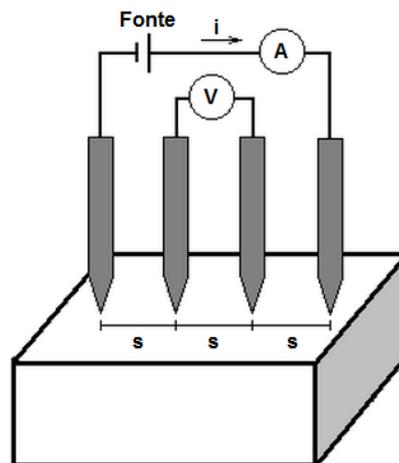
fases, da estabilidade estrutural e, ainda mais, servir como um método muito sensível e flexível na avaliação do EMF para este grupo de materiais.

Existem vários métodos descritos na literatura (Lifshic *et al.*, 1980; Medeiros F., 1981; Giroto e Santos, 2002) que podem ser utilizados para o cálculo e a determinação da resistividade elétrica em sólidos, dentre eles destaca-se no presente trabalho o método de quatro pontas (ou de quatro terminais).

O método de quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras.

As análises de resistividade no presente trabalho foram realizadas a temperatura ambiente nas amostras de TiNi termicamente tratadas, através de uma fonte programável Tektronix PS 2520G, um multímetro Agilent 3458A de resolução de 8½ dígitos e fazendo uso do sistema de ponteiras de quatro pontas colineares e equidistantes, modelo Cascade Microtech C4s 44/5 SN 2333 disponível no LAMAV/CCT/UENF.

Observa-se na Fig. 35 o esquema do arranjo experimental para o método de quatro pontas utilizado para a medição de  $\rho$ .



**Figura 35** – Arranjo experimental para medidas de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas (Giroto e Santos, 2002).

Duas pontas servem para transportar a corrente elétrica ( $i$ ) que passa pelos dois fios externos através da amostra. A corrente é fornecida por meio de uma fonte

estabilizadora de energia onde é possível fazer a regulação adequada da corrente necessária para o experimento. As outras duas pontas servem para monitorar a tensão (V). A tensão medida nos dois fios internos da amostra é proporcional à resistência da amostra (Giroto e Santos, 2002).

Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um voltímetro que extrai muito pouca corrente (Giroto e Santos, 2002).

O multímetro conectado às pontas internas monitora uma tensão (V), que não é a mesma aplicada pela fonte. Essa tensão monitorada nas pontas internas, que foi considerada no desenvolvimento dos cálculos de  $\rho$ , é originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre as pontas externas.

Os valores de resistividade foram obtidos através da equação 3.6, presente no trabalho de Giroto e Santos (2002) para amostras circulares de dimensões laterais finitas ( $d < 40$  s) “depositadas” sobre substratos não-condutores (lâmina de vidro). Na Equação 3.6,  $V$  é a tensão ( $\mu\text{V}$ ) a ser medida,  $i$  é a corrente (mA) utilizada e  $s$  é a distância entre as pontas de 1,00 mm,

$$\rho = \frac{V}{i} 2.\pi.s.F_1.F_2. \quad (3.6)$$

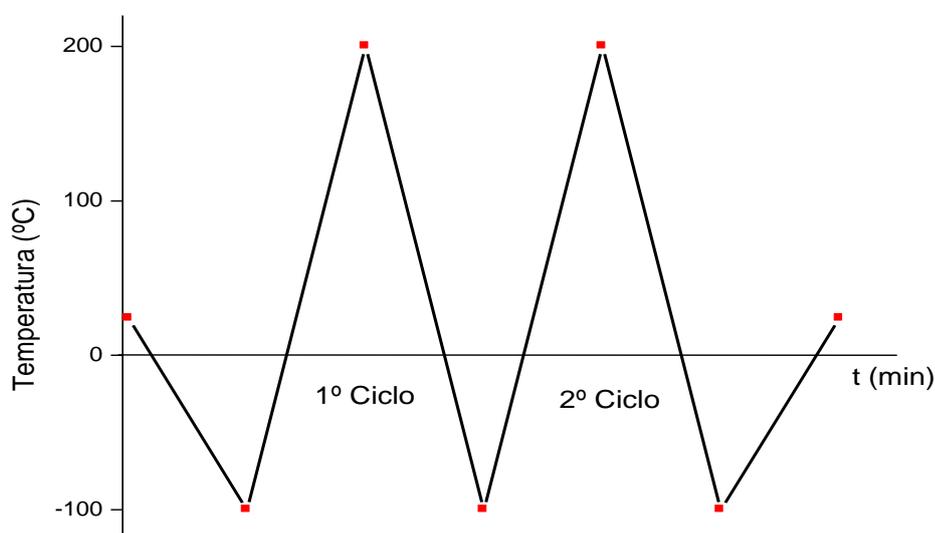
Os fatores de correção  $F_1$  e  $F_2$  na Equação 3.6 foram desconsiderados no cálculo de resistividade elétrica, pois o valor de  $F_1$  é tabelado e foi desprezado pelas características da amostra. O fator de correção  $F_2$  também é tabelado tendendo ao infinito para o valor correspondente a espessura da amostra (de aproximadamente 5 mm), sendo mais utilizado em amostras de espessura bem finas, como em filmes.

### 3.9. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada no presente trabalho para determinar as temperaturas críticas, os intervalos de temperatura e efeitos térmicos associados às TMR da liga TiNi. Para tanto, as 7 amostras de aproximadamente 1 mm de comprimento tiveram o seus diâmetros reduzidos à aproximadamente 4 mm e em seguida foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento e a análise de DSC.

As análises foram realizadas através de um equipamento do tipo TA-INSTRUMENTS, modelo DSC-2010, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

Os testes térmicos foram executados na faixa de temperatura entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA, contendo nitrogênio líquido. As análises foram realizadas em dois ciclos, conforme a Fig. 36, partindo da temperatura ambiente e resfriando até  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em seguida sofreu o aquecimento até  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e novamente foi resfriada até  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  completando o primeiro ciclo. Logo depois, a amostra de TiNi foi novamente aquecida até  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e resfriada até  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e por fim aquecida até a temperatura ambiente, finalizando o segundo ciclo.



**Figura 36** – Esquema do ciclo de resfriamento e aquecimento para a análise de DSC.

A partir dos resultados de DSC foi possível determinar as temperaturas críticas de TMR realizada pelo método das tangentes, de acordo com a metodologia utilizada por Otsuka e Wayman (1998). As temperaturas críticas  $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_s$ ,  $M_f$  evidenciam as temperaturas de início e fim das TMR. Traçando tangentes às curvas dos processos endotérmicos e exotérmico foi possível avaliar as temperaturas de início e fim onde as TMR ocorrem de modo intensivo,  $A_o$ ,  $M_o$  *on-set* e  $A_{of}$ ,  $M_{of}$  *off-set*. As temperaturas de pico determinam onde o fluxo de calor atinge o máximo,  $A_p$  e  $M_p$ .

---

---

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados e as discussões referentes aos métodos utilizados na análise de estrutura e propriedades da liga TiNi recozida em distintas temperaturas. Os resultados a seguir estão organizados da seguinte forma: análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva e a avaliação da densidade pelo método teórico e experimental.

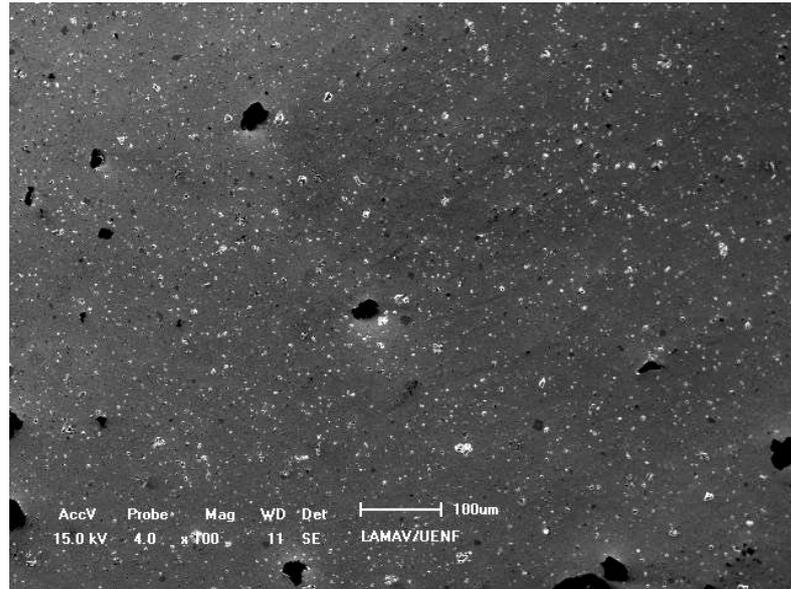
Os itens ainda estão organizados levando em consideração a influência do tratamento térmico de recozimento na estrutura e propriedades da liga de TiNi que inclui as análises estruturais por difração de raios X das amostras recozidas, Microscopia Ótica e Eletrônica, análise de resistividade elétrica, microdureza e análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial.

Outra divisão no presente capítulo aborda a influência do tratamento térmico e deformação na estrutura e propriedades da liga TiNi, incluindo a análise de deformação por compressão, a análise estrutural por difração de raios X da liga deformada e análise da morfologia da superfície de fratura, realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

### 4.1. Análise Química da Liga TiNi

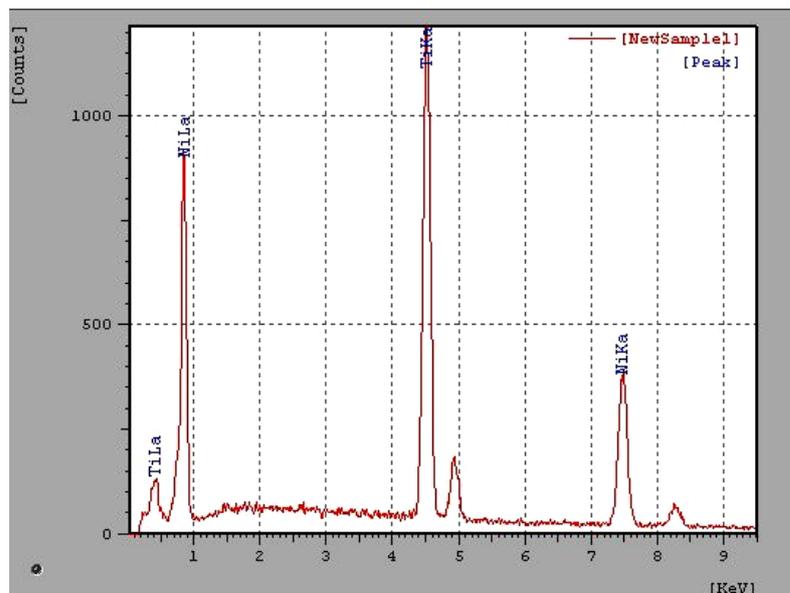
A análise química identificando os elementos químicos principais e a sua distribuição em diferentes regiões da liga TiNi foi determinada pela microanálise em área, ponto e ao longo de uma linha, analisando os picos característicos de raios X dos elementos determinados. O objetivo desta análise foi avaliar a composição da liga TiNi investigada, bem como verificar a sua heterogeneidade química.

A Fig. 37 mostra a imagem da microestrutura da liga TiNi investigada por microanálise em área por EDS no MEV em um aumento de 100x. Observa-se nesta figura a morfologia da liga TiNi composta por poros e inclusões dispersas na matriz.



**Figura 37** – Imagem da microestrutura da liga TiNi recozida investigada por EDS no MEV obtida em um aumento de 100x.

Na Fig. 38 é apresentado o espectro de emissão característico de raios X desta liga, na qual foi determinada a composição por microanálise semi-quantitativa em área, Fig. 37, os quais comprovam a presença dos elementos principais, Ti e Ni.



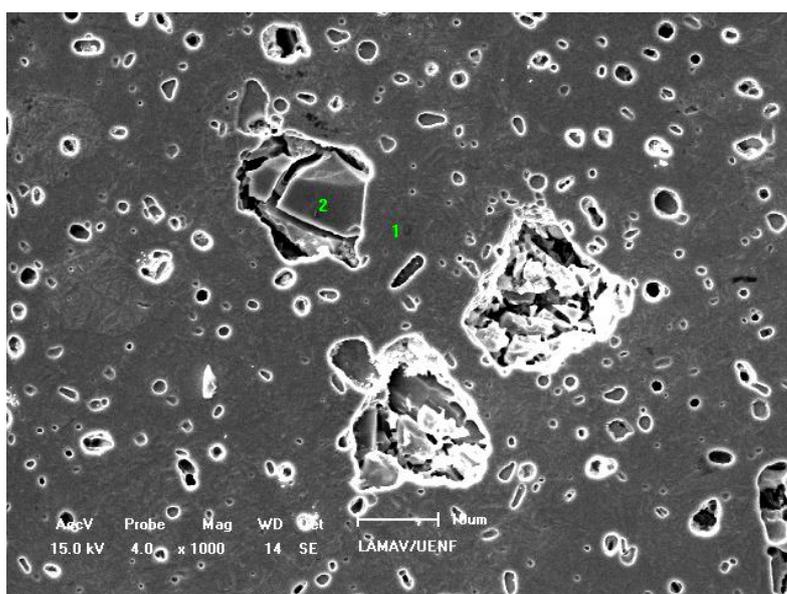
**Figura 38** – Espectro de Energia de Raios X (EDS) obtida da liga TiNi determinada por microanálise em área.

Assim, a microanálise em área por EDS mostrou que em média a liga TiNi estudada tem a composição química de 51,6%Ti-48,4%Ni em percentagem atômica e 46,5%Ti-53,5%Ni em percentagem em peso (Tabela 4).

**Tabela 4** – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise em área.

Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % em Peso
Ti	51,6	46,5
Ni	48,4	53,5

Com o objetivo de obter uma investigação mais detalhada da presença de inclusões e devido a uma maior proporção de Ti, fez-se a microanálise pontual e em linha. A Fig. 39 apresenta a imagem da microestrutura da mesma liga TiNi obtida por MEV no aumento de 1000x. Observa-se a morfologia martensítica na matriz com aspectos em alto relevo das lamelas e ainda regiões escuras identificadas como poros e inclusões evidenciando possivelmente a presença de composto intermetálico disperso na matriz.



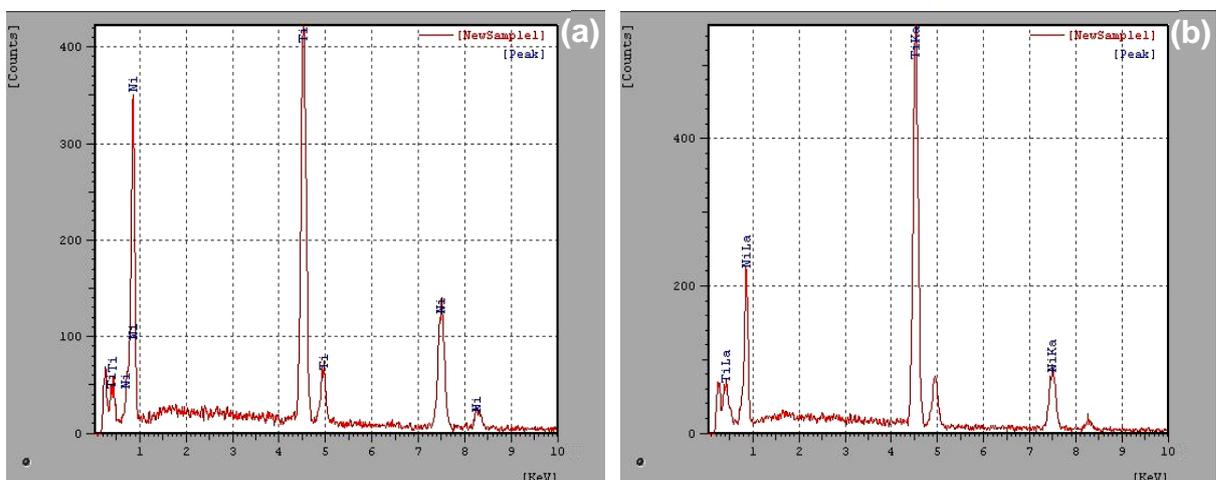
**Figura 39** – Microestrutura da liga TiNi analisada por EDS no MEV no aumento de 1000x, com a indicação dos pontos 1 e 2 para a análise pontual.

A Fig. 39 mostra ainda a identificação dos dois pontos em que foi realizada a microanálise pontual por EDS. O objetivo desta análise foi identificar a composição química da matriz (ponto 1) e do composto intermetálico (ponto 2) e pode-se comprovar que se trata de uma região com maiores quantidades de Ti, ponto 2, (Tabela 5). A composição química no ponto 1 apresenta, em média, 51,4%Ti-48,6%Ni em percentagem atômica e 46,4%Ti-53,6%Ni em percentagem em peso e no ponto 2 a composição química é de 68,0%Ti-32,0%Ni em percentagem atômica e 63,4%Ti-36,6%Ni em percentagem em peso.

**Tabela 5 – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise pontual.**

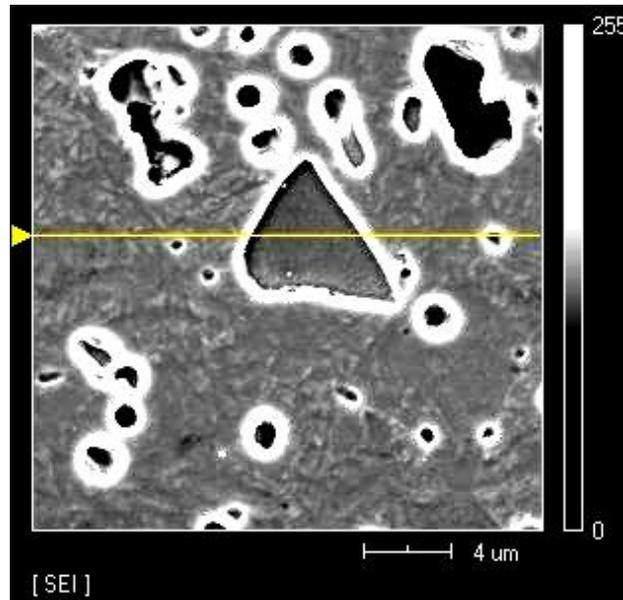
Ponto	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % em Peso
1	Ti	51,4	46,4
	Ni	48,6	53,6
2	Ti	68,0	63,4
	Ni	32,0	36,6

Na Fig. 40(a) pode-se observar o espectro de emissão característica de raios X desta liga correspondente ao ponto 1 da Fig. 39. A Fig. 40(b) também apresenta o espectro de emissão característica de raios X, porém faz referência ao ponto 2, no qual comprova a presença do elemento Ti como majoritário.



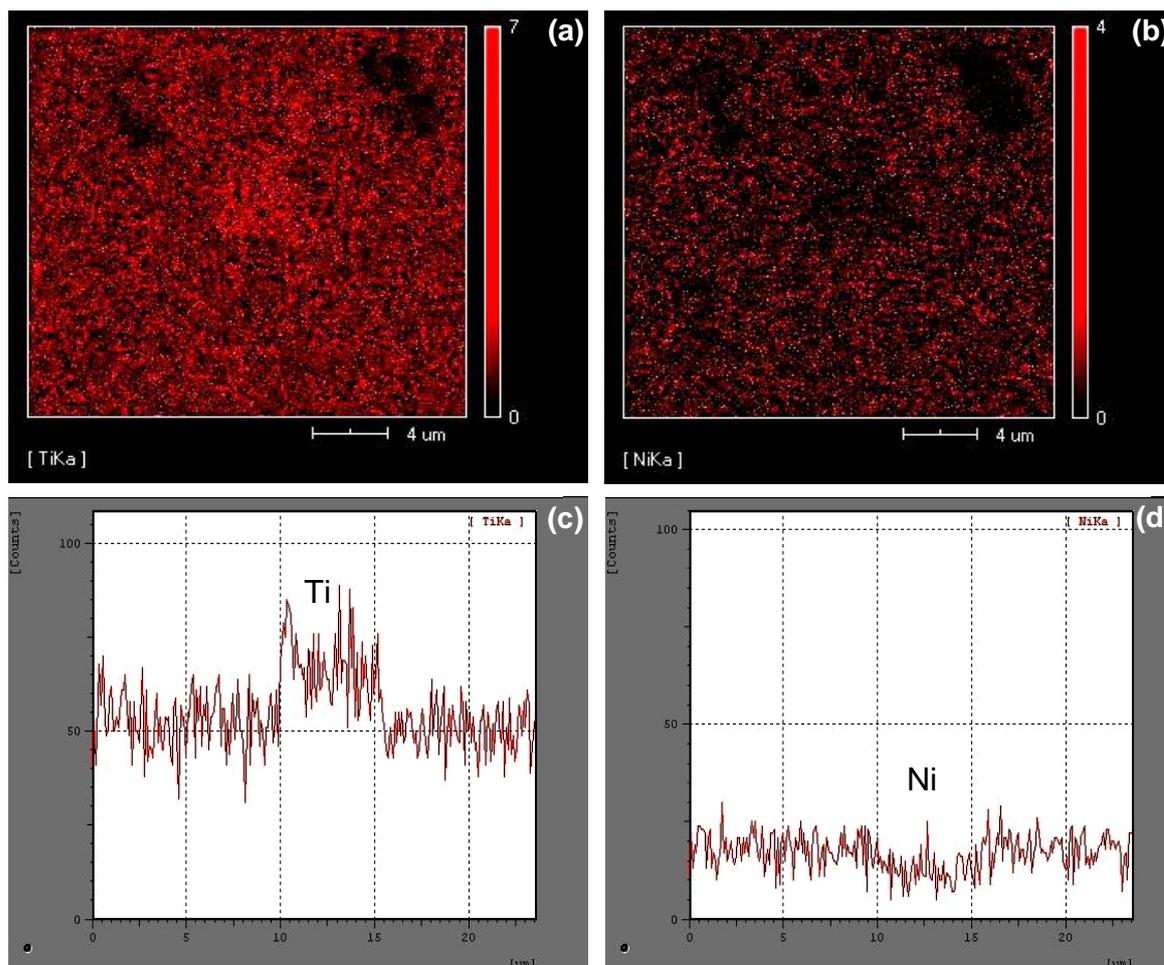
**Figura 40 – Espectro de Energia de Raios X (EDS) obtido da liga TiNi determinada por microanálise pontual referente ao ponto 1(a) e ao ponto 2(b).**

A Fig. 41 apresenta a imagem da microestrutura obtida por MEV no aumento de 3000x em que se pode observar com mais detalhes a matriz martensítica com aspecto enrugado. Foi realizada a análise por EDS ao longo de uma linha para esta liga, como se pode observar na Fig. 41.



**Figura 41** – Região da superfície da liga TiNi analisada por EDS ao longo de uma linha no MEV no aumento de 3000x.

O resultado da microanálise por EDS, realizada em linha, atravessando diferentes constituintes estruturais (composto intermetálico e lamelas martensíticas), conforme indicado na Fig. 41, confirma a heterogeneidade química, como se pode observar na Fig. 42(a, b), e demonstra picos característicos de maior intensidade para o titânio do que para o Ni, conforme a Fig. 42(c, d).



**Figura 42** – Mapeamento em raios X de Ti (a) e Ni (b) e microanálise por EDS em linha característicos de Ti (c) e Ni (d) da liga TiNi analisada.

O espectro de emissão característico de raios X na microanálise por EDS, realizada em linha, mostrou que em média a liga possui a composição química de 50,9%Ti-49,1%Ni em percentagem atômica e 45,9%Ti-54,1%Ni em percentagem em peso (Tabela 6).

**Tabela 6** – Composição química da liga TiNi determinada por microanálise em linha.

Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % em Peso
Ti	50,9	45,9
Ni	49,1	54,1

Os resultados de análise química semi-quantitativa pela técnica de EDS indicam a heterogeneidade química na distribuição dos elementos Ti e Ni na liga TiNi estudada, em que o Ti aparece em maiores quantidades indicando a presença de compostos intermetálicos  $Ti_2Ni$  e não apresenta adição de elementos de liga.

É importante considerar que a identificação de uma maior quantidade de Ti nesta liga não nos possibilita, por si só, afirmar a presença do composto intermetálico  $Ti_2Ni$ , sendo, desta forma, de fundamental importância os resultados de difração de raios X na comprovação desta análise obtida por EDS.

#### 4.2. Análise de Densidade da Liga TiNi

No presente trabalho foi realizada a análise de densidade ( $\mu$ ) pelo método de Arquimedes e com base na composição química, determinada por EDS na liga TiNi. A amostra submetida à análise de densidade foi pesada três vezes no ar e na água a fim de obter um resultado mais preciso. Os resultados encontrados por pesagem hidrostática estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Resultados de densidade da liga TiNi por pesagem hidrostática.

Análise	$P_{ar}$ (g)	$P_{H_2O}$ (g)	$T_{ar}$ (°C)	$T_{H_2O}$ (°C)	$\mu_{ar}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu_{H_2O}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (g/cm <sup>3</sup> )
1	1,3469	1,1358					6,3599
2	1,3472	1,1358	24	22	0,001161	0,9977735	6,3523
3	1,3471	1,1359					6,3579

Na Tabela 8 encontram-se os resultados de densidade tratados estatisticamente para os valores médios de densidade ( $\mu_m$ ), bem como o desvio padrão ( $\sigma$ ), o coeficiente de variação ( $\delta$ ), o erro absoluto ( $\epsilon$ ), adotando o coeficiente de Student de 1,96 para um nível de confiança de 95%, e o erro relativo ( $\epsilon_r$ ). Os resultados demonstraram que os valores de densidade, estimados com base na composição química (utilizando a Equação 3.1) e medidos através da pesagem hidrostática (utilizando a Equação 3.2), foram determinados, respectivamente, como

6,8 g/cm<sup>3</sup> e 6,4 g/cm<sup>3</sup>, estando, assim, de acordo com os valores encontrados na literatura de 6,45 g/cm<sup>3</sup> (DesRoches *et al.*, 2004; Fugazza, 2005; Dautovich e Purdy, 1965).

**Tabela 8** – Tratamento estatístico dos resultados de densidade da liga TiNi por pesagem hidrostática.

$\mu_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\delta$ (%)	$\epsilon$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon_r$ (%)
6,3567	0,0039	0,062	0,0077	0,12

### 4.3. Influência de Tratamento Térmico na Estrutura e Propriedades da Liga TiNi

#### 4.3.1. Análise Estrutural por Difração de Raios X

Neste item analisam-se as estruturas da liga TiNi no estado inicial, antes do tratamento térmico, e após ser submetida ao recozimento em distintas temperaturas, na faixa de 300 a 550 °C durante uma hora e resfriadas ao ar.

As identificações das fases da liga em relação aos seus respectivos tratamentos térmicos estão apresentadas nos subitens subsequentes. A identificação das fases presentes, comparadas com as planilhas JCPDS 2006, encontram-se nos Apêndices A e B.

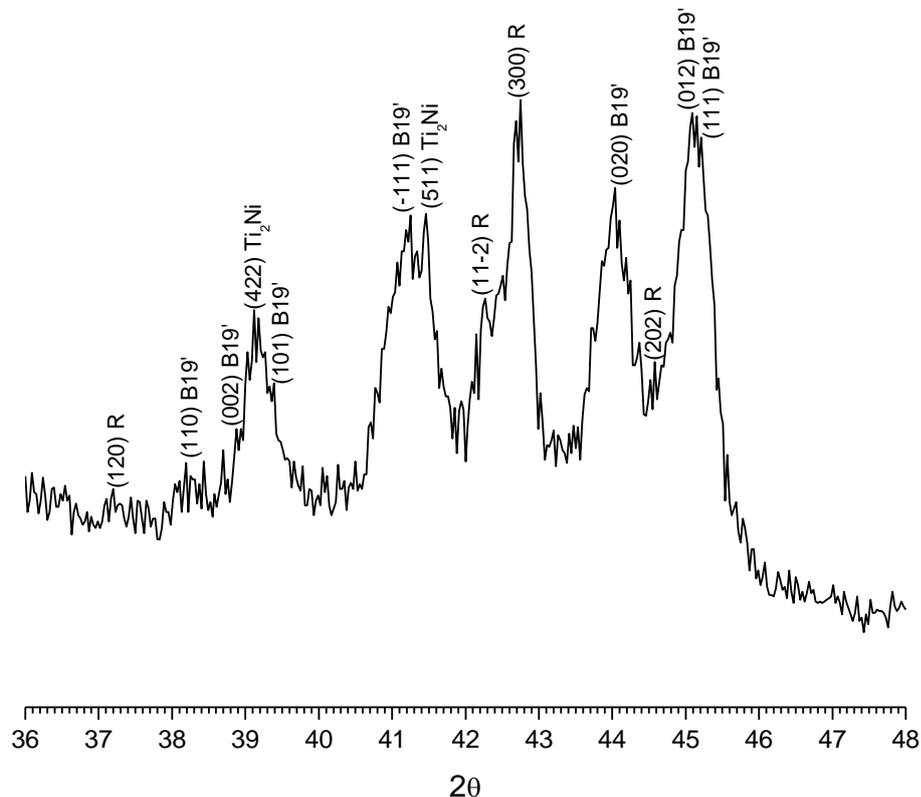
##### 4.3.1.1. Estrutura da Liga TiNi no Estado Inicial

A análise estrutural da liga TiNi no estado inicial, após o alinhamento a 500 °C durante 30 min, foi realizada por difração de raios X e o seu difratograma está apresentado na Fig. 43. Observa-se que a liga apresenta no estado inicial a fase predominantemente martensítica com estrutura monoclínica e grupo espacial P2<sub>1</sub>/m (Saburi, 1998; Huang *et al.*, 2003) com os picos característicos dos planos (110)<sub>B19'</sub>, (002)<sub>B19'</sub>, (101)<sub>B19'</sub>, (-111)<sub>B19'</sub>, (020)<sub>B19'</sub>, (012)<sub>B19'</sub> e (111)<sub>B19'</sub>.

Destaca-se também no difratograma um pico intenso correspondente a fase intermediária R referente aos planos  $(300)_R$ . O difratograma possui ainda três picos de menor intensidade pertencentes aos planos  $(120)_R$ ,  $(11-2)_R$  e  $(202)_R$ . Essa fase possui a estrutura trigonal (Fukuda *et al.*, 1992; Saburi, 1998) e sofre uma distorção romboédrica.

Foram identificados ainda traços da fase estável  $Ti_2Ni$  que possui a estrutura cúbica com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (Poople e Hume-Rotherers, 1954; Purdy e Parr, 1961; Otsuka e Ren, 2005) com picos que correspondem aos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(511)_{Ti_2Ni}$ .

Assim, a estrutura desta liga é composta da fase martensítica  $B19'$ , como principal, bem como a fase intermediária R e a fase  $Ti_2Ni$ , sendo que a última é uma fase intermetálica que não sofre transformações martensíticas.



**Figura 43** – Difração de raios X da liga TiNi no estado inicial.

#### 4.3.1.2. Liga TiNi Recozida a 300 °C

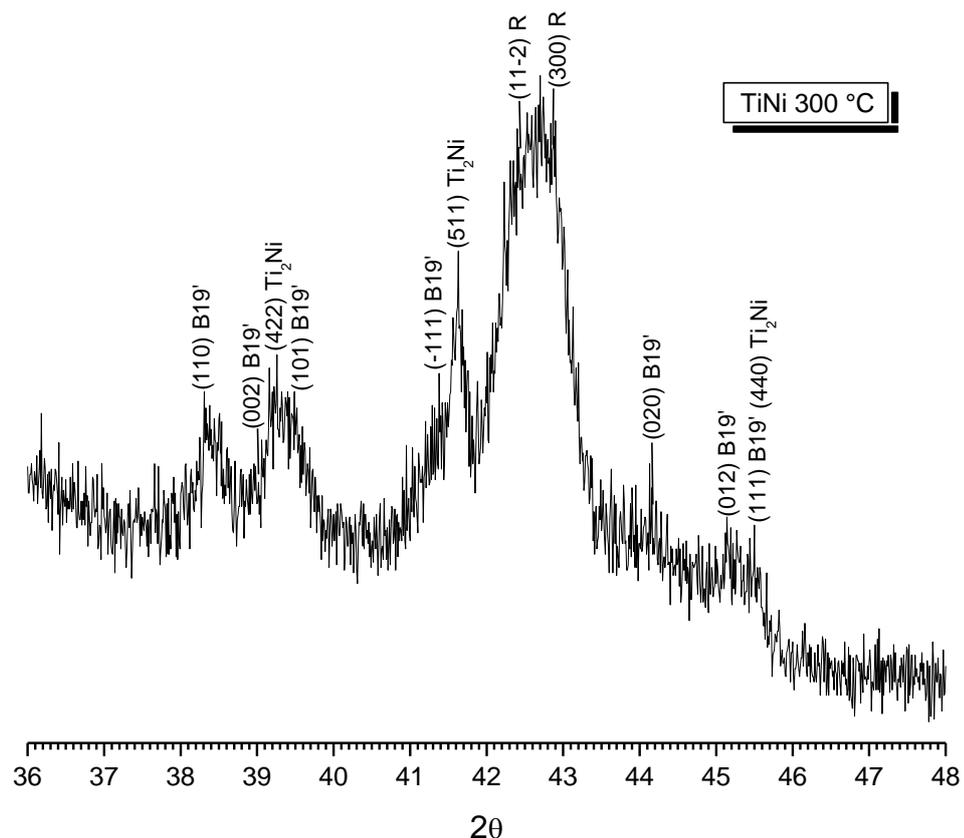
O difratograma obtido da liga TiNi após o tratamento térmico de recozimento a 300 °C está apresentado na Fig. 44, evidenciando a presença da fase martensítica

B19' com os picos característicos dos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$  e  $(111)_{B19'}$ .

Observa-se também no difratograma dois picos intensos correspondentes a fase intermediária R referentes aos planos  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$ .

Foram identificados ainda três picos que correspondem à fase estável  $Ti_2Ni$  identificados como  $(422)_{Ti_2Ni}$ ,  $(511)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ .

A estrutura desta liga é composta da martensita B19', da fase R e da fase  $Ti_2Ni$ .



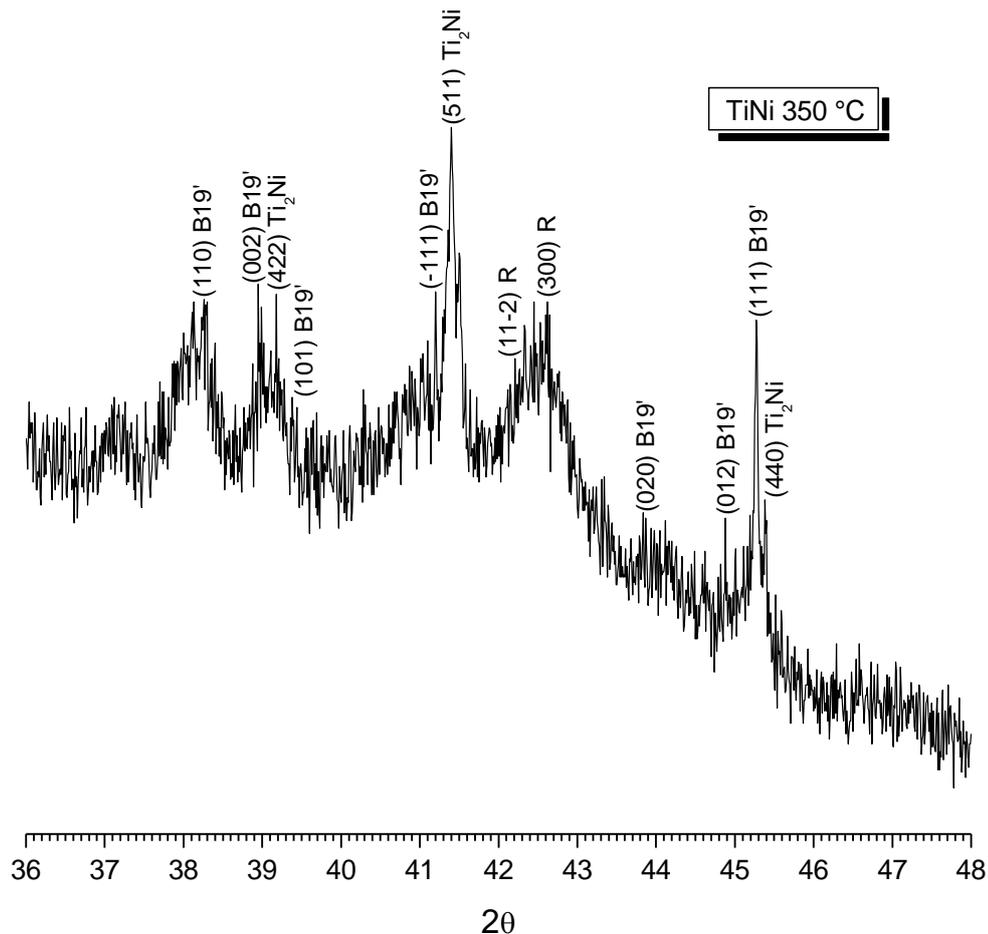
**Figura 44** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 300 °C.

#### 4.3.1.3. Liga TiNi Recozida a 350 °C

A análise do difratograma da liga TiNi recozida a 350 °C revelou (Fig. 45) a presença das fases martensita B19', da fase R e da fase  $Ti_2Ni$ . A fase estável  $Ti_2Ni$  se apresentou com um pico de maior intensidade correspondente ao plano  $(511)_{Ti_2Ni}$  e ainda outros dois picos de menor intensidade,  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ .

A fase intermediária R foi identificada com reflexos de menor intensidade, comparada com a liga TiNi recozida a 300 °C, Fig. 44, com os picos pertencentes aos planos  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$ .

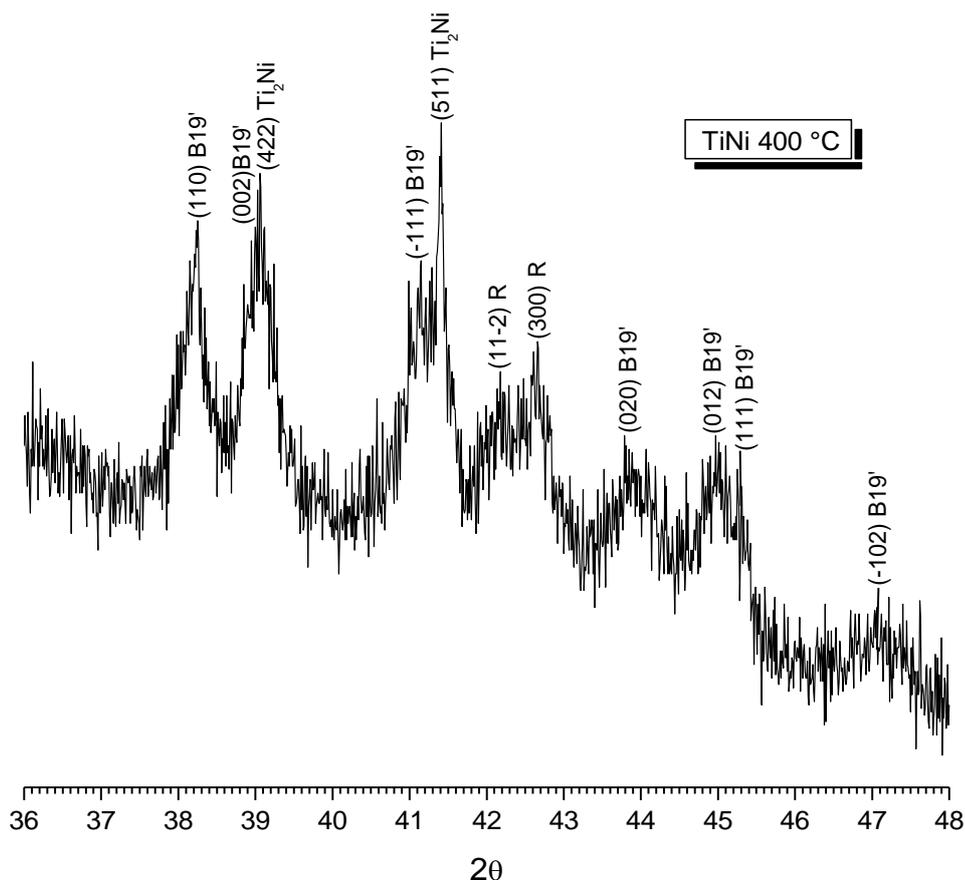
A fase martensítica B19' também foi identificada pelo pico  $(111)_{B19'}$  de maior intensidade. Foram identificados outros picos de menor intensidade para a martensita correspondente aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$  e  $(012)_{B19'}$ .



**Figura 45** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 350 °C.

#### 4.3.1.4. Liga TiNi Recozida a 400 °C

No difratograma da liga TiNi recozida a 400 °C, Fig. 46, foi identificada a presença majoritária da fase martensítica B19' com três picos de maior intensidade correspondentes aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$  e  $(-111)_{B19'}$ , e os picos de menor intensidade  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ . Aparecem ainda picos da fase intermediária R identificados como  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$ .



**Figura 46** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 400 °C.

Apesar da fase martensítica B19' se apresentar em maior quantidade no recozimento a 400 °C observa-se que a fase estável  $Ti_2Ni$  continua se destacando com os picos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(511)_{Ti_2Ni}$ .

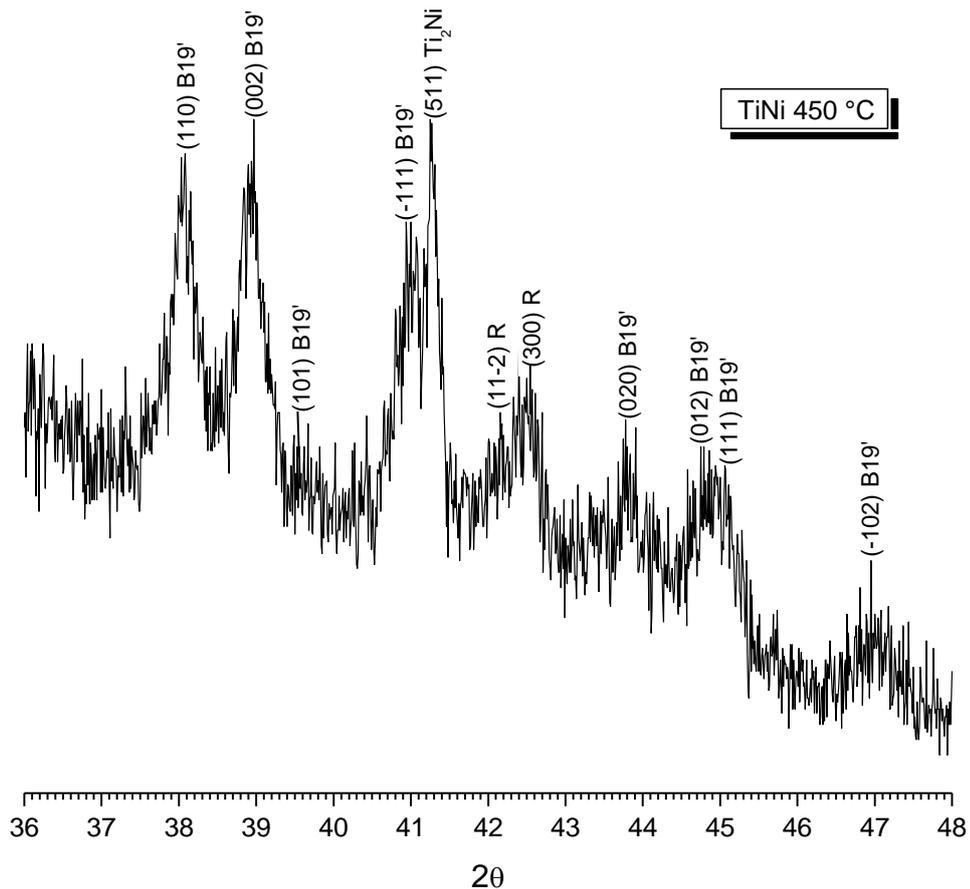
Sendo assim, a estrutura desta liga é composta pela fase martensítica B19', como majoritária, com a presença da fase intermediária R e ainda da fase estável  $Ti_2Ni$ .

#### 4.3.1.5. Liga TiNi Recozida a 450 °C

A análise da estrutura da liga TiNi recozida a 450 °C revelou também a presença da fase martensítica B19' como a principal, em que a liga possui uma matriz martensítica com inclusões do composto intermetálico  $Ti_2Ni$ , dispersas na matriz. Esta afirmativa foi evidenciada pelo resultado de difração de raios X

demonstrado na Fig. 47 e pelos resultados dos outros métodos descritos no desenvolvimento do trabalho.

A fase martensítica B19' foi identificada por picos intensos dos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$  e  $(-111)_{B19'}$ , e picos de menor intensidade que correspondem aos planos  $(101)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ .



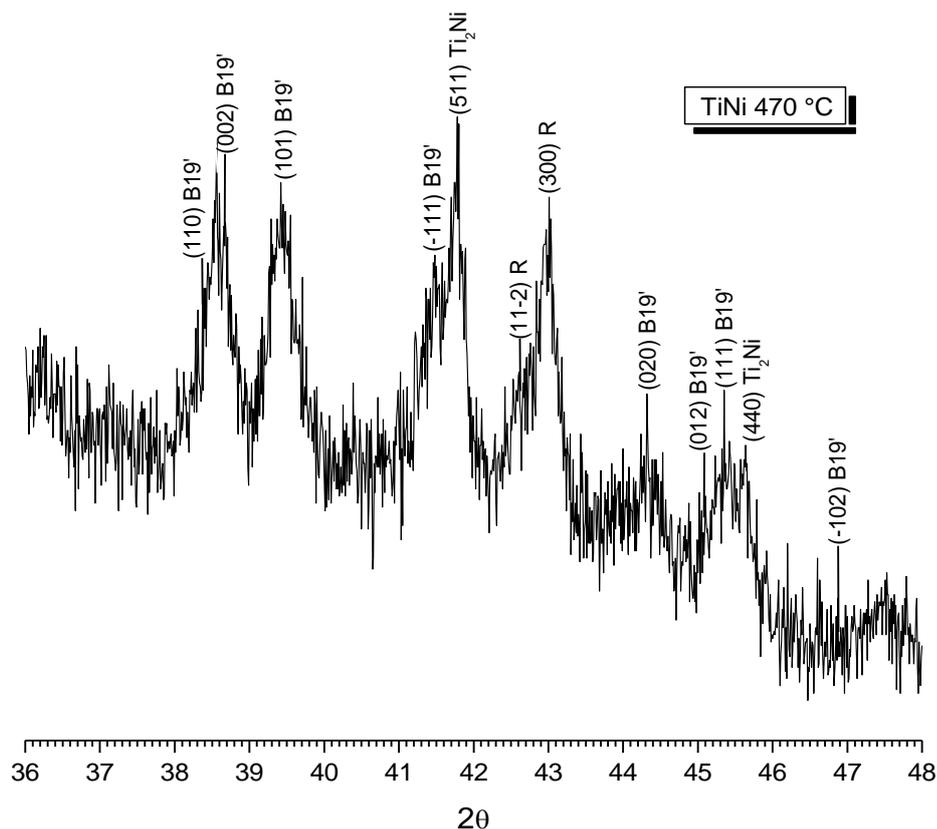
**Figura 47** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 450 °C.

Foram revelados ainda traços da fase intermediária R que veio se mantendo desde o tratamento térmico de recozimento a 350 °C com os picos identificados como  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$  e um pico intenso  $(511)_{Ti_2Ni}$  referente à fase estável  $Ti_2Ni$ .

Assim, a estrutura desta liga é composta da fase martensítica (como majoritária) ainda com a participação das fases  $Ti_2Ni$  e R.

#### 4.3.1.6. Liga TiNi Recozida a 470 °C

O resultado da análise de difração de raios X da liga TiNi recozida a 470 °C, Fig. 48, revelou também a presença da fase martensítica B19' identificada pelos picos correspondentes aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ .



**Figura 48** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 470 °C.

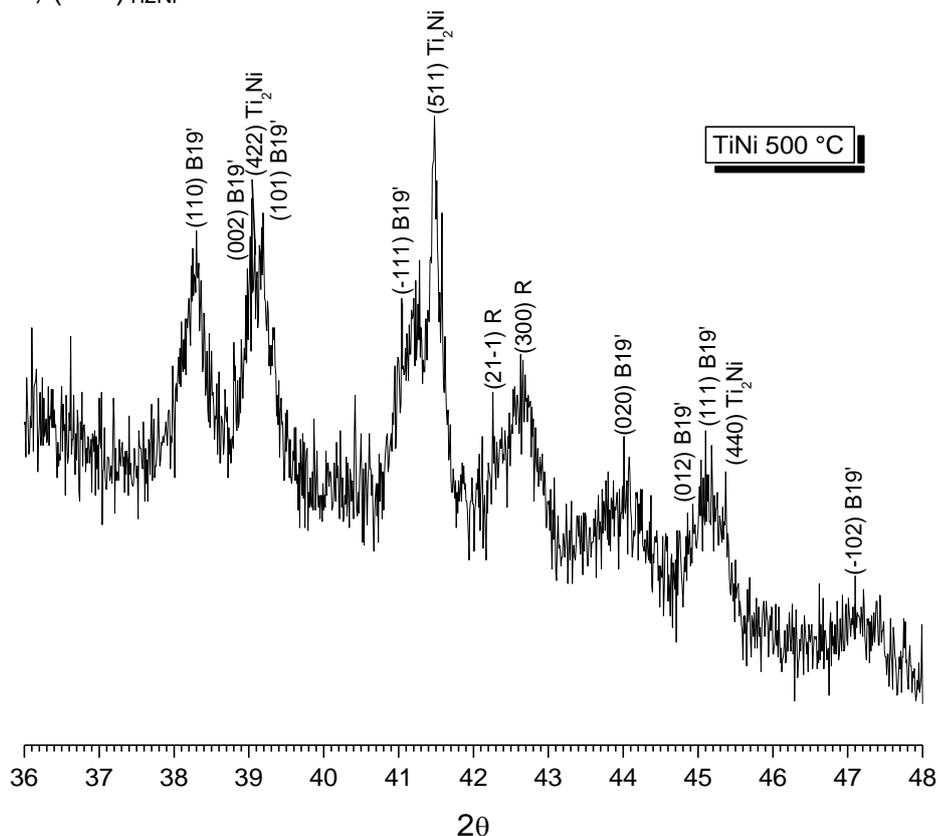
A fase estável  $Ti_2Ni$  foi novamente identificada com reflexo mais intenso correspondente ao plano  $(511)_{Ti_2Ni}$  e ainda pelo pico  $(440)_{Ti_2Ni}$ , com menor intensidade.

Observa-se que a fase intermediária R, que se mostrou intensa no recozimento a 300 °C, mas que teve a sua intensidade reduzida no tratamento térmico a 350 °C e permaneceu desta forma no recozimento a 400 e 450 °C, apresentou uma elevação em seus reflexos, no recozimento a 470° C, principalmente no pico correspondente ao plano  $(300)_R$  que se mostrou com elevada intensidade e ainda apareceu o pico da difração do plano  $(11-2)_R$ , como se pode observar na Fig. 48.

Portanto, a estrutura desta liga é composta da martensita B19', bem como da fase R e da fase Ti<sub>2</sub>Ni.

#### 4.3.1.7. Liga TiNi Recozida a 500 °C

A análise do difratograma da liga TiNi recozida a 500 °C, Fig. 49, revelou principalmente a fase martensítica B19' determinada pelos picos (110)<sub>B19'</sub>, (002)<sub>B19'</sub>, (101)<sub>B19'</sub>, (-111)<sub>B19'</sub>, (020)<sub>B19'</sub>, (012)<sub>B19'</sub>, (111)<sub>B19'</sub> e (-102)<sub>B19'</sub>, bem como a presença da fase estável Ti<sub>2</sub>Ni com dois picos intensos, (422)<sub>Ti2Ni</sub> e (511)<sub>Ti2Ni</sub> e um pico de menor intensidade, (440)<sub>Ti2Ni</sub>.



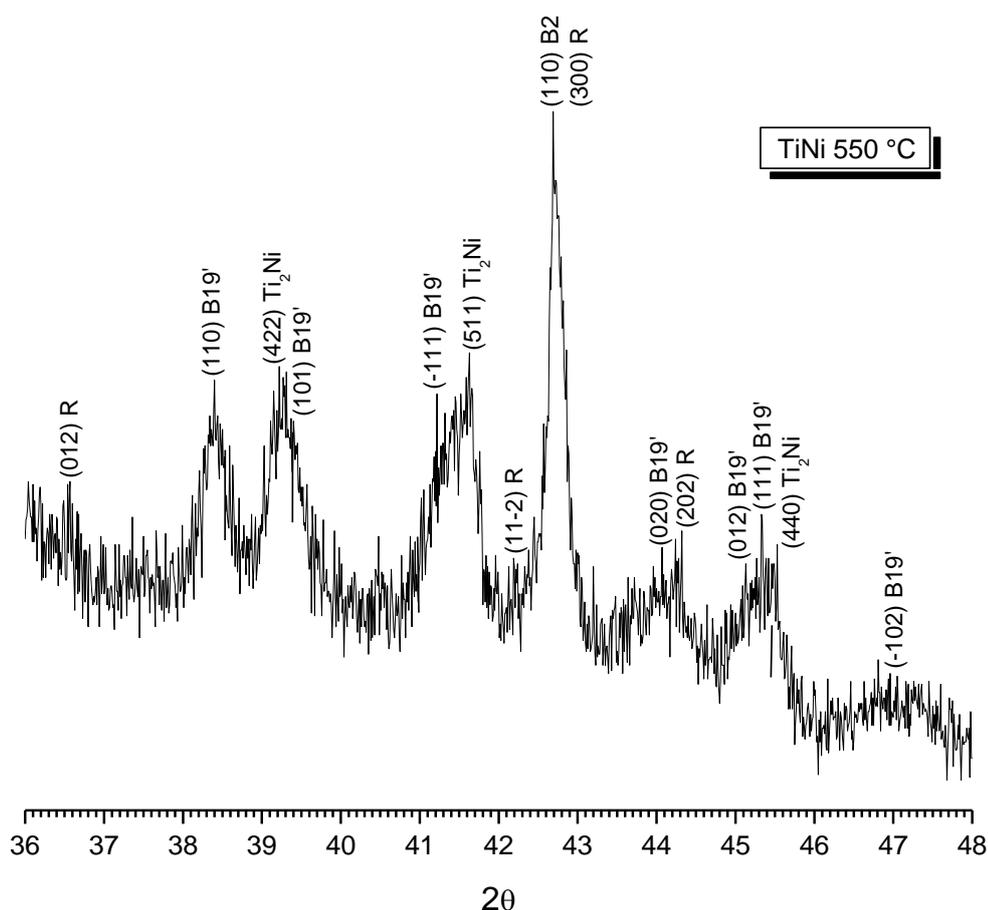
**Figura 49** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 500 °C.

Observa-se ainda a presença da fase intermediária R com dois picos, (21-1)<sub>R</sub> e (300)<sub>R</sub>, que novamente teve uma redução em sua intensidade, se comportando como a estrutura identificada no recozimento a 350, 400 e 450 °C.

Sendo assim, destaca-se para esta liga a predominância da estrutura martensítica B19' e ainda a fase Ti<sub>2</sub>Ni e traços da fase R.

#### 4.3.1.8. Liga TiNi Recozida a 550 °C

Na estrutura da liga TiNi tratada termicamente a 550 °C, Fig. 50, foi observada a presença da fase martensítica B19' determinada pelos picos  $(110)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ .



**Figura 50** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 550 °C.

A fase intermediária R encontrada no difratograma da liga TiNi recozida, foi identificada pelos picos  $(012)_R$ ,  $(11-2)_R$  e  $(202)_R$ , sendo que o esperado pico  $(300)_R$  sobrepõe o pico principal  $(110)_{B2}$  da fase de alta temperatura ordenada B2 com estrutura CCC, conforme o difratograma da Fig. 50.

Observa-se, além disso, a presença da fase estável  $Ti_2Ni$  com três picos identificados pelos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$ ,  $(511)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ , como se pode observar na Fig. 50.

A estrutura formada após o recozimento a 550 °C revela evidentemente a presença da fase B2 de alta temperatura, com a participação da fase intermediária R, e ainda as fases martensítica B19' e a estável Ti<sub>2</sub>Ni.

#### 4.3.1.9. Resumo e Discussão da Seção 4.3.1.

Os resultados de difração de raios X, apresentados neste item, mostraram as alterações nos difratogramas após o tratamento térmico revelando a sensibilidade da liga TiNi com o recozimento, no entanto, verifica-se a predominância da fase martensítica B19', bem como a participação da fase intermediária R e da fase estável Ti<sub>2</sub>Ni. A Tabela 9 apresenta as fases identificadas nos difratogramas da liga TiNi recozida em distintas temperaturas. As fases entre parênteses indicam que foram encontradas nas análises de DRX, porém em menores quantidades, comparadas com as outras fases identificadas.

**Tabela 9** – Fases presentes na liga TiNi recozidas, identificadas por difração de raios X.

Tratamento térmico (°C)	Fases presentes após tratamento térmico
300	B19' + R + Ti <sub>2</sub> Ni
350	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + (R)
400	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + (R)
450	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + (R)
470	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + R/(B2)
500	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + (R/B2)
550	B19' + Ti <sub>2</sub> Ni + B2 + (R)

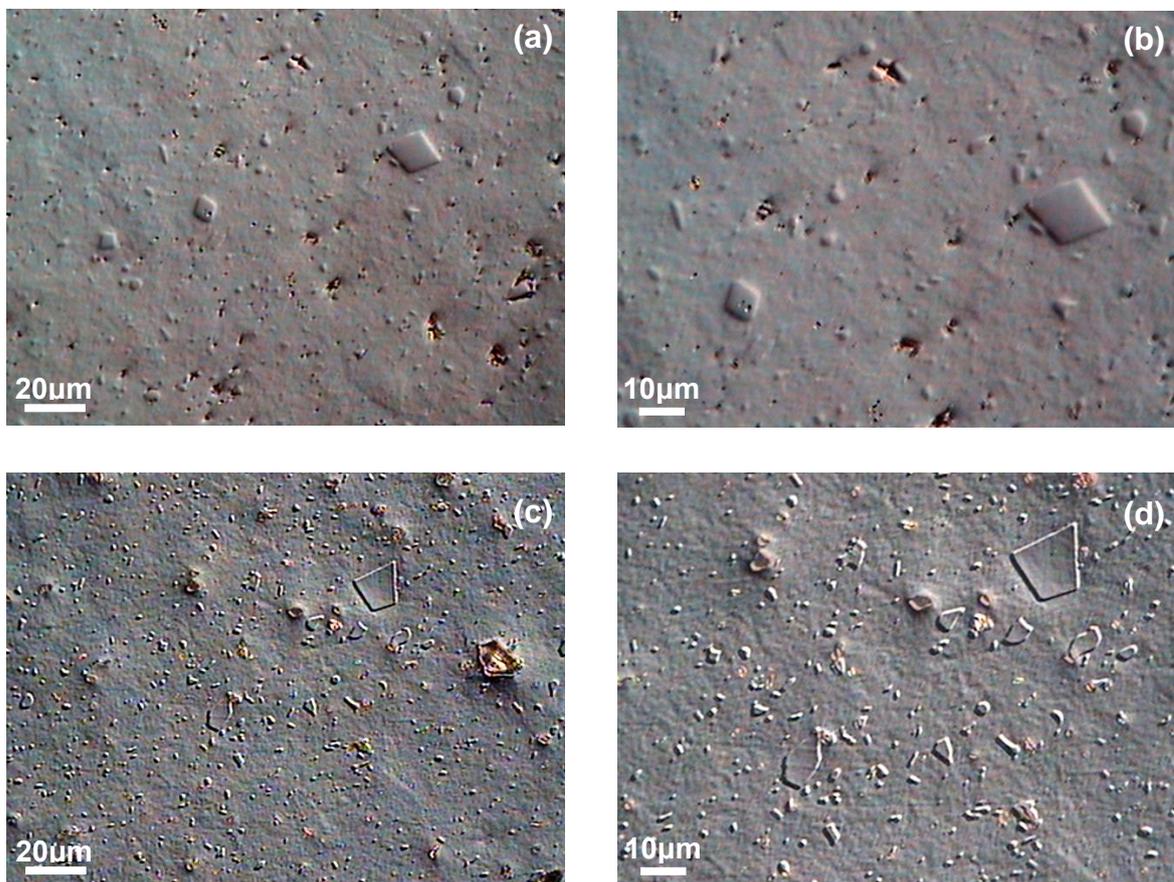
#### 4.3.2. Microscopia Ótica da Liga TiNi Recozida

A liga TiNi mostrou ser sensível ao tratamento térmico em distintas temperaturas, no entanto, a sua estrutura não se revelou o bastante na análise metalográfica. Assim, neste item analisa-se a microestrutura da liga TiNi em distintas temperaturas, na faixa de 300 a 550 °C durante uma hora e resfriada ao ar.

#### 4.3.2.1. Liga TiNi Recozida a 300 °C

Nas micrografias obtidas da liga TiNi recozida a 300 °C, antes do ataque, Fig. 51(a, b), pode-se observar as variações de relevo da matriz e a presença de partículas dispersas que se revelaram após o ataque químico, conforme a Fig. 51(c, d), que mostra os relevos da estrutura martensítica B19' com várias partículas dispersas na matriz.

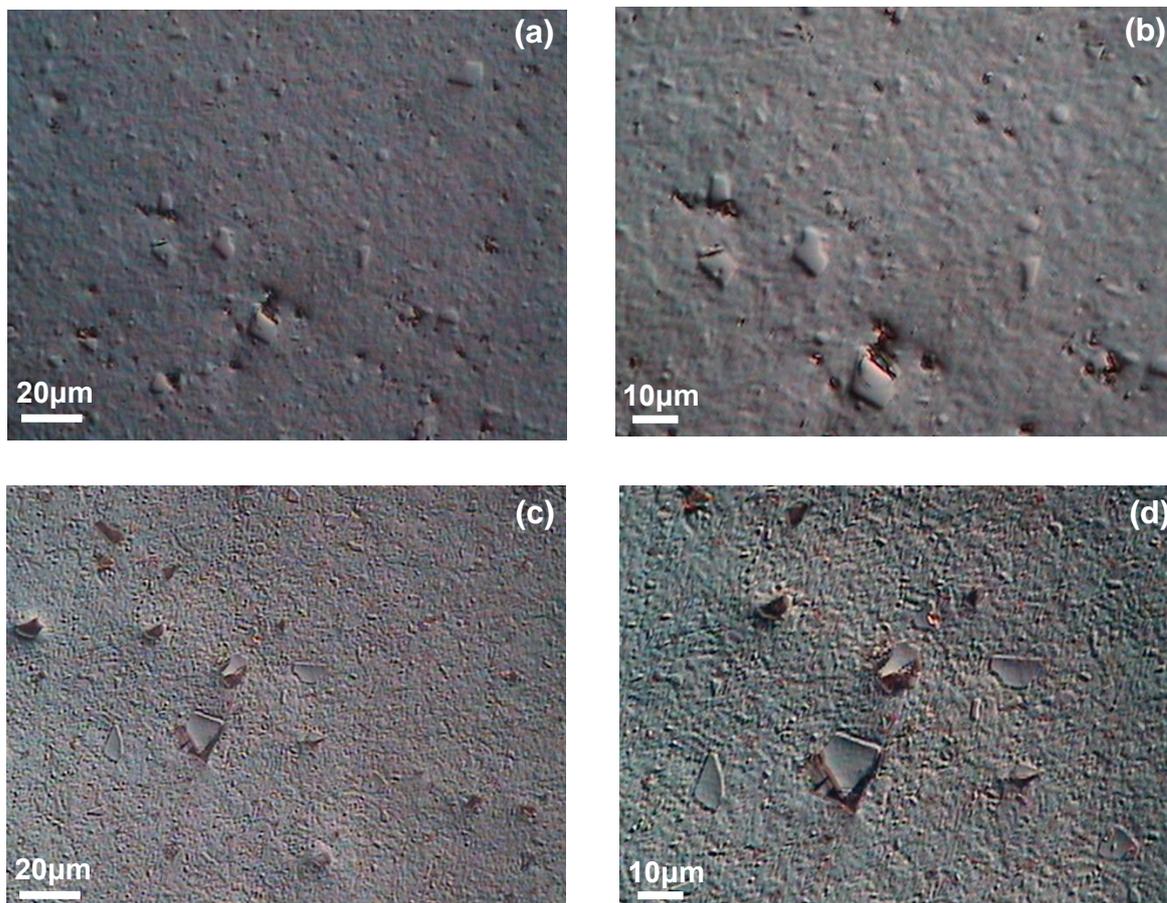
Estas partículas, em forma de poliedros irregulares, foram identificadas na análise por EDS como cristalitos com maior proporção de titânio e sendo, assim, determinados como compostos intermetálicos  $Ti_2Ni$ . Os resultados de difração de raios X contribuem para esta afirmação.



**Figura 51** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 300 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

#### 4.3.2.2. Liga TiNi Recozida a 350 °C

A morfologia da liga TiNi recozida a 350 °C antes do ataque e após o ataque químico está apresentada na Fig. 52. Observa-se a presença de relevos na matriz indicando a estrutura martensítica B19', bem como indicativo de inclusões dispersas.



**Figura 52** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 350 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

As variações de relevo que indicam a presença da matriz martensítica B19' com partículas irregulares dispersas em vários tamanhos correspondentes a fase estável  $Ti_2Ni$  se destacaram após o ataque químico, conforme a Fig. 52(c, d).

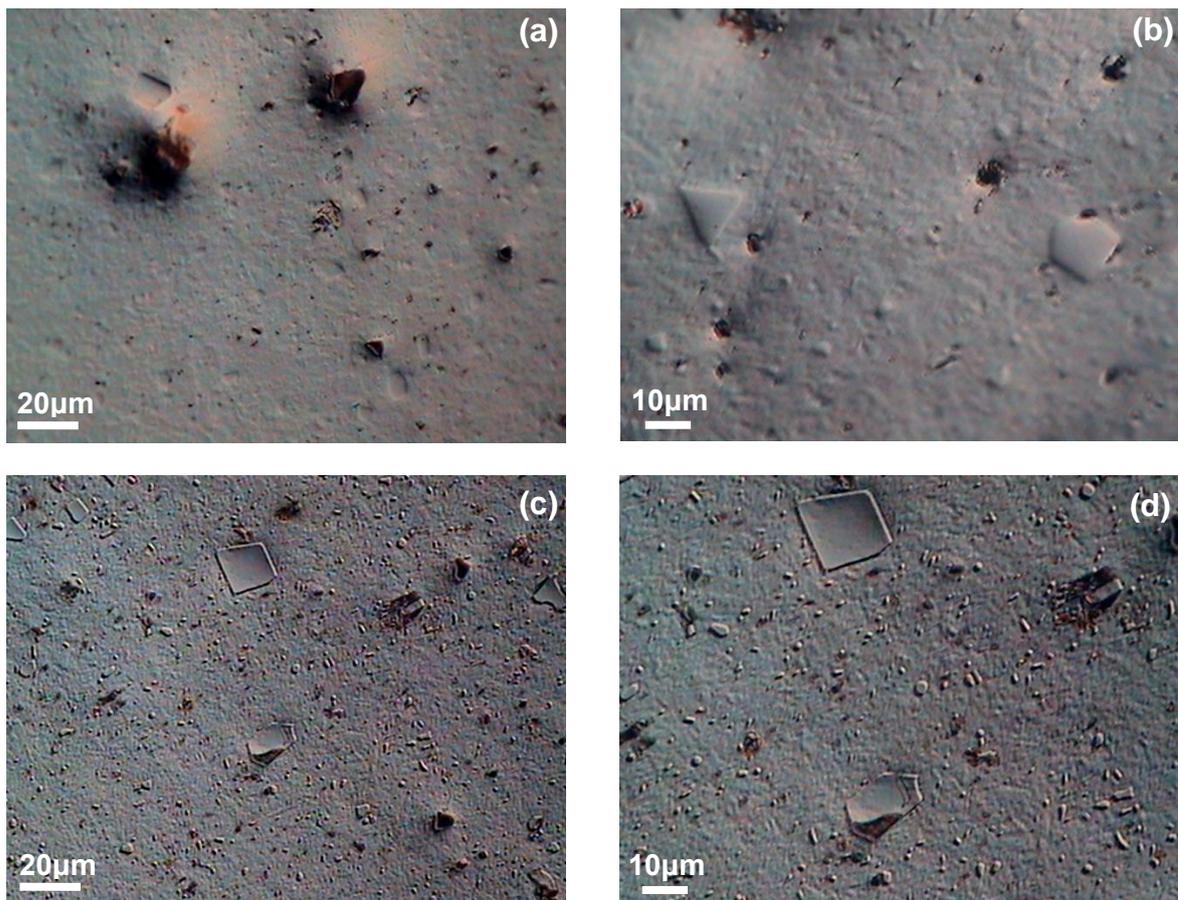
Esta morfologia é semelhante à liga tratada termicamente a 300 °C. De acordo com a análise por difração de raios X, a fase de maior representação foi a

martensítica B19' e a presença ainda do composto intermetálico  $Ti_2Ni$  com um pico de elevada intensidade contribuindo com a identificação das partículas dispersas.

#### 4.3.2.3. Liga TiNi Recozida a 400 °C

A Fig. 53(a, b) mostra as micrografias da liga TiNi tratada termicamente a 400 °C obtidas antes do ataque químico.

Observa-se a presença de finos relevos na matriz, bem como pequenas partículas dispersas que se destacaram após o ataque químico, durante 8 segundos, revelando uma estrutura com relevos da fase martensítica B19', que não se destacaram muito, Fig. 53(c, d). No entanto, as partículas dispersas de  $Ti_2Ni$  apareceram mais reveladas, estando de acordo com os resultados de difração de raios X que apresentaram picos de elevada intensidade para esta fase estável.

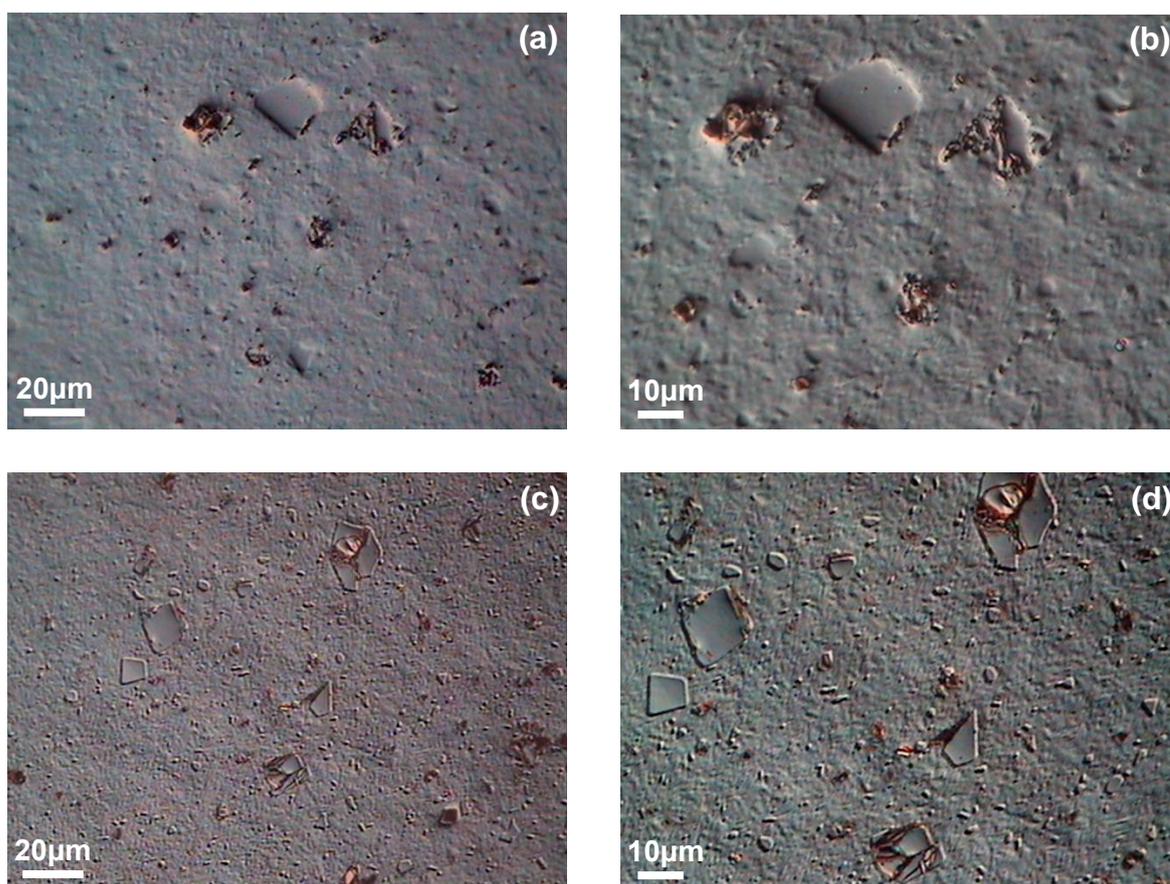


**Figura 53** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 400 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

#### 4.3.2.4. Liga TiNi Recozida a 450 °C

Observa-se nas micrografias, Fig. 54(a, b), correspondentes a liga TiNi recozida a 450 °C antes do ataque químico, que a microestrutura não se diferenciou muito da apresentada no recozimento a 400 °C.

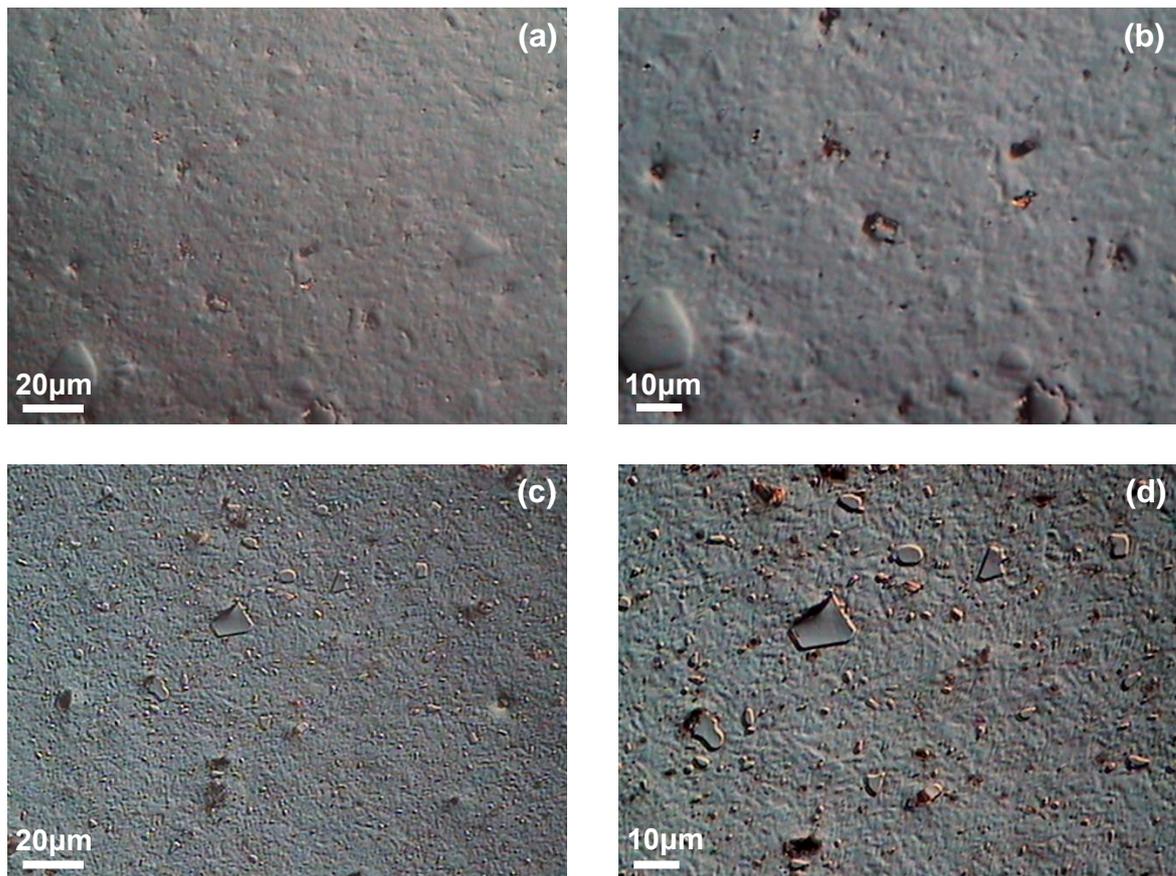
O resultado de difração de raios X mostrou que esta liga é predominantemente composta da fase martensítica B19', entretanto aparecem poucos relevos das agulhas martensíticas indicando uma estrutura muito fina. Os compostos intermetálicos  $Ti_2Ni$  identificados por difração de raios X aparecem novamente em forma de poliedros irregulares e se destacaram após o ataque químico, conforme mostra a Fig. 54(c, d). Verifica-se ainda que estas partículas dispersas parecem esfumalar na matriz, antes mesmo do ataque.



**Figura 54** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 450 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

#### 4.3.2.5. Liga TiNi Recozida a 470 °C

A Fig. 55(a, b) mostra no aumento de 320x e 500x a microestrutura da liga TiNi recozida a 470 °C e pode-se observar que a matriz não se destacou muito com a preparação metalográfica e revela-se uma matriz bastante plana. As partículas dispersas aparecem em relevos, como observado nos outros tratamentos térmicos.



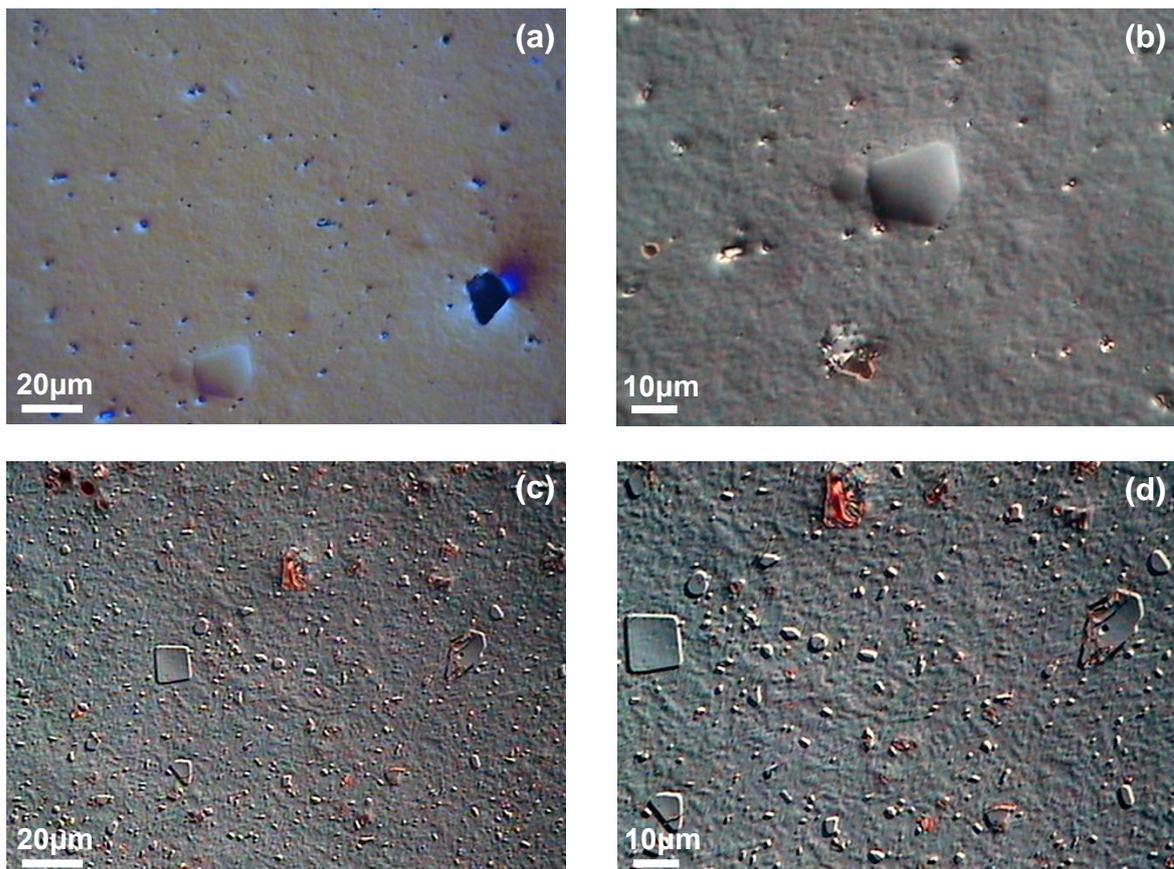
**Figura 55** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 470 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

A presença de relevos provenientes da fase martensítica B19' muito fina, bem como a presença de partículas dispersas pertencentes à fase estável  $Ti_2Ni$  se destacaram após o ataque químico, conforme mostra a Fig. 55(c, d). A estrutura da fase martensítica B19' pode ser destacada no aumento de 500x, Fig. 55(d), que mostra em detalhes as variações de relevo que indicam também a presença de contornos de grãos.

A presença do composto intermetálico  $Ti_2Ni$ , bem como da fase martensítica, na estrutura, estão em conformidade com os resultados obtidos por difração de raios X desta liga recozida a 470 °C. A fase intermediária R não foi claramente visualizada nas micrografias pela análise ótica. Lembrando que ela é coerente tanto na fase martensítica B19' como na fase de alta temperatura B2 (Fukuda *et al.*, 1992; Huang, 1998), a sua formação pode desenvolver um relevo característico a martensítico.

#### 4.3.2.6. Liga TiNi Recozida a 500 °C

As micrografias obtidas da liga TiNi recozida a 500 °C, antes do ataque químico, revela uma matriz plana, sem muitos relevos, porém a presença das inclusões dispersas pode ser identificada, como mostra a Fig. 56(a, b).



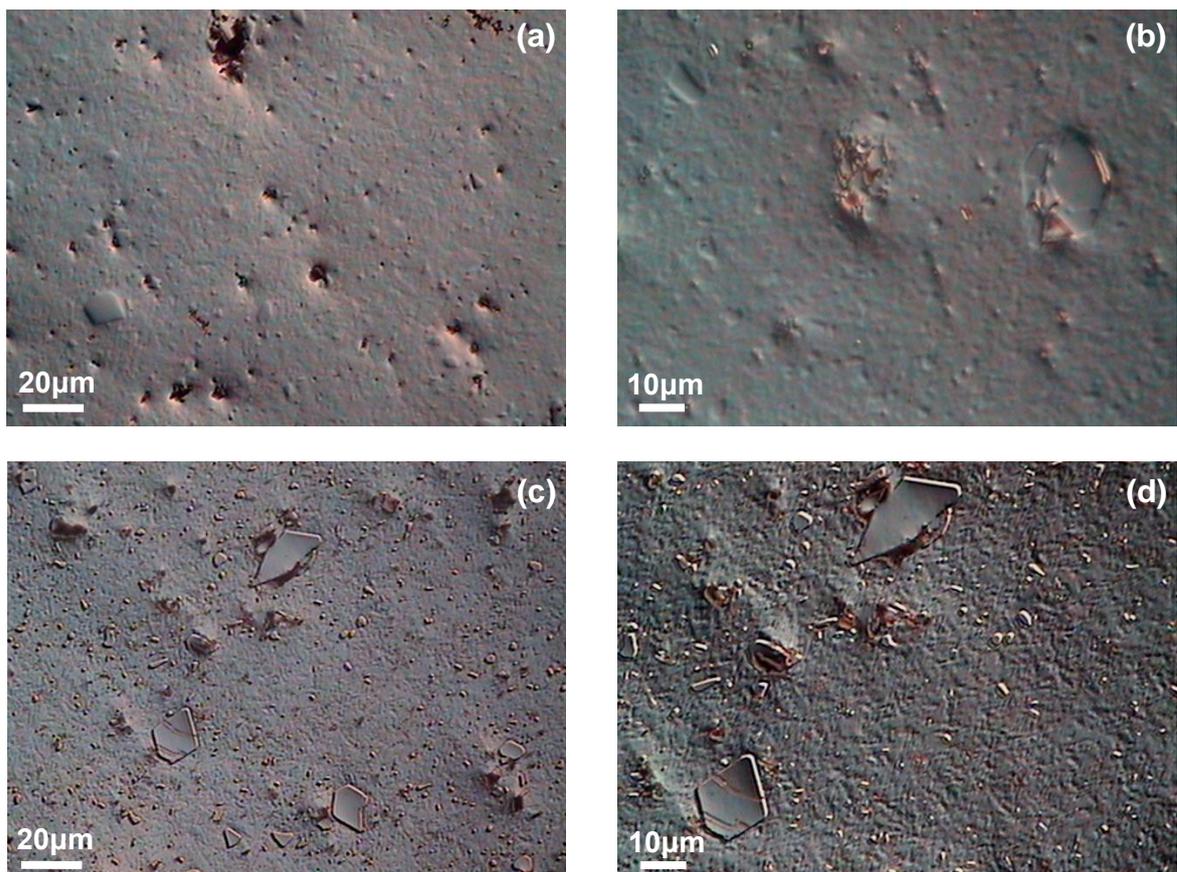
**Figura 56** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 500 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

As variações de relevo com rugosidade correspondente a microestrutura da fase martensíticas B19', como se pode observar na Fig. 56(c, d), apareceram após a liga ser submetida ao ataque químico.

Observa-se ainda na Fig. 56(c, d) que as partículas dispersas da fase estável  $Ti_2Ni$  se destacam na matriz com menor relevo e ainda estes parecem esfumegar, demonstrando que estas inclusões são frágeis no material.

#### 4.3.2.7. Liga TiNi Recozida a 550 °C

A liga TiNi recozida a 550 °C e metalograficamente preparada e sem ser submetida ao ataque, Fig. 57(a, b), revelou a presença das partículas dispersas numa matriz fina, característicos das outras temperaturas de recozimento.



**Figura 57** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 550 °C sem ataque observada por interferência diferencial nos aumentos de 320x (a) e 500x (b) e após o ataque nos aumentos de 320x (c) e 500x (d).

A Fig. 57(d) mostra uma maior ampliação da Fig. 57(c) da microestrutura da liga após o ataque químico que apresenta também um relevo martensítico menos pronunciado, onde as áreas “lisas” evidenciam, possivelmente, a presença da fase de alta temperatura B2. Na matriz destacam-se as partículas do composto intermetálico  $Ti_2Ni$ , Fig. 57(c, d), bem como a presença de contornos de grãos. Este resultado está em conformidade com a difração de raios X para esta liga que apresentou além da fase martensíticas B19' e  $Ti_2Ni$ , a fase de alta temperatura B2 que, provavelmente, contém agulhas martensíticas bem finas distribuídas em seus grãos.

Comparando as micrografias obtidas no recozimento a 550 °C, antes do ataque, Fig. 57(a, b), com as micrografias da liga após o ataque, Fig. 57(c, d), observa-se que as partículas dispersas da fase estável  $Ti_2Ni$  se revelaram após o ataque químico, bem como os relevos da fase martensítica também ficaram mais definidos.

Em síntese, a liga TiNi recozida em distintas temperaturas durante 1 hora e resfriada ao ar possui microestruturas bastante semelhantes, revelando uma matriz com a presença predominante da fase metaestável B19' com agulhas martensíticas muito finas se apresentando em forma de relevos.

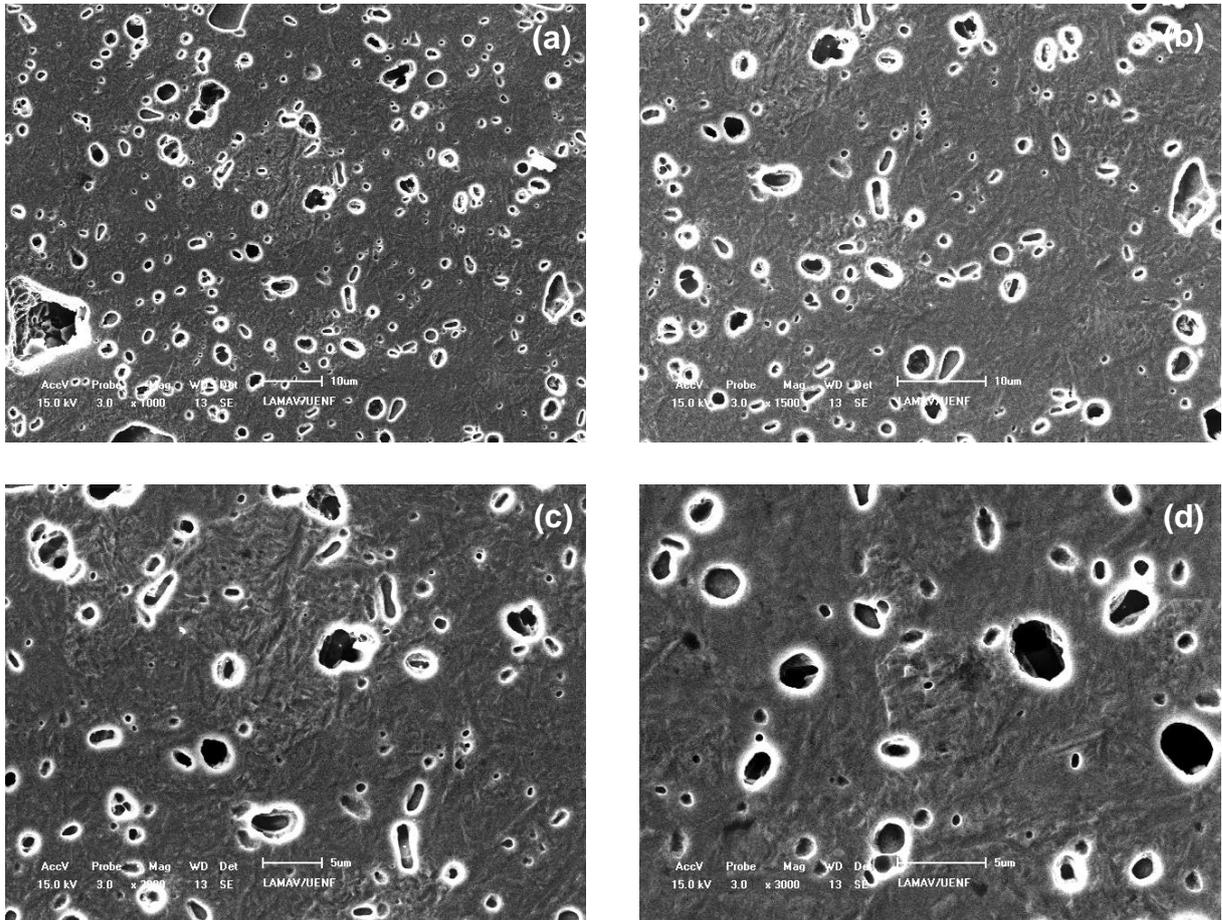
Destaca-se, também, a presença de partículas dispersas na matriz martensítica B19' identificadas por difração de raios X e por análise de EDS (com maior proporção de titânio) como composto intermetálico  $Ti_2Ni$  e, assim, foram observadas na análise de microscopia ótica em forma de poliedros irregulares que aumentaram em maiores temperaturas de tratamento térmico, bem como observa-se que alguns destes compostos esfarelaram-se no recozimento a 500 e 550 °C.

Sendo assim, apesar das microestruturas não terem se alterado muito nas observações de microscopia ótica, destaca-se a importância desta análise na complementação dos resultados obtidos em outras análises estruturais.

#### **4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura da Liga TiNi Recozida**

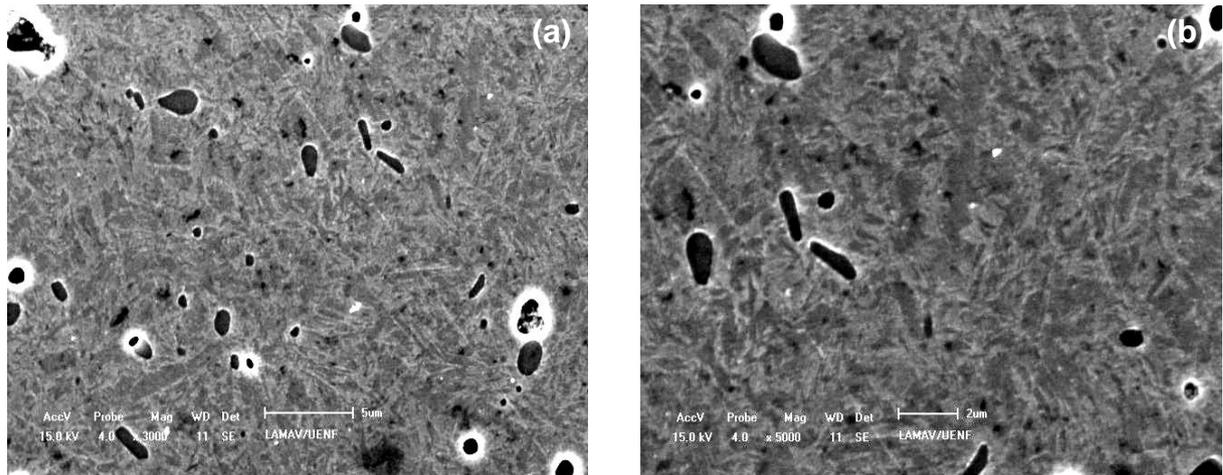
A Fig. 58 mostra a estrutura da liga TiNi recozida a 300 °C, preparada metalograficamente e atacada, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura. Observa-se os relevos da fase martensítica B19' em diferentes aumentos.

Nos aumentos de 2000x, Fig. 58(c), e 3000x, Fig. 58(d), destaca-se a matriz com agulhas martensíticas finas, como observado em microscopia ótica. Os contornos dos grãos também, não são muito nítidos. Ainda nota-se a presença de partículas dispersas na matriz correspondente a fase estável  $Ti_2Ni$ . Registra-se, da mesma forma, a ocorrência de cavidades indicando a presença de poros na liga.



**Figura 58** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 300 °C observada no Microscópio Eletrônico de Varredura nos aumentos de 1000x (a), 1500x (b), 2000x (c) e 3000x (d).

A microestrutura da liga TiNi recozida a 450 °C, Fig. 59(a, b) também mostra a presença da fase martensítica  $B19'$  e de compostos intermetálicos  $Ti_2Ni$  dispersos na matriz. Verifica-se através destas micrografias a similaridade com as estruturas observadas por microscopia ótica e que se repetiu em outros tratamentos térmicos e, por isso, não houve necessidade de serem descritas nesta seção.

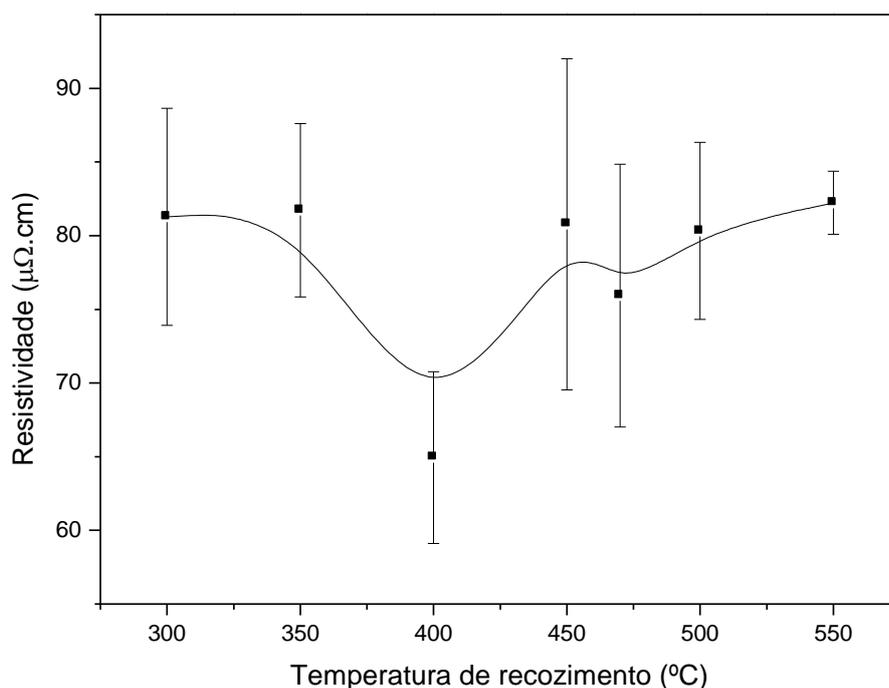


**Figura 59** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 450 °C observada no Microscópio Eletrônico de Varredura nos aumentos de 3000x (a) e 5000x (b).

#### 4.3.4. Análise de Resistividade Elétrica da Liga TiNi Recozida

As amostras de TiNi, após o tratamento térmico de recozimento, foram submetidas ao ensaio de resistividade elétrica ( $\rho$ ) pelo método de quatro pontas. A Fig. 60 mostra o comportamento da resistividade elétrica com as temperaturas de recozimento e com a variação do erro absoluto. Pode-se observar que as propriedades elétricas são sensíveis ao tratamento térmico mostrando uma elevação da resistividade de 81,7  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  no recozimento a 350 °C que diminui consideravelmente até 64,9  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  no recozimento a 400 °C, e em seguida aumenta moderadamente no tratamento térmico a 450 °C, mas diminui novamente a 470 °C com uma resistividade de 75,9  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . No entanto, no recozimento de 500 e 550 °C a resistividade elétrica aumenta atingindo o valor máximo de 82,2  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

A difração de raios X na liga TiNi recozida a 550 °C revelou a presença da fase de alta temperatura B2, sendo assim, o valor elevado na resistividade neste tratamento térmico está de acordo com o valor encontrado no trabalho de Duerig e Pelton (1994), DesRoches *et al.* (2004) e Fugazza (2005) que encontraram valores de resistividade de  $82 \pm 18 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  para a fase de alta temperatura.



**Figura 60** – Resistividade elétrica da liga da liga TiNi recozida em diferentes temperaturas.

Observa-se nas medidas de resistividade elétrica uma variação nos resultados, evidenciando possível influência de várias fases presentes nas estruturas. Como destacam Wu *et al.* (2006), as ligas TiNi com EMF exibem diferentes valores de resistividade devido às suas diferentes características e comportamentos de transformação martensítica.

É interessante destacar ainda que a liga apresenta menores valores de resistividade elétrica nos recozimentos a 400 e 470 °C (Fig. 60) estando de acordo com a resistividade para as ligas ordenadas, como enfatiza Lifshic *et al.* (1980) e Hummel (1992) de que a resistividade para as ligas ordenadas diminui. Isto ocorre porque o arranjo ordenado de átomos de soluto faz com que o campo elétrico da rede cristalina seja mais homogêneo, o que leva a diminuição da resistividade residual e total das ligas. Assim, a resistividade elétrica das ligas ordenadas é menor do que as ligas não ordenadas (Lifshic *et al.*, 1980).

Verifica-se ainda na Fig. 60 que no recozimento a 300 °C a liga apresenta uma elevada resistividade elétrica, ao mesmo tempo em que sua estrutura revela uma notável presença da fase R, estando, desta forma, em conformidade com o

trabalho de Fedotov *et al.* (1988) e Wu *et al.* (2006), que destacam que o aparecimento da fase intermediária R é caracterizada por um aumento na resistividade elétrica da liga TiNi.

Os resultados de corrente (mA) e da diferença de potencial ( $\mu\Omega.cm$ ) variaram bastante durante as medidas e presume-se que este fato se deve ao efeito de borda da amostra e a presença de poros e do composto intermetálico  $Ti_2Ni$  identificados na caracterização do material dificultando o contato das ponteiros com a superfície da matriz da liga durante a medição.

Assim, para ter um resultado mais confiável de resistividade elétrica, foram realizadas cinco medições para cada tratamento térmico. Os resultados tratados estatisticamente para os valores médios de resistividade ( $\rho_m$ ), bem como o desvio padrão ( $\sigma$ ), o coeficiente de variação ( $\delta$ ), o erro absoluto ( $\varepsilon$ ), adotando o coeficiente de Student de 1,96 para um nível de confiança de 95%, e o erro relativo ( $\varepsilon_r$ ) estão apresentados na Tabela 10. Destaca-se que em média a resistividade da liga TiNi recozida apresenta valores próximos ao da fase martensítica B19', aproximadamente  $70 \pm 10 \mu\Omega.cm$ , como proposto nos trabalhos de DesRoches *et al.* (2004) e Fugazza (2005).

**Tabela 10** – Tratamento estatístico das medidas de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas da liga TiNi tratada termicamente em distintas temperaturas.

Temperaturas de recozimento (°C)	$\rho_m$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$\sigma$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$\delta$ (%)	$\varepsilon$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$\varepsilon_r$ (%)
300	81,28	3,76	4,62	7,37	9,06
350	81,73	3,01	3,68	5,89	7,21
400	64,94	2,98	4,58	5,83	8,98
450	80,78	5,73	7,09	11,2	13,9
470	75,93	4,53	5,99	8,91	11,7
500	80,32	3,07	3,82	6,01	7,48
550	82,23	1,09	1,34	2,14	2,60

#### 4.3.5. Microdureza Vickers da Liga TiNi Recozida

A microdureza Vickers (HV) da liga TiNi recozida em distintas temperaturas foi determinada por 15 medidas em três diferentes regiões da amostra metalograficamente preparada, no centro e em duas regiões periféricas.

A Tabela 11 apresenta os valores médios de microdureza nas diferentes temperaturas de tratamento térmico realizado, bem como o tratamento estatístico com o desvio padrão e o erro absoluto adotando uma probabilidade de 95% e 1,96 o coeficiente de Student.

**Tabela 11** – Microdureza Vickers da Liga TiNi tratada termicamente em distintas temperaturas.

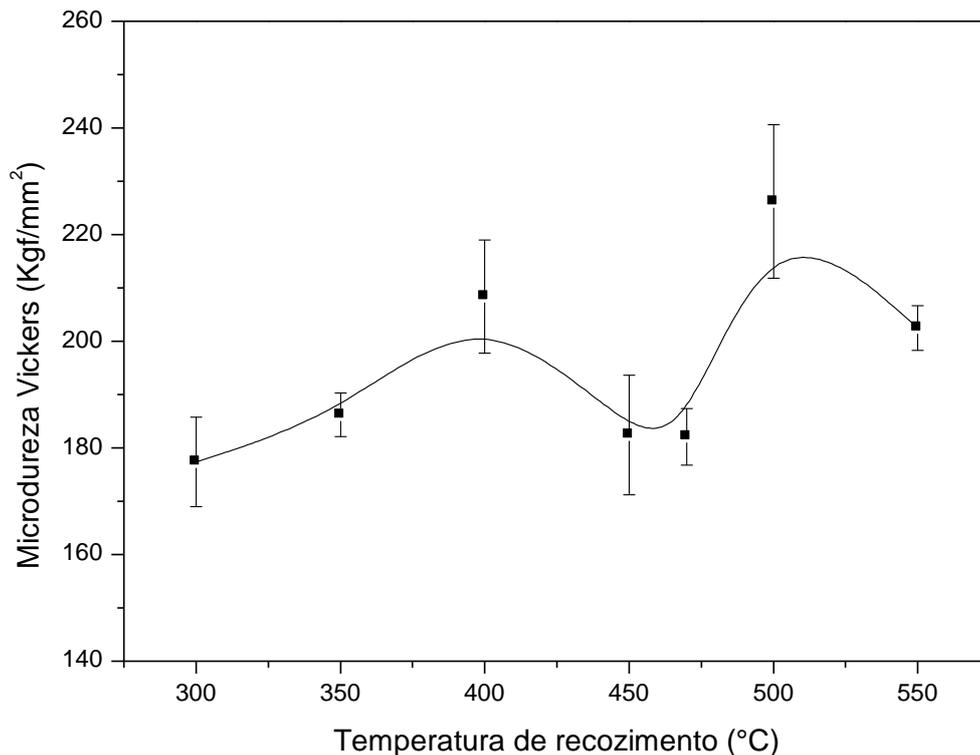
Temperaturas de recozimento (°C)	HV <sub>m</sub> (Kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (Kgf/mm <sup>2</sup> )	$\delta$ (%)	$\epsilon$ (Kgf/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)
300	177,4	7,14	3,21	13,9	6,29
350	186,2	2,11	1,13	4,14	2,22
400	208,4	5,41	2,60	10,6	5,09
450	182,4	5,73	3,14	11,2	6,16
470	182,1	2,71	1,49	5,32	2,92
500	226,2	7,37	3,26	14,4	6,39
550	202,5	2,13	1,05	4,18	2,07

A Fig. 61 mostra os resultados das medidas de microdureza Vickers da liga TiNi recozidas em distintas temperaturas com uma dispersão em torno da média e observa-se que as variações de microdureza estão no intervalo de confiança, quando tratados estatisticamente. Os maiores valores de HV ocorrem na liga recozida a 400, 500 e 550 °C com um valor de microdureza de 208,4 kgf/mm<sup>2</sup>, 226,2 kgf/mm<sup>2</sup> e 202,5 kgf/mm<sup>2</sup>, respectivamente.

Uma carga, aplicada nos ensaios de microdureza, provoca uma deformação no material, deixando uma impressão. A deformação inclui a parte elástica e pseudo-plástica, correlacionada com TMR e reorientação sob carga. Com o efeito de descarga, uma parte da deformação é retornada. A impressão na análise de microdureza depende da reação do material durante a carga e após a descarga. Assim, as alterações nos valores de microdureza, após vários tratamentos térmicos,

podem ser correlacionadas com alterações nos valores de deformação acumulada após 10%.

Deste modo, observa-se que maiores valores de HV revelam-se no material com menores deformações acumuladas, e vice versa. Isso significa que os valores de HV não revelam a propriedade intrínseca do material e sim uma combinação de reações complexas nas ligas que sofrem TMR sob carga.

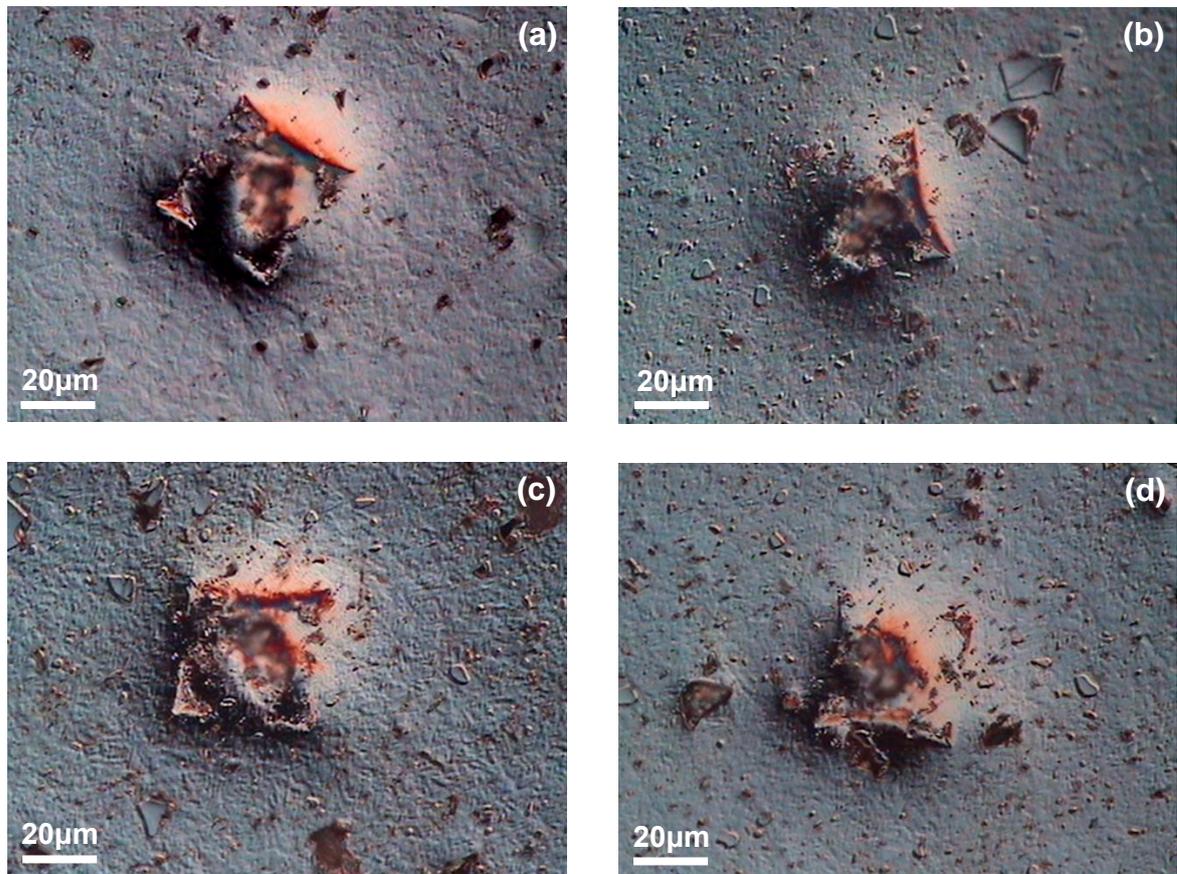


**Figura 61** – Microdureza Vickers em função das temperaturas de recozimento.

Assim, quando o marcador de diamante na forma de uma pirâmide com ângulo de 136° incide uma carga constante de 30g na superfície da amostra produz uma deformação fazendo com que o material se comporte de maneira distinta dos outros materiais convencionais. Logo após a impressão ocorre uma descarga com o alívio da tensão imposta na superfície e deste modo a marcação pode ser menor, devido as TMR, e o material tende a voltar a sua forma original, dificultando a visualização perfeita da diagonal a ser medida para o cálculo de microdureza.

A Fig. 62 mostra as micrografias obtidas no aumento de 400x da liga TiNi recozida a 350 °C (a), 400 °C (b), 470 °C (c) e 550 °C (d), logo após a medida de microdureza. Observa-se que as impressões do marcador de diamante não ficaram

tão nítidas em algumas amostras. Esta observação também foi notada nas amostras de TiNi tratada termicamente a 300, 450 e 500 °C.



**Figura 62** – Microestrutura da liga TiNi recozida a 350 °C (a), 400 °C (b), 470 °C (c) e 550 °C (d), observada por interferência diferencial no aumento de 400x.

Sendo assim, as variações na microdureza podem ser correlacionadas com a dificuldade de encontrar uma diagonal que não tivesse tanta resposta ao retorno devido a TMR na liga de TiNi.

Portanto, o valor médio de microdureza da liga TiNi recozida, no presente trabalho, varia em torno de  $182 \pm 45 \text{ kgf/mm}^2$ . Comparando com a microdureza da liga TiNi obtida no trabalho de Matlakhova (1988), que varia de  $180 \pm 120 \text{ kgf/mm}^2$ , dependendo da composição na estrutura martensítica, observa-se que o valor encontrado está dentro da faixa de microdureza da liga TiNi para a fase martensítica B19', estando de acordo com a análise estrutural por difração de raios X, que apontou que a liga estudada apresenta estrutura predominantemente martensítica B19'.

#### 4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial da liga TiNi Recozida

Com o objetivo de compreender os processos ocorridos na estrutura da liga TiNi recozida em distintas temperaturas, durante o aquecimento e resfriando, foi realizada a análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), na faixa de temperatura entre -100 °C e +200 °C, com uma taxa de aquecimento padronizada de 10 °C/min em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA, contendo nitrogênio líquido.

A Tabela 12 e 13 apresenta as temperaturas críticas determinadas durante o aquecimento e o resfriamento da liga de TiNi recozida, através da análise de DSC em dois ciclos térmicos. Observa-se que o processo ocorre no intervalo  $A_s$ - $A_f$ , no aquecimento (Tabela 12), e  $M_s$ - $M_f$ , no resfriamento (Tabela 13), e se desenvolve de modo intensivo (*on-set*) a partir da temperatura crítica  $A_o$  e  $M_o$ , no aquecimento e resfriamento, respectivamente, apresentando uma temperatura no pico  $A_p$  e  $M_p$ , onde o fluxo de calor é máximo. O processo finaliza de modo intensivo (*off-set*) na temperatura crítica  $A_{of}$ , no aquecimento, e  $M_{of}$ , no resfriamento.

**Tabela 12** – Temperaturas de TMR durante aquecimento da liga TiNi recozida.

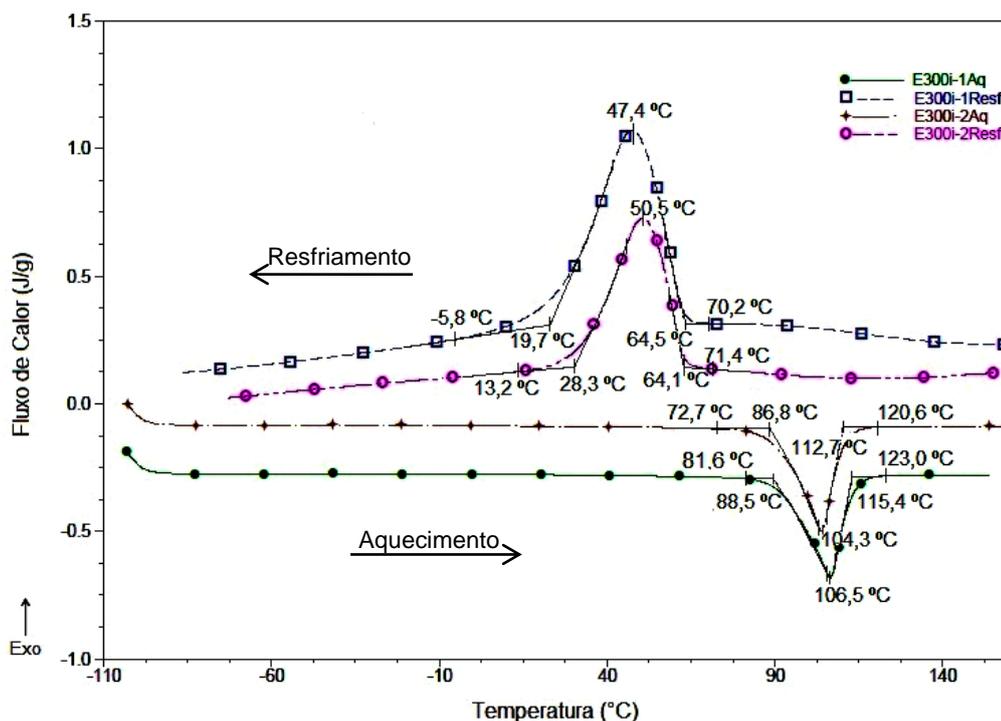
Tratamento Térmico (°C)	Ciclos	Aquecimento (°C)				
		$A_s$	$A_o$	$A_p$	$A_{of}$	$A_f$
300	1°	81,6	88,5	106,5	115,4	123,0
	2°	72,7	86,8	104,3	112,7	120,6
350	1°	80,6	90,6	107,0	116,1	122,2
	2°	73,9	87,7	104,1	113,2	120,0
400	1°	81,9	90,2	105,4	112,1	118,8
	2°	69,6	89,3	101,6	107,5	114,1
450	1°	79,4	89,9	109,7	118,7	126,2
	2°	73,9	88,5	105,1	114,0	121,5
470	1°	79,4	89,9	108,8	117,6	124,2
	2°	79,7	87,2	104,0	112,8	118,8
500	1°	74,1	89,1	110,8	121,5	132,7
	2°	75,7	87,6	105,6	116,6	126,5
550	1°	74,5	89,7	109,9	121,0	135,4
	2°	74,8	87,0	104,3	115,2	124,4

**Tabela 13** – Temperaturas de TMR durante resfriamento da liga TiNi recozida.

Tratamento Térmico (°C)	Ciclos	Resfriamento (°C)				
		M <sub>s</sub>	M <sub>o</sub>	M <sub>p</sub>	M <sub>of</sub>	M <sub>f</sub>
300	1°	70,2	64,5	47,4	19,7	-5,8
	2°	71,4	64,1	50,5	28,3	13,2
350	1°	73,9	66,5	54,8	34,3	20,7
	2°	73,9	68,0	54,4	36,3	21,6
400	1°	83,4	70,4	61,9	48,3	36,7
	2°	83,1	65,0	53,9	31,1	14,5
450	1°	75,1	71,1	57,8	40,7	26,3
	2°	72,9	64,7	48,3	22,2	7,9
470	1°	73,6	68,4	52,8	27,6	11,7
	2°	74,8	69,8	57,7	40,2	32,9
500	1°	86,8	71,1	58,2	38,9	22,2
	2°	86,8	70,2	55,7	36,3	22,8
550	1°	78,8	73,3	59,7	41,6	29,9
	2°	87,7	71,2	57,9	37,8	23,7

No presente trabalho maior atenção é dada aos resultados obtidos durante o primeiro ciclo de análise térmica, visto que o segundo ciclo térmico não apresentou similaridade nas áreas entre as temperaturas críticas A<sub>s</sub>-A<sub>f</sub> e M<sub>s</sub>-M<sub>f</sub>, impossibilitando uma análise comparativa, bem como dificultando a identificação das fases envolvidas.

A Fig. 63 mostra a curva obtida por DSC da liga TiNi recozida a 300 °C. Observa-se, no primeiro ciclo, que no aquecimento a transformação para a fase de alta temperatura B2 ocorre no intervalo de temperaturas críticas A<sub>s</sub>-A<sub>f</sub> de 81,6 °C a 123,0 °C, respectivamente, por meio de um efeito endotérmico. O processo se desenvolve de modo intensivo a partir de 88,5 °C (A<sub>o</sub>), apresentando uma temperatura no pico, onde o fluxo de calor é máximo, de 106,5 °C (A<sub>p</sub>). O processo finaliza de modo intensivo na temperatura de 115,4 °C (A<sub>of</sub>). No resfriamento a transformação B2→B19' ocorre entre as temperaturas críticas M<sub>s</sub> de 70,2 °C e M<sub>f</sub> de -5,8 °C, com temperaturas *on-set* de 64,5 °C e *off-set* de 19,7 °C. A transformação martensítica B19' se forma com a emissão de calor e assim, tem-se um processo exotérmico entre as temperaturas críticas M<sub>s</sub>-M<sub>f</sub> com um pico, quando o fluxo de calor é máximo, na temperatura de 47,4 °C.



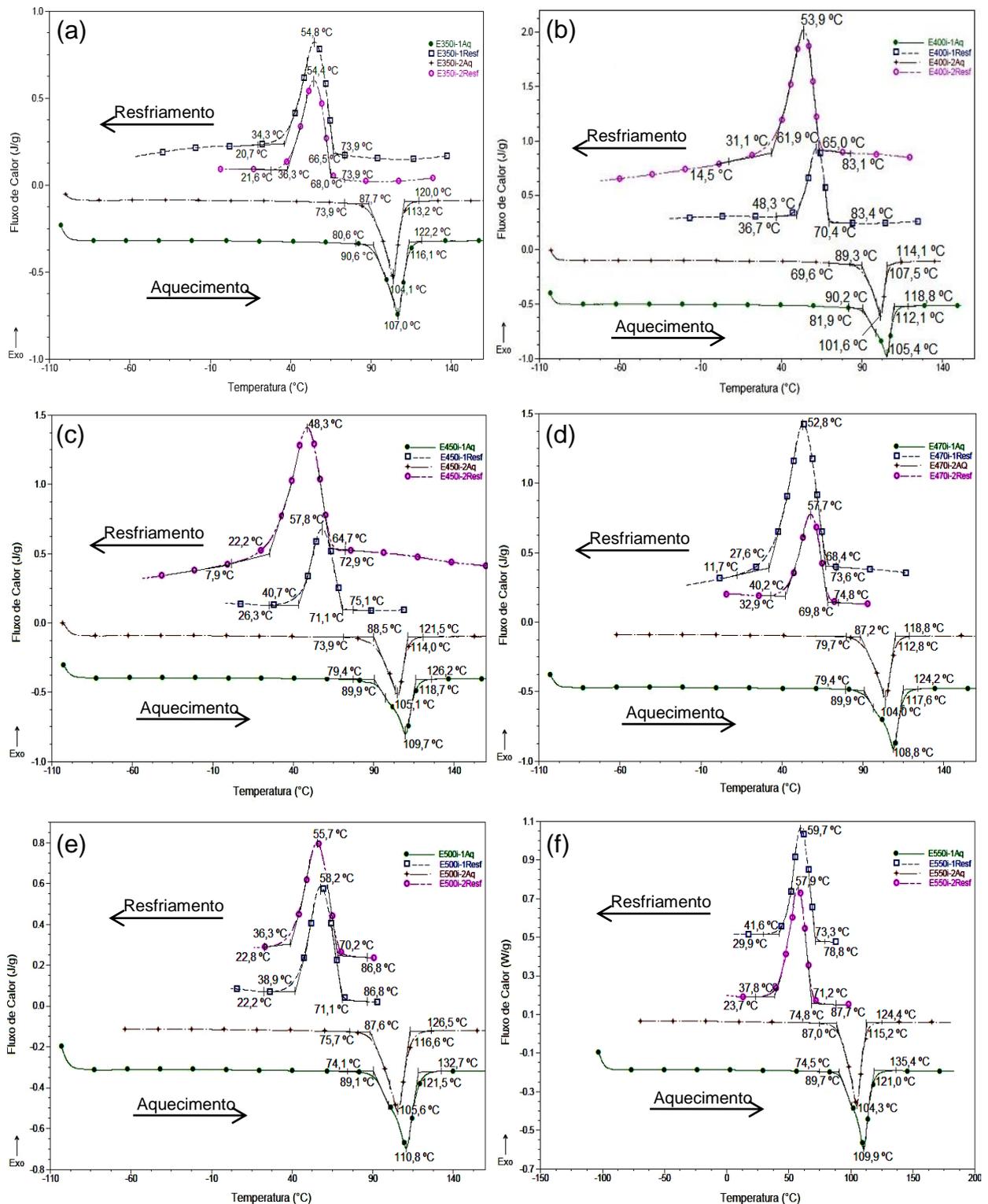
**Figura 63** – Análise térmica por DSC durante o aquecimento e resfriamento no primeiro e segundo ciclo da liga TiNi recozida a 300 °C.

Destaca-se, neste primeiro ciclo térmico, que a liga é predominantemente martensítica a temperatura ambiente, sendo mais facilmente deformada por ser maleável. Este resultado está em conformidade com a estrutura identificada por difração de raios X que mostrou a predominância da fase martensítica B19' na liga termicamente tratada, no entanto a difração de raios X ainda identificou picos de elevada intensidade referente à fase intermediária R, sendo assim, verifica-se que as curvas no resfriamento não são simétricas o que podem indicar as duas transformações ocorridas juntas, ou seja, B2→R e R→B19'.

As curvas de DSC da liga TiNi recozidas de 350 a 550 °C (Fig. 64) apresentam características comuns com as curvas de DSC da liga TiNi recozida a 300 °C (Fig. 63), ou seja, durante aquecimento ( $A_s$ - $A_f$ ) e resfriamento ( $M_s$ - $M_f$ ) ocorrem um processo endotérmico e exotérmico, respectivamente.

Destacam-se também nestas curvas as temperaturas críticas  $A_o$ , no aquecimento, e  $M_o$ , no resfriamento, onde o processo se desenvolve de modo intensivo, bem como a temperatura no pico  $A_p$  e  $M_p$ , onde o fluxo de calor é máximo

e ainda as temperaturas críticas  $A_{of}$  e  $M_{of}$ , no aquecimento e no resfriamento, respectivamente, onde processo se finaliza de modo intensivo.



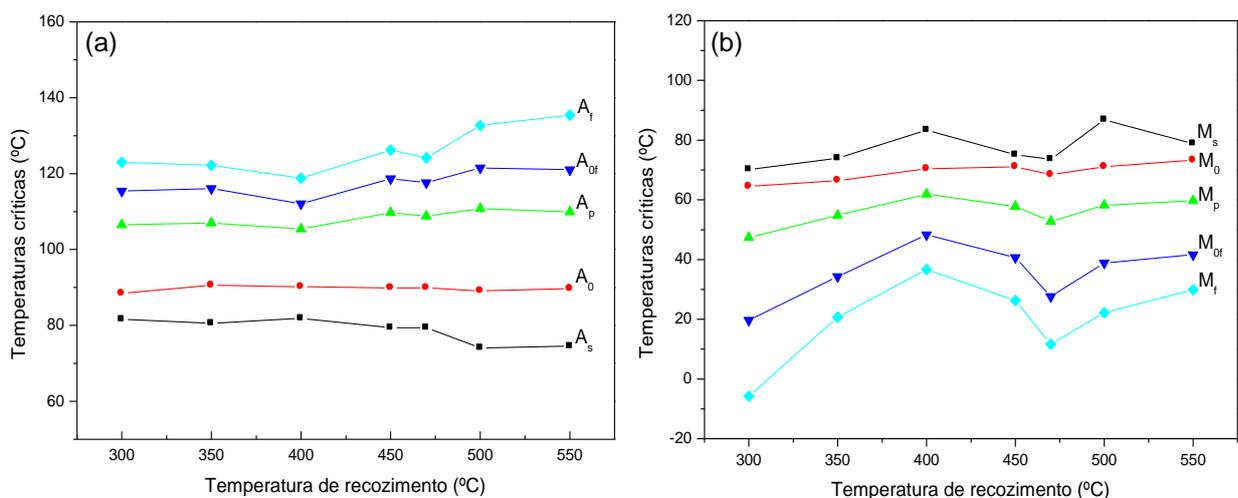
**Figura 64** – Análise térmica por DSC durante o aquecimento e resfriamento no primeiro e segundo ciclo da liga TiNi recozida a 350 °C (a), 400 °C (b), 450 °C (c), 470 °C (d), 500 °C (e) e 550 °C (f).

Observa-se na Fig. 64(c), referente ao primeiro ciclo na curva DSC no aquecimento da liga TiNi recozida a 450 °C, uma ligeira inflexão que corresponde à fase intermediária R, que devido ao recozimento não se destacou com uma curva de elevada intensidade. A fase R é mais sensível a análise térmica quando a variação se refere à composição. Entretanto, destaca-se uma curva bem definida correspondente a transformação de fase B2→B19'. Nota-se ainda que a pequena inflexão que pode indicar as duas transformações ocorridas juntas, B19'→R e R→B2, também foi identificada na curva DSC da liga recozida a 470 e 500 °C Fig. 64(d, e).

Durante o resfriamento ocorre a TMR e verifica-se que as curvas não são simétricas, como no recozimento a 350 °C, Fig. 64(a), evidenciando que as duas transformações podem ter ocorridas juntas, B2→R e R→B19'.

A Fig. 65(a) mostra que a temperatura crítica  $A_s$ , no primeiro ciclo, tem um pequeno aumento no recozimento a 400 °C e 470 °C de 81,9 °C e 79,4 °C, respectivamente, porém diminui no recozimento a 500 °C. No entanto, no recozimento a 550 °C a temperatura crítica  $A_s$  tem um ligeiro aumento de 74,5 °C. Destaca-se ainda a invariância da temperatura crítica  $A_s$  de 79,4 °C, que apresentou o mesmo valor no recozimento a 450 e 470 °C.

A temperatura crítica  $A_f$  quando a fase B2 se formou completamente tende a diminuir até 400 °C, como mostra a Fig. 65(a), entretanto, em maiores temperaturas de recozimento tende a aumentar, chegando a 135,4 °C no recozimento a 550 °C.



**Figura 65** – Temperaturas críticas de transformação no aquecimento (a) e no resfriamento (b) obtidas por DSC em função das temperaturas de recozimento da liga TiNi no primeiro ciclo térmico.

A temperatura crítica  $A_o$  em que a liga se desenvolve de modo intensivo (*on-set*) mostra poucas variações, como se pode observar na Fig. 65(a). Apesar de maiores variações serem observadas nas temperaturas críticas  $A_{of}$ , comparada com o início da transformação, destaca-se a tendência ao aumento desta temperatura crítica se comportando de modo similar a temperatura crítica  $A_f$ . Nota-se ainda que no recozimento a 550 °C a temperatura crítica  $A_{of}$  apresenta uma ligeira redução, enquanto que a temperatura crítica  $A_f$  aumenta.

Verifica-se também que a temperatura crítica no pico,  $A_p$ , onde o fluxo de calor é máximo, possui um comportamento análogo ao observado na temperatura crítica  $A_{of}$ , onde a maior temperatura crítica, 110,8 °C, foi encontrada para a liga recozida a 500 °C.

Sendo assim, pode-se destacar que a liga TiNi recozida em distintas temperaturas não apresentou muitas variações durante o aquecimento na transformação  $B19' \rightarrow B2$ , exceto nas temperaturas críticas  $A_s$  e  $A_f$  que tiveram um comportamento inverso no recozimento de 400 a 500 °C.

Durante as TMR as temperaturas críticas também apresentam uma tendência ao aumento, conforme a Fig. 65(b), entretanto observa-se um comportamento contrário na temperatura crítica  $M_s$  no recozimento a 550 °C, que teve uma redução de 8 °C em relação ao recozimento a 500 °C.

Observa-se ainda na Fig. 65, comparando as temperaturas críticas  $A_s$ - $A_f$  e  $M_s$ - $M_f$ , que a temperatura crítica  $M_f$  teve um aumento considerado de 16 °C no recozimento a 400 °C, em relação ao tratamento térmico a 350 °C, enquanto que a temperatura crítica  $A_f$  teve uma ligeira redução. No recozimento a 450 °C as temperaturas críticas  $A_f$  e  $M_f$  se comportam de maneira inversa, ou seja, enquanto a temperatura crítica  $A_f$  aumenta,  $M_f$  diminui.

A temperatura crítica  $M_o$  em que a liga se desenvolve de modo intensivo (*on-set*), ocorre com poucas variações, como observado na temperatura crítica  $A_o$ , conforme a Fig. 65(a).

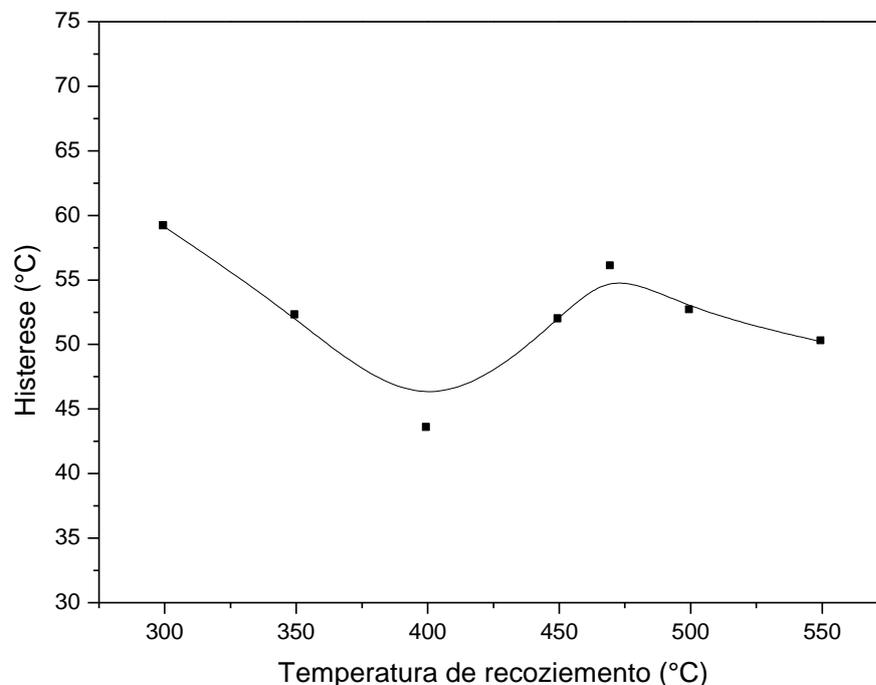
Destaca-se, além disso, que as temperaturas críticas de pico  $A_p$ - $M_p$  no recozimento de 300 e 350 °C tiveram um aumento, porém no recozimento a 400 °C se comportaram de maneira diferente, a temperatura no pico  $M_p$  continua a aumentar, no entanto, a temperatura crítica  $A_p$  teve uma ligeira redução voltando a aumentar no recozimento a 450 °C, enquanto  $M_p$  diminuiu.

Portanto, apesar das variações apresentadas nas temperaturas críticas no intervalo  $M_s$ - $M_f$ , verifica-se a tendência ao aumento com a elevação das temperaturas de recozimento.

Os resultados obtidos por DSC mostram que a liga TiNi recozida em distintas temperaturas é sensível a análise térmica, durante aquecimento e resfriamento, nos dois ciclos térmicos apresentando curvas intensas relacionadas aos efeitos endotérmicos e exotérmicos, bem como temperaturas críticas de transformação direta e reversa que se alteram.

Os resultados de análise por DSC mostram também que durante aquecimento e resfriamento da liga TiNi recozida os intervalos de temperaturas críticas de transformação direta e reversa são bastante estreitos, onde as temperaturas de início da transformação  $A_s$  e  $M_s$ , bem como as temperaturas final de transformação  $A_f$  e  $M_f$  não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica ( $\Delta T$ ) das TMR (Reed-Hill, 1982; Matlakhova *et al.*, 1986).

Assim, através dos resultados de DSC pode-se destacar que durante o aquecimento e o resfriamento da liga, os intervalos críticos de TMR durante o primeiro ciclo ocorrem em torno de 41,4 a 60,9 °C para  $A_s$ - $A_f$  e de 46,7 a 64,6 °C para  $M_s$ - $M_f$ . A Fig. 66 apresenta o comportamento de histerese térmica nas distintas temperaturas de recozimento.



**Figura 66** – Histerese térmica em função das temperaturas de recozimento da liga TiNi no primeiro ciclo térmico.

Como medida da histerese térmica foi adotada a diferença entre as temperaturas críticas dos picos ( $\Delta T = A_p - M_p$ ) determinada entre, 43 a 60 °C (Fig. 66), estando em conformidade com a histerese para as TMR, bem como para a liga TiNi, de acordo com os trabalhos de Perkins (1975), Stoeckel e Waram (1991), Otsuka e Wayman (1998), Huang, (1998) e Akselsen (2010).

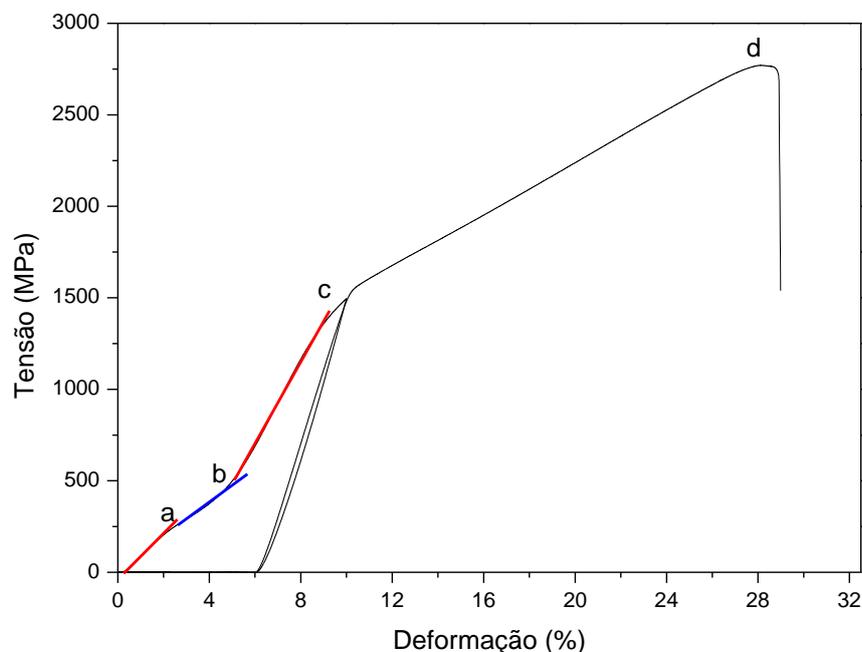
Verifica-se na Fig. 66 que a histerese diminui com o aumento da temperatura de recozimento até 400 °C, em seguida aumenta, até a temperatura de recozimento a 470 °C. Em maiores temperaturas de recozimento, 500 e 550 °C, a histerese volta a ter uma redução. Assim, pode-se afirmar que com o aumento da temperatura de recozimento a histerese térmica da liga TiNi, no presente trabalho, tende a diminuir. Maiores valores da histerese observam-se em ligas quando se esperam o desenvolvimento de duas TMR simultaneamente como B19' → R → B2.

#### 4.4. Influência do Tratamento Térmico e Deformação na Estrutura e Propriedades da Liga TiNi

##### 4.4.1. Comportamento Mecânico da Liga TiNi Recozida

O comportamento mecânico da liga TiNi, recozida em distintas temperaturas e resfriada ao ar, foi analisado através dos ensaios de deformação por compressão, com a velocidade de deformação de 0,2 mm/min, à temperatura ambiente, até atingir a fratura, com uma interrupção na deformação a 10%, com descarga e retorno.

A Fig. 67 mostra a curva tensão-deformação para a liga TiNi recozida a 300 °C que apresenta no início, ou seja, até o ponto *a*, uma deformação elástica seguido por um patamar de “pseudo-escoamento”, característico das ligas com TMR, que se inicia a aproximadamente 2,2% de deformação com uma tensão de 237 MPa e se desdobra até 5,7% de deformação a cerca de 617 MPa, ponto *b*. Para a determinação deste intervalo em que se inicia e termina o patamar de “pseudo-escoamento” foi traçado uma reta paralelamente à porção elástica da curva tensão-deformação, como se pode observar na Fig. 67, e verificou-se a tensão e a deformação entre os pontos *a*, em que se inicia o afastamento da linearidade da curva tensão-deformação, e o ponto *b*, em que novamente volta a se tornar linear.



**Figura 67** – Curva tensão-deformação da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada mostrando os pontos onde se inicia e termina o patamar de “pseudo-escoamento”.

A Tabela 14 apresenta os valores de tensão e de deformação no início e no final do patamar de “pseudo-escoamento” determinado para os outros tratamentos térmicos. Observa-se que a maior deformação, no início do patamar, ocorreu para a liga TiNi recozida a 300 °C que em seguida reduziu no recozimento a 350 °C. Verifica-se ainda que no recozimento a 450 e 470 °C a deformação no início de 1,4 % e no final de 5,3%, no patamar de “pseudo-escoamento”, apresentam os mesmos valores, demonstrando poucas alterações neste patamar com o aumento da temperatura de recozimento.

**Tabela 14** – Resultados de tensão e deformação no início e no fim do patamar de “pseudo-escoamento” da liga TiNi recozida.

Temperaturas de recozimento da liga TiNi (°C)	Início o patamar de “pseudo-escoamento”		Fim o patamar de “pseudo-escoamento”	
	$\varepsilon_i$ (%)	$\sigma_i$ (MPa)	$\varepsilon_f$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)
300	2,2	237	5,7	617
350	0,9	147	5,0	596
400	1,8	184	5,6	595
450	1,4	199	5,3	611
470	1,4	208	5,3	656
500	1,8	235	5,6	659
550	1,6	206	5,2	603

A Fig. 67 mostra também que após o patamar de “pseudo-escoamento” tem-se a região que sofreu deformação elástica a partir do patamar (do ponto *b* ao ponto *c*) associada a uma grande deformação até 10% com uma tensão de 1487 MPa. Em seguida tem-se a descarga com a deformação acumulada em 5,8%.

Do ponto *c* ao ponto *d*, em maiores tensões aplicadas, a liga TiNi recozida a 300 °C sofreu deformação pseudo-plástica ao mesmo tempo em que o material endurecia e que alguma reorientação da martensita B19' maclada ainda estava ocorrendo com a deformação plástica, principalmente na estreita faixa de fratura, ponto *d*, com uma tensão máxima de 2756 MPa e uma deformação total em torno de 28,8% (Fig. 67), revelando a alta resistência mecânica da liga TiNi.

A Tabela 15 apresenta os valores de deformação acumulada após 10% e a tensão a 10%, bem como a deformação total quando o material se fratura e a tensão

máxima deste material nas distintas temperaturas de tratamento térmico de recozimento. Os resultados demonstram poucas variações na deformação total, mas bastante significativas demonstrando uma elevada resistência da liga até 29,4% de deformação no recozimento a 550 °C.

**Tabela 15** – Resultados das curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida.

Temperaturas de recozimento da liga TiNi (°C)	Deformação Acumulada após 10% (%)	Tensão a 10% (MPa)	Deformação Total (%)	Tensão Máxima (MPa)
300	5,8	1487	28,8	2756
350	6,0	1538	28,1	2764
400	6,1	1439	28,4	2648
450	5,8	1484	27,9	2640
470	6,3	1516	27,8	2679
500	6,0	1477	28,2	2717
550	6,2	1470	29,4	2733

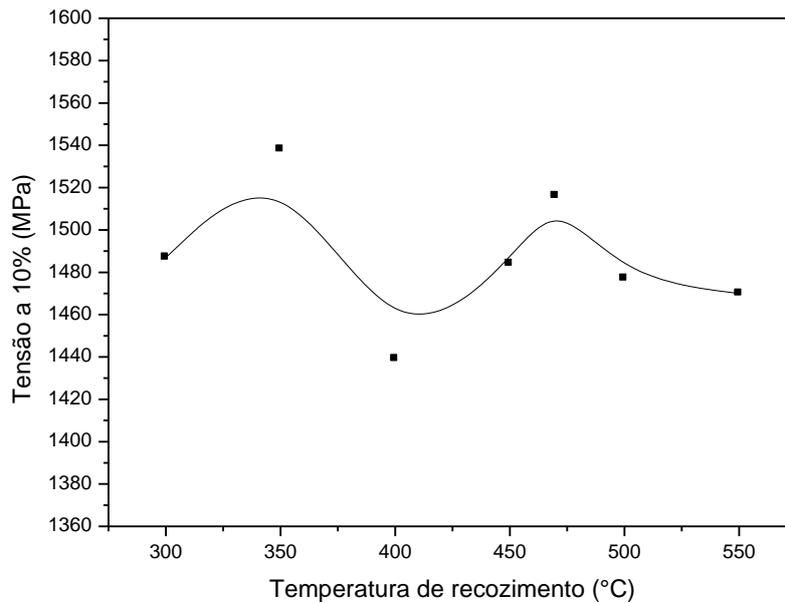
No tratamento térmico a 350 °C a tensão a 10% de 1538 MPa, bem como a deformação acumulada de 6,0% mostraram-se mais elevados do que no recozimento a 300 °C, como se pode observar na Tabela 15, entretanto a deformação total foi menor, cerca de 28,1% com uma tensão máxima de 2764 MPa.

A liga TiNi tratada termicamente a 400 °C e deformada possui uma tensão a 10% de 1439 MPa com apenas 0,1% de acréscimo no valor de deformação acumulada, em comparação com o recozimento a 350 °C. Entretanto, a tensão a 10% teve uma redução significativa, em comparação com a liga recozida a 350 °C. Verifica-se também que a tensão a 10% e a deformação acumulada apresentam-se maiores na liga TiNi recozida a 470 °C do que no recozimento a 450 °C, ou seja, a tensão a 10% é de 1516 MPa, com uma deformação acumulada de 6,3%. A deformação total desta liga, quando ocorre a fratura do material, é de 27,8% com uma tensão máxima de 2679 MPa.

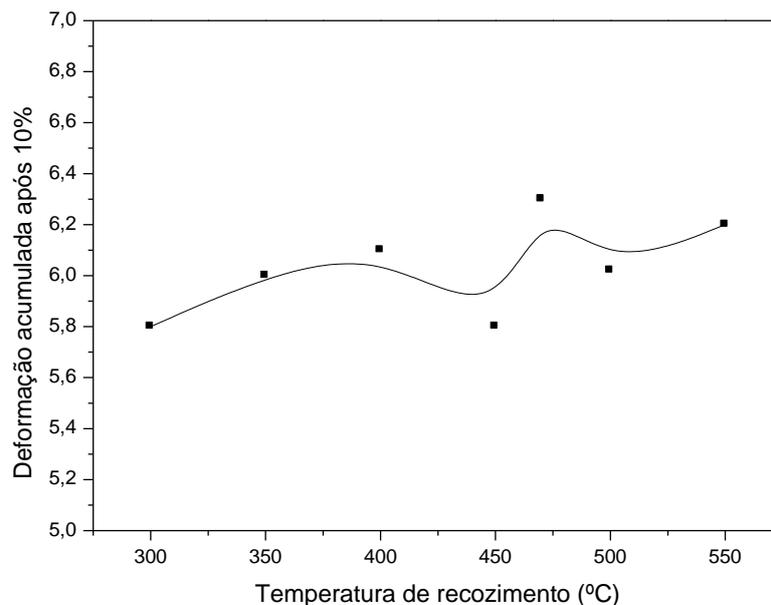
A Fig. 68 apresenta a tendência do comportamento da tensão a 10% nas distintas temperaturas de recozimento e destacam-se os maiores valores de tensão no recozimento a 350 e 470 °C. Destaca-se ainda que a menor tensão a 10%,

comparada com os outros tratamentos térmicos, foi encontrada para a liga recozida a 400 °C com uma tensão de 1439 MPa.

No recozimento a 450 °C ocorre uma elevação da tensão a 10% de 1484 MPa, no entanto a deformação acumulada após 10% teve uma redução, apresentando uma deformação de 5,8%, a mesma identificada pela liga no recozimento a 300 °C, conforme a Fig. 69.



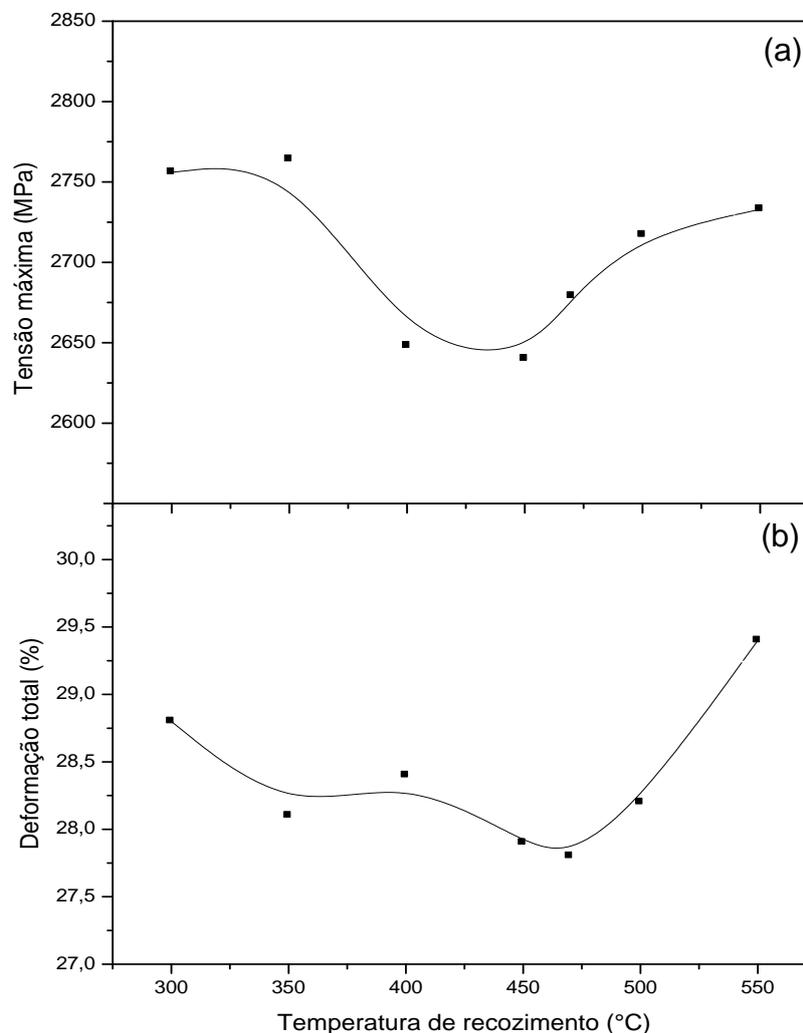
**Figura 68** – Curva de tensão a 10% da liga TiNi em função da temperatura de recozimento.



**Figura 69** – Curva de deformação acumulada da liga TiNi, após 10% de deformação total, em função da temperatura de recozimento.

Observa-se também na Fig. 68 que após o recozimento a 550 °C a tensão a 10% diminui para 1470 MPa, entretanto a deformação acumulada aumenta em cerca de 6,2%, em comparação com a liga TiNi recozida a 500 °C (Fig. 69).

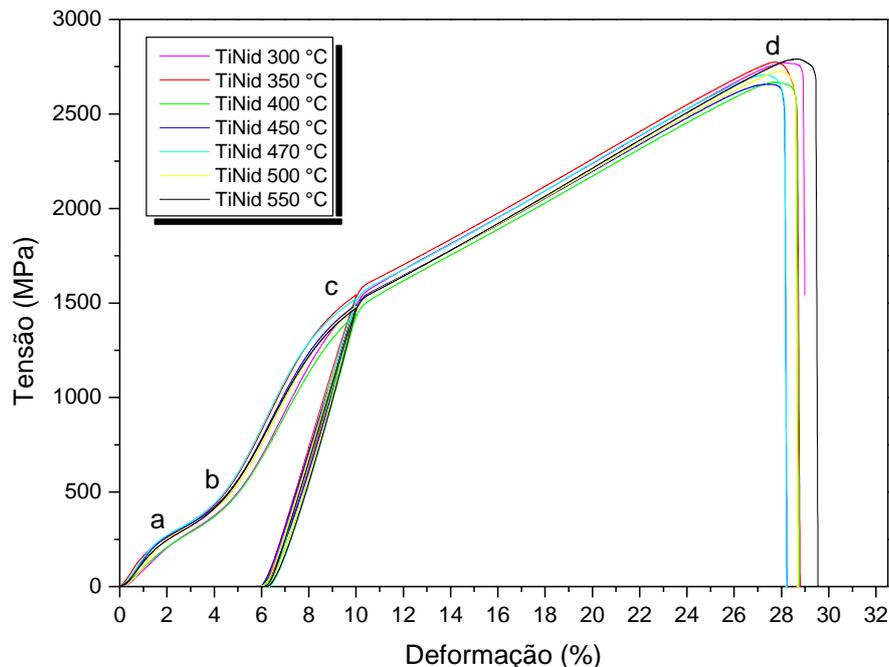
A Fig. 70(a, b) demonstra o comportamento da tensão máxima e da deformação total quando comparadas nas diversas temperaturas de recozimento. Verifica-se que com o aumento da tensão máxima, durante o ensaio mecânico, após o recozimento de 300 e 350 °C a deformação total diminui, entretanto com o aumento de 50 °C da temperatura de tratamento térmico, a tensão máxima teve uma redução significativa, mas a deformação aumentou, comparando com a deformação total no recozimento a 350 °C.



**Figura 70** – Curva de tensão máxima (a) e deformação total (b) da liga TiNi em função da temperatura de recozimento.

Destaca-se ainda que após o recozimento a 470 °C esta liga apresenta o menor valor de deformação total e à medida que a tensão máxima aumenta, durante o ensaio mecânico, a partir do recozimento a 470 °C, a deformação total também aumenta, apresentando um comportamento contrário ao observado no recozimento em menores temperaturas. Desta forma, no recozimento a 500 °C a liga TiNi deformada apresenta uma tensão máxima superior em 38 MPa (2717 MPa) em relação a liga TiNi recozida a 470 °C, com uma deformação máxima, quando o material se fratura em 28,2% de deformação.

A Fig. 71 mostra as curvas tensão-deformação sobrepostas para todas as amostras tratadas termicamente e deformadas sob as mesmas condições. Observe-se a semelhança no comportamento mecânico do material, bem como as pequenas variações na tensão e na deformação.



**Figura 71** – Curvas tensão-deformação da liga TiNi recozida em distintas temperaturas.

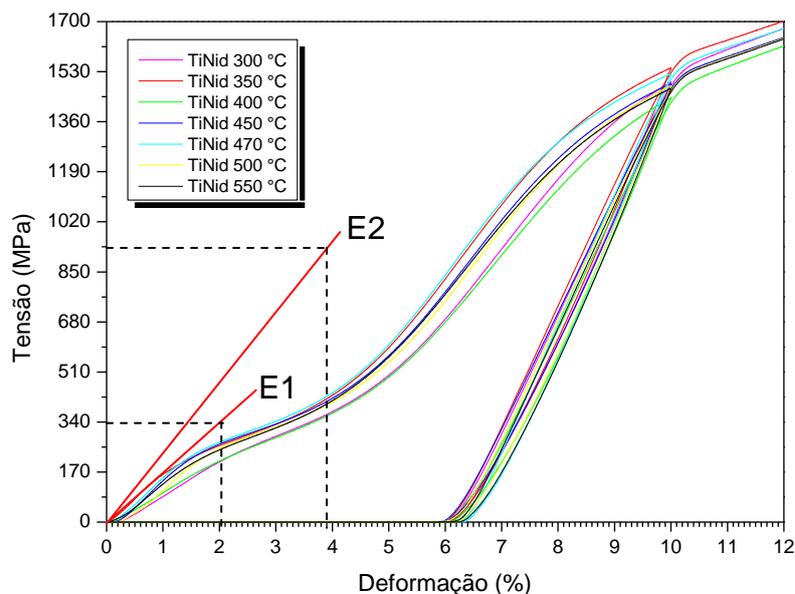
Sendo assim, todas as amostras tratadas termicamente em distintas temperaturas apresentam na curva tensão-deformação, Fig. 71, regiões de grande importância na avaliação do comportamento mecânico do material em estudo. Neste sentido, destaca-se uma região inicial relacionada à deformação elástica até o ponto a, logo em seguida tem-se uma região que apresenta o início do patamar de

“pseudo escoamento” que varia de 0,9 a 2,2% com uma tensão entre 147-237 MPa e se estende de 5,0 a 5,7% de deformação a cerca de 595-659 MPa, conforme a Tabela 14. Do ponto *b* ao ponto *c* tem-se a região que sofre a deformação elástica até 10% de deformação (ponto *c*) com a tensão variando de 1439 a 1538 MPa. Com a posterior descarga o material acumulou uma deformação que varia entre 5,8-6,3%. À medida que aumenta a tensão o material se deforma ainda mais até a sua ruptura, chegando a uma deformação total que varia de 27,8 a 29,4% com uma tensão máxima de 2640-2764 MPa (ponto *d*), como se pode observar na Tabela 15.

Nota-se ainda na Fig. 71 que a maior deformação foi apresentada pela liga TiNi recozida a 550 °C e a menor deformação foi na liga TiNi recozida a 450 e 470 °C.

As curva tensão-deformação da liga TiNi recozida e deformada através do ensaio de compressão, no presente trabalho, Fig. 71, apresentou similaridade com a curva proposta nos trabalhos de Perkins (1975), Melton e Mercier (1981), Matlakhova (1988), Filip e Mazanec (1995), Huang (1998), Huang e Lim (2003), Huang *et al.* (2005), entre outros.

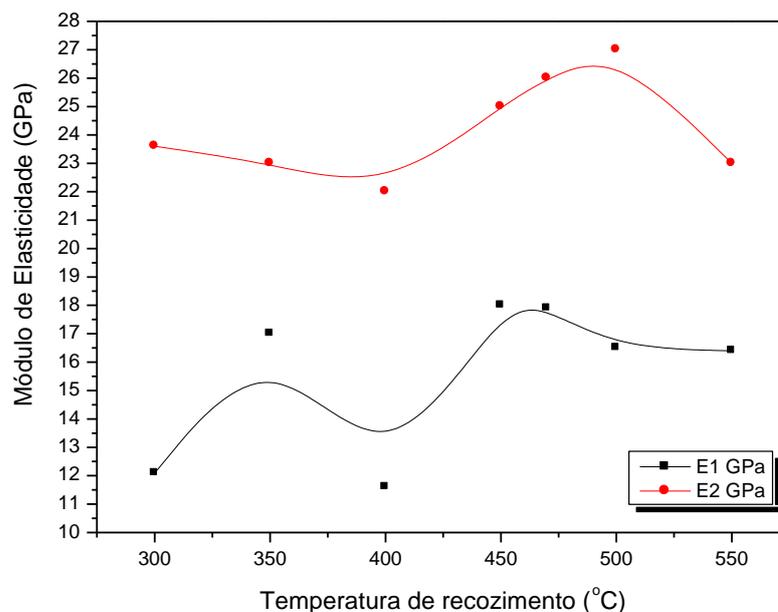
A Fig. 72 mostra em detalhe as curvas tensão-deformação sobrepostas da liga TiNi recozida em distintas temperaturas até a deformação em 10%, ampliando a extensão da deformação acumulada, bem como o início e o fim do patamar de “pseudo-escoamento”.



**Figura 72** – Detalhe da curva tensão-deformação da liga TiNi recozida e deformada em 10%.

Através do patamar de “pseudo-escoamento”, típico para todas as ligas com TMR, observado na curva tensão-deformação da liga TiNi recozida (Fig. 72), foi possível determinar o módulo de elasticidade (E) da estrutura que sofreu o início da deformação (E1) e daquela que se formou neste patamar, ou seja, o módulo de elasticidade na etapa elástica (E2). Assim, a única maneira precisa de medir o módulo E é no estágio inicial de descarregamento (Huang, 1998; Huang *et al.*, 2003). Para a determinação do módulo de elasticidade foi traçado uma reta paralelamente à porção elástica da curva tensão-deformação, como mostrado na Fig. 67, e em seguida deslocou a reta para o ponto zero na curva tensão-deformação, como se pode observar na Fig. 72, e determinou-se um ponto que fornece a razão entre tensão e deformação, obtendo, assim, o valor do módulo de elasticidade. Através deste procedimento encontrou-se os valores do módulo tanto para E1 quanto para E2 em todas as curvas tensão-deformação da liga TiNi recozidas e deformadas.

Neste sentido, a Fig. 73 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade encontrado para a liga TiNi recozida em distintas temperaturas. Observa-se que o módulo de elasticidade apresentou um decréscimo no tratamento térmico a 400 °C, variando em forma de “V”, estando de acordo com o trabalho de Huang (1998) que destaca que o módulo de elasticidade em um fio de TiNi policristalino varia em forma de “V”.



**Figura 73** – Comportamento dos módulos de elasticidade E1 e E2 para a liga TiNi recozida.

A redução do módulo de elasticidade da liga no recozimento a 400 °C indica uma maior deformação elástica. Segundo Lifshic *et al.* (1980) e Matlakhova (1988) nas ligas que sofrem TMR os módulos de elasticidade sofrem uma queda e passam por um mínimo, indicando, no caso de aquecimento, uma perda de rigidez elástica da malha martensítica.

Destaca ainda o aumento do módulo de elasticidade E1 após o recozimento a 350 e 450 °C demonstrando a maior rigidez na primeira deformação elástica do material. Na segunda etapa de deformação elástica, o material se torna mais rígido no recozimento a 500 °C com o aumento do módulo de elasticidade E2.

O módulo de elasticidade tende a diminuir no recozimento a 550 °C atingindo 16,4 GPa em E1 e 23 GPa em E2. Os módulos de elasticidade apresentado na Fig. 73 estão de acordo com o módulo encontrado por DesRoches *et al.* (2004) e Fugazza (2005) em seu trabalho correspondente a fase martensítica B19', ou seja, entre 21-41 GPa.

#### **4.4.2. Análise Estrutural por Difração de Raios X**

Neste item foi analisado as alterações estruturais da liga TiNi recozida após o ensaio mecânico de deformação por compressão comparando com os resultados de difração de raios X da liga tratada termicamente.

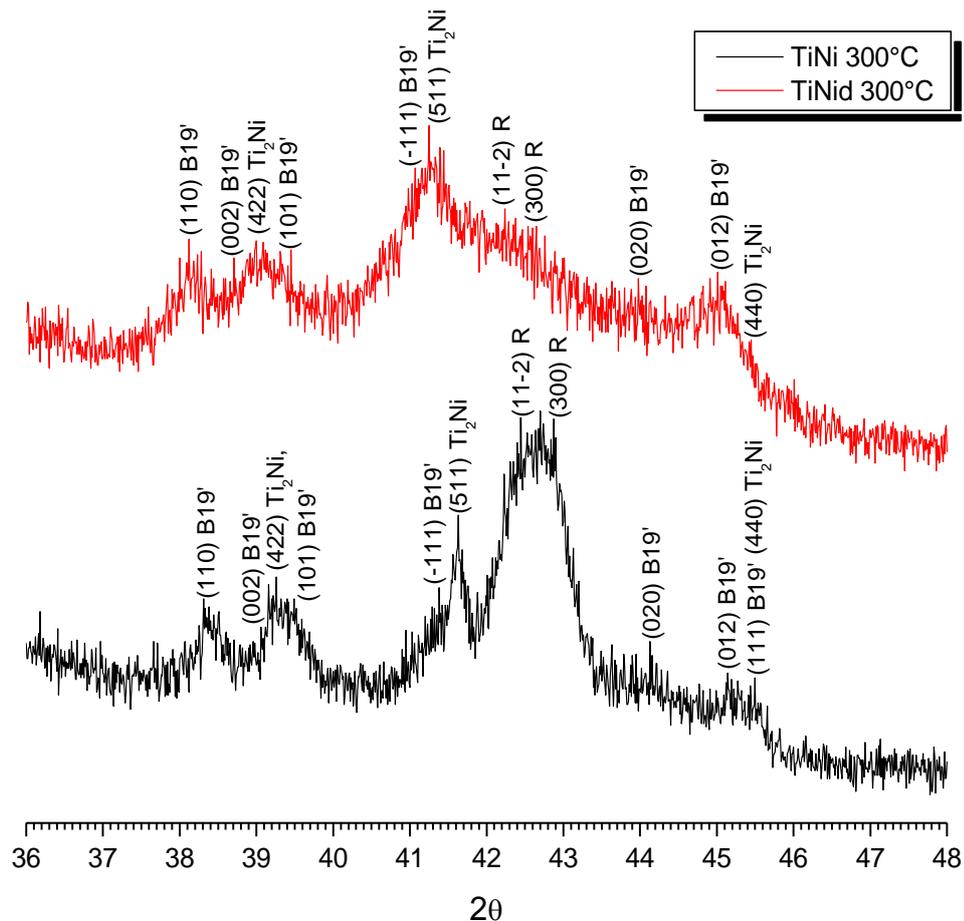
As identificações das fases da liga deformada em relação aos seus respectivos tratamentos térmicos estão apresentadas nos subitens subsequentes. A identificação das fases presentes, comparadas com as planilhas JCPDS 2006, encontram-se no Apêndice C.

##### **4.4.2.1. Liga TiNi Recozida a 300 °C e Deformada**

A Fig. 74 mostra os difratogramas da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada. Observa-se que apesar das modificações nas intensidades dos picos com a deformação, a identificação das fases predominantes com o tratamento térmico prevaleceu após a liga ter sido submetida à deformação por compressão. A fase

martensítica B19' com estrutura monoclinica foi identificada com os picos pertencentes aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$  e  $(012)_{B19'}$ .

Além destes picos, é provável a presença da fase intermediária R determinada com picos correspondente aos planos  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$ . Esta fase apareceu com maior intensidade na liga submetida ao tratamento térmico, mas após a deformação a intensidade desta fase foi menor.



**Figura 74** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada.

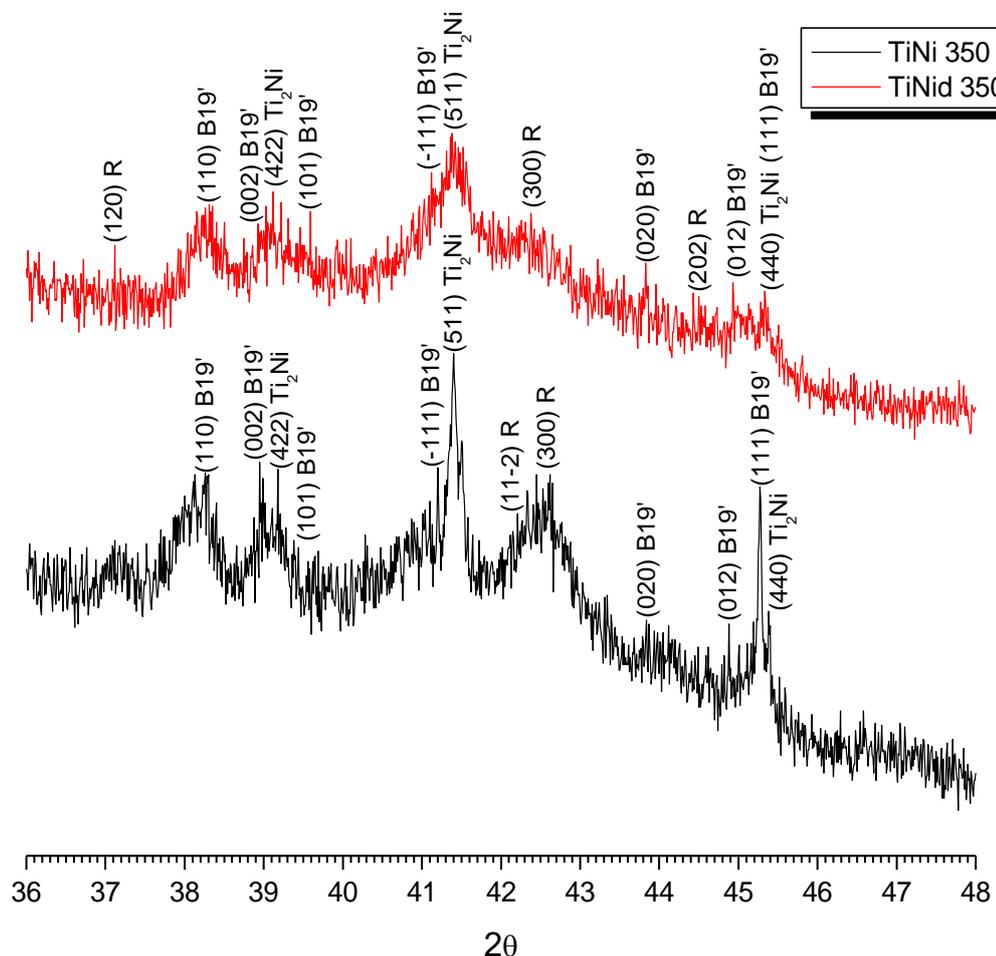
Observa-se ainda no difratograma da Fig. 74 a presença da fase estável  $Ti_2Ni$  identificada pelos picos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ . Esta fase apresentou ainda um pico de maior intensidade com o plano  $(511)_{Ti_2Ni}$ .

Assim, tem-se a presença predominante da fase martensítica B19', mais a fase estável  $Ti_2Ni$  e ainda traços da fase intermediária R na liga TiNi recozida a 300 °C e deformada.

#### 4.4.2.2. Liga TiNi Recozida a 350 °C e Deformada

Na estrutura da liga TiNi recozida a 350 °C e deformada, Fig. 75, observa-se a presença da fase martensítica B19' determinada através dos picos característicos correspondente aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$  e  $(111)_{B19'}$ . Estes picos foram os mesmos identificados na liga tratada termicamente, no entanto a sua intensidade foi alterada.

Foi identificada ainda a fase intermediária R com picos correspondentes aos planos  $(120)_R$ ,  $(300)_R$  e  $(202)_R$ . Como se pode observar no difratograma da Fig. 75 estes picos se mostraram menos intensos quando comparado com a liga tratada termicamente.



**Figura 75** – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 350 °C e deformada.

A fase estável  $Ti_2Ni$  apareceu novamente com um pico intenso na posição angular  $2\theta$  de  $41,5^\circ$  correspondente ao plano  $(511)_{Ti_2Ni}$ , o mesmo identificado para a

liga tratada termicamente (Fig. 75), que apresentou também a maior intensidade. Apareceram ainda dois picos de menor reflexo correspondente a fase estável  $Ti_2Ni$ , identificados como pertencentes aos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ .

Sendo assim, tem-se a presença majoritária da fase martensítica  $B19'$ , mais a fase estável  $Ti_2Ni$  e ainda traços da fase intermediária  $R$  na liga recozida a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada.

#### 4.4.2.3. Liga TiNi Recozida a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e Deformada

A estrutura da liga TiNi recozida a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada, Fig. 76, apresenta a fase martensítica  $B19'$ , com picos identificados como pertencentes aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$  e  $(111)_{B19'}$ .

Foram identificados ainda a fase intermediária  $R$  com os picos correspondentes aos planos  $(120)_R$ ,  $(11-2)_R$ ,  $(300)_R$  e  $(202)_R$ .

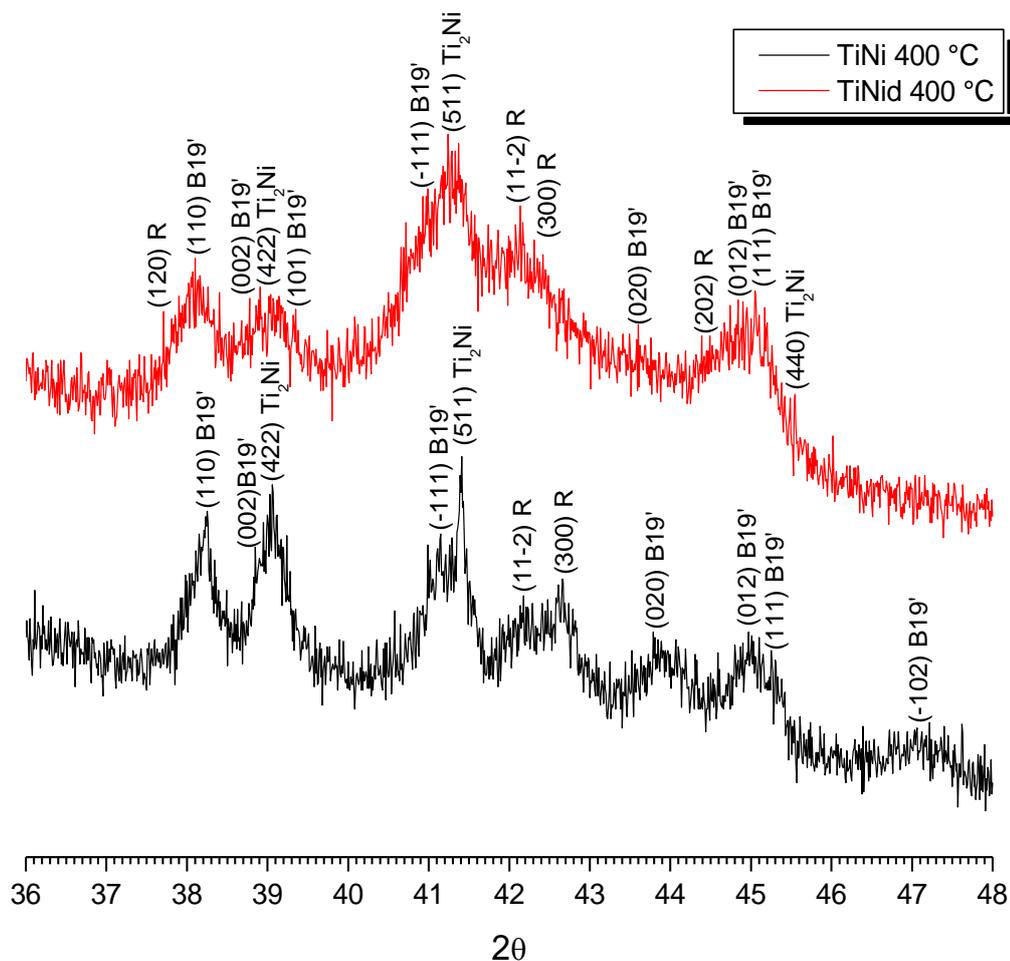


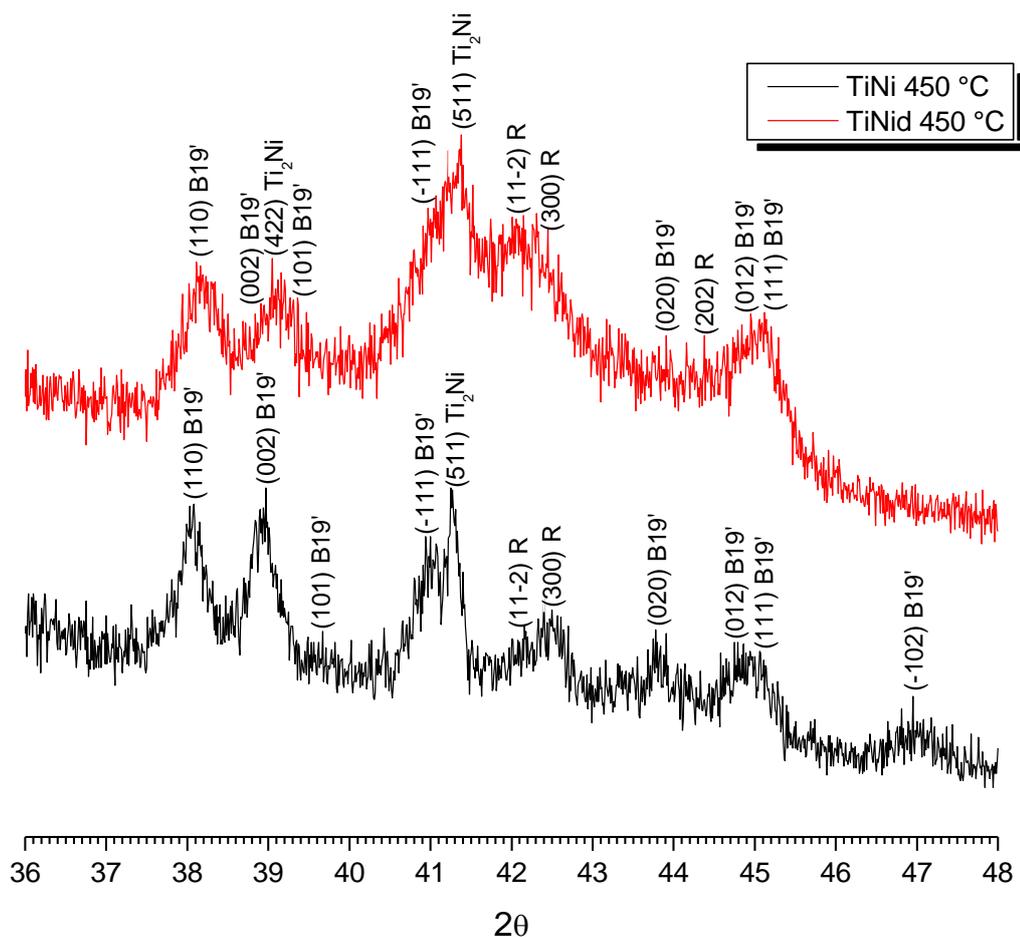
Figura 76 – Difração de raios X da liga TiNi recozida a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada.

Observa-se também um pico intenso referente à fase estável  $Ti_2Ni$  identificado como  $(511)_{Ti_2Ni}$  e dois picos de menor intensidade identificados como pertencentes aos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ . O primeiro pico, de menor intensidade, da fase  $Ti_2Ni$  apareceu com maior reflexo na liga tratada termicamente, no entanto o segundo pico não foi identificado na liga recozida, conforme a Fig. 76.

Portanto, a liga  $TiNi$  recozida a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada revelou a fase martensítica  $B19'$  como a principal, mais a fase R e a fase  $Ti_2Ni$ .

#### 4.4.2.4. Liga $TiNi$ Recozida a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e Deformada

A análise do difratograma da liga  $TiNi$  recozida a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada, Fig. 77, revelou a fase martensítica  $B19'$  determinada pelos picos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$  e  $(111)_{B19'}$ . Também apresentou picos referentes à fase intermediária R com aos planos  $(11-2)_R$ ,  $(300)_R$  e  $(202)_R$ .



**Figura 77** – Difração de raios X da liga  $TiNi$  recozida a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e deformada.

Observa-se ainda que muitos picos que apareceram após a deformação já foram identificados com o tratamento térmico de recozimento, como se pode observar nos difratogramas da Fig. 77. Entretanto se apresentaram mais intensos com a deformação. Na posição angular  $2\theta$  de  $41,5^\circ$  a fase estável  $Ti_2Ni$  foi identificada com maior intensidade com o pico  $(511)_{Ti_2Ni}$ . Ainda foi identificado o pico  $(422)_{Ti_2Ni}$ .

Assim, destaca-se para esta liga a predominância da fase martensítica  $B19'$ , bem como a fase estável  $Ti_2Ni$  e traços da fase R.

#### 4.4.2.5. Liga TiNi Recozida a $470^\circ C$ e Deformada

Os resultados de difração de raios X da liga TiNi recozida a  $470^\circ C$  e deformada estão apresentados na Fig. 78. Observa-se que após a deformação continua presente a fase martensítica  $B19'$  com picos identificados como  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ . Existem ainda reflexos correspondentes a fase estável  $Ti_2Ni$  com os planos  $(422)_{Ti_2Ni}$ ,  $(511)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ .

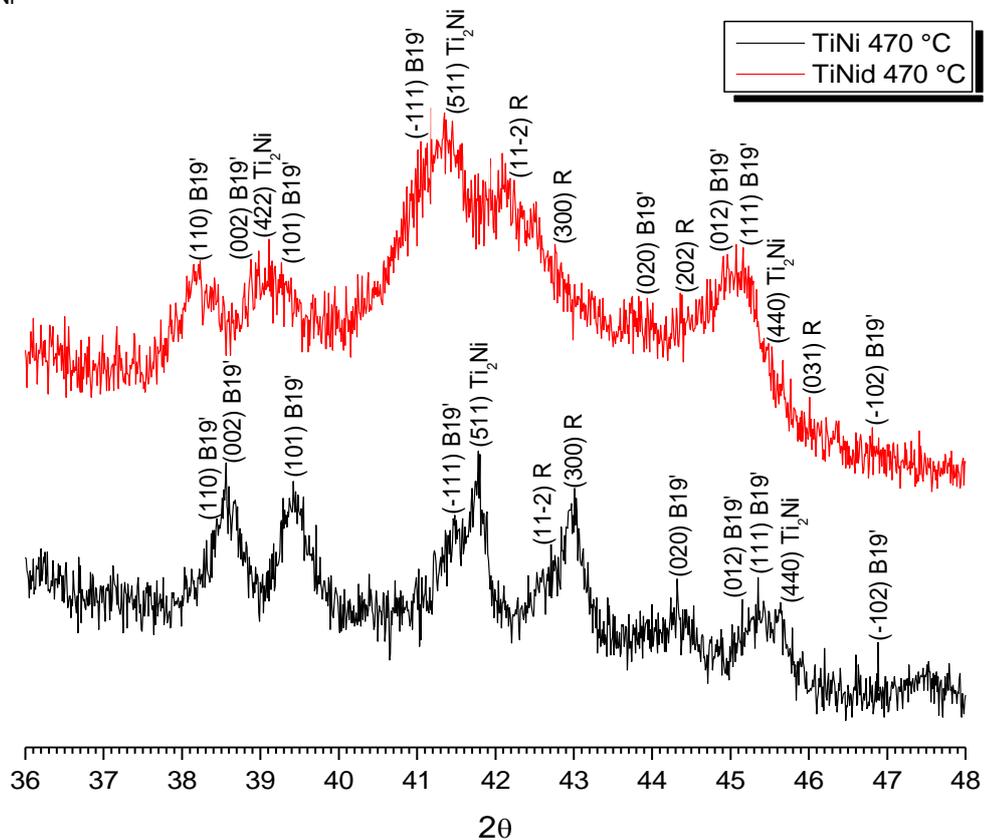


Figura 78 – Difração de raios X da liga TiNi recozida a  $470^\circ C$  e deformada.

Apareceram também reflexos da fase intermediária R com dois picos de maior intensidade  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$  e dois picos de baixa intensidade correspondentes aos planos  $(202)_R$  e  $(031)_R$ .

O resultado do difratograma para a liga recozida a 470 °C e deformada é muito próximo ao difratograma obtido para a liga TiNi tratadas termicamente a 450 °C.

Sendo assim, esta liga apresenta a fase martensítica B19' como predominante seguido da fase estável  $Ti_2Ni$  e traços da fase R.

#### 4.4.2.6. Liga TiNi Recozida a 500 °C e Deformada

A análise de difração de raios X da liga TiNi recozida a 500 °C e deformada (Fig. 79) também revelou a fase martensítica B19' com os picos identificados pelos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$ ,  $(111)_{B19'}$  e  $(-102)_{B19'}$ . A fase estável  $Ti_2Ni$  foi identificada pelos picos correspondentes aos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$ ,  $(511)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ .

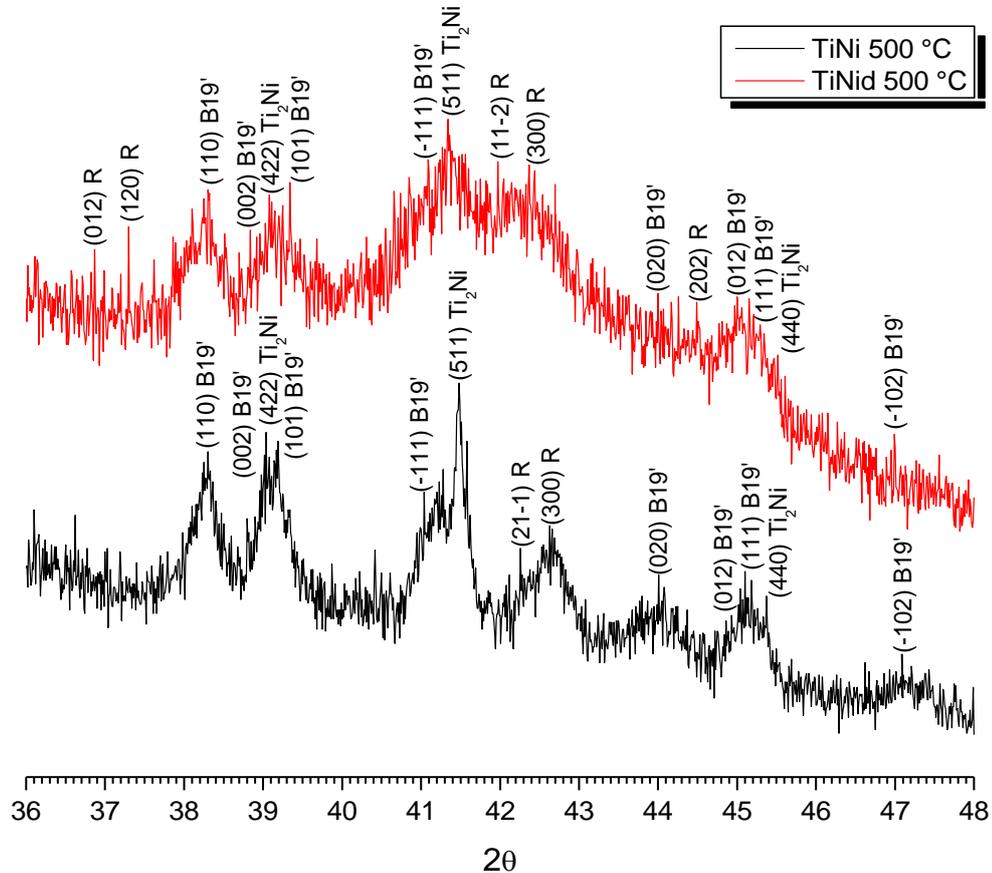


Figura 79 – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 500 °C e deformada.

Para a fase intermediária R foram identificados três picos de baixa intensidade correspondentes aos planos  $(012)_R$ ,  $(120)_R$  e  $(202)_R$  e dois picos de maior intensidade referentes aos planos  $(11-2)_R$ ,  $(300)_R$ .

Portanto, tem-se a fase martensítica B19' como predominante, mais a fase estável  $Ti_2Ni$  e traços da fase R na liga recozida a 500 °C e deformada.

#### 4.4.2.7. Liga TiNi Recozida a 550 °C e Deformada

A liga TiNi recozida a 550 °C também foi deformada e o difratograma está apresentado na Fig. 80. Observa-se, em comparação do difratograma da liga após o tratamento térmico com a mesma deformada, que a fase de alta temperatura B2, com um pico intenso  $(110)_{B2}$  na liga recozida, não foi identificada após a deformação, possivelmente sua estrutura cúbica sofreu uma transformação.

A fase martensítica apareceu e novamente se destacou sendo identificada pelos picos correspondentes aos planos  $(110)_{B19'}$ ,  $(002)_{B19'}$ ,  $(101)_{B19'}$ ,  $(-111)_{B19'}$ ,  $(020)_{B19'}$ ,  $(012)_{B19'}$  e  $(111)_{B19'}$ .

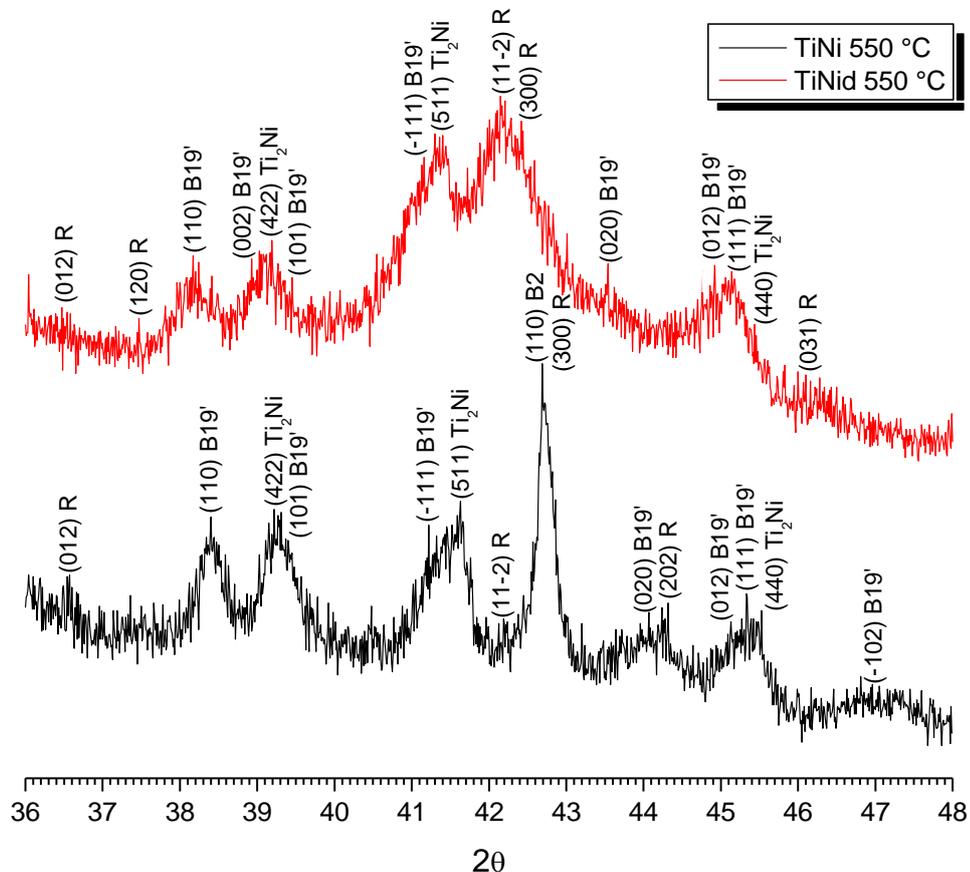


Figura 80 – Difração de raios X da liga TiNi recozida a 550 °C e deformada.

A fase intermediária R foi identificada com picos intensos nos planos  $(11-2)_R$  e  $(300)_R$ . Também foram encontrados três picos de baixa intensidade correspondente a fase R, como  $(012)_R$ ,  $(120)_R$  e  $(031)_R$ .

Há indicativo ainda da fase estável  $Ti_2Ni$  com elevada intensidade na posição angular  $2\theta$  igual a  $41,5^\circ$  no plano  $(511)_{Ti_2Ni}$ , bem como dois picos de menor intensidade referentes aos planos  $(422)_{Ti_2Ni}$  e  $(440)_{Ti_2Ni}$ . Esta fase estável aparece em todos os tratamentos térmicos realizados, bem como na observação em microscopia ótica na forma de partículas dispersas na matriz martensítica B19', e ainda identificada em todas as amostras deformadas.

Sendo assim, esta liga recozida a  $550^\circ C$  e deformada apresentou a fase martensítica B19', como predominante, bem como a fase estável  $Ti_2Ni$  e a fase R.

#### 4.4.2.8. Resumo e Discussão da Seção 4.4.2.

Os resultados de difração de raios X, apresentados neste item, revelaram a sensibilidade da liga TiNi ao ensaio de deformação, entretanto, observa-se a predominância dos picos identificados nas ligas tratadas termicamente que com a deformação tiveram alteração na sua intensidade, mas prevalecendo a fase martensítica B19'. A Tabela 16 apresenta as fases identificadas nos difratogramas da liga TiNi após o tratamento térmico e com a deformação. As fases entre parênteses indicam que foram encontradas nas análises de DRX, porém em menores quantidades, comparadas com as outras fases identificadas.

**Tabela 16** – Fases presentes na liga TiNi recozidas e deformadas por difração de raios X.

Tratamento Térmico (°C)	Fases presentes após tratamento térmico	Fases presentes com a deformação
300	B19' + R + $Ti_2Ni$	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)
350	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)
400	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)	B19' + R + ( $Ti_2Ni$ )
450	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)
470	B19' + $Ti_2Ni$ + R/(B2)	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)
500	B19' + $Ti_2Ni$ + (R/B2)	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)
550	B19' + $Ti_2Ni$ + B2 + (R)	B19' + $Ti_2Ni$ + (R)

Entre as amostras deformadas não ocorreram alterações bruscas de estrutura, tendo poucas variações nos planos, identificados como pertencentes à fase martensítica B19' e ainda traços da fase intermediária R e da fase estável Ti<sub>2</sub>Ni. Observa-se na tabela 16 que a fase R foi menos induzida com o tratamento térmico e com a deformação, isto está de acordo com os resultados de análise térmica da liga recozida que identificou que com o aumento da temperatura de recozimento as temperaturas críticas M<sub>s</sub>-M<sub>f</sub> revelam uma tendência ao aumento, indicando a redução da fase intermediária na liga. Como destaca Miyazaki e Otsuka (1986) a fase intermediária R aparece antes da transformação martensítica quando a temperatura de início da transformação martensítica M<sub>s</sub> é reduzida por alguns meios abaixo da temperatura de transformação de fase R, T<sub>R</sub>.

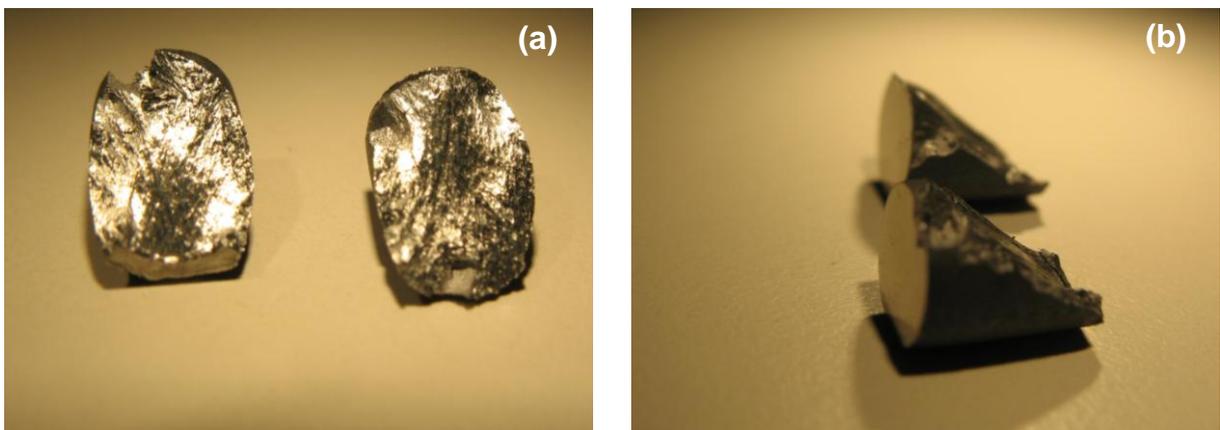
A liga recozida a 550 °C, que apresentou a estrutura B19'+B2+Ti<sub>2</sub>Ni, sendo deformada sofreu TMR induzida sob tensão do tipo B2→B19'/R, com reorientação das fases martensítica B19' e de transição R. As transformações na estrutura, ocorridas no patamar de “pseudo-escoamento”, são correlacionadas com o acúmulo de deformação do EMF.

Na liga de TiNi recozida em distintas temperaturas, predominantemente martensítica, a deformação se desenvolve por maclagem (Nishida *et al.*, 1988; Novikov, 1994; Otsuka e Ren, 2005). À medida que a carga vai sendo imposta ao material tem-se à deformação elástica até que começa a ocorrer alguma TMR, reorientação da estrutura e acúmulo de deformação correlacionada ao EMF até 10% de deformação. O módulo de elasticidade encontrado durante a deformação elástica E2 é maior do que o módulo E1.

Com a descarga ocorre o alívio de tensões acompanhado pela transformação em sentido oposto, pois o estado sob tensão não é estável termodinamicamente, fazendo com que a martensita fique reorientada e o material tende a voltar ao estado inicial, no entanto a deformação não é recuperada plenamente e ainda permanece na liga TiNi recozida alguma deformação acumulada. Com o aumento da tensão cada vez maior o material se deforma proporcionalmente até que começa aparecer às primeiras trincas que se propagam até a ruptura completa do material, que se deformou plasticamente.

#### 4.4.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

No presente trabalho a superfície de fratura da liga TiNi recozida e deformada por compressão foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Todas as amostras de TiNi se fraturaram com as mesmas características ao longo de sua seção transversal dividindo sua superfície em duas partes assimétricas, com deslizamento ao longo de um plano inclinado em torno de  $45^\circ$ . Observa-se na Fig. 81(a) a amostra de TiNi recozida a  $300^\circ\text{C}$  e fraturada vista da parte superior e a Fig. 81(b) exibe a amostra fraturada macroscopicamente por escorregamento em  $45^\circ$ .



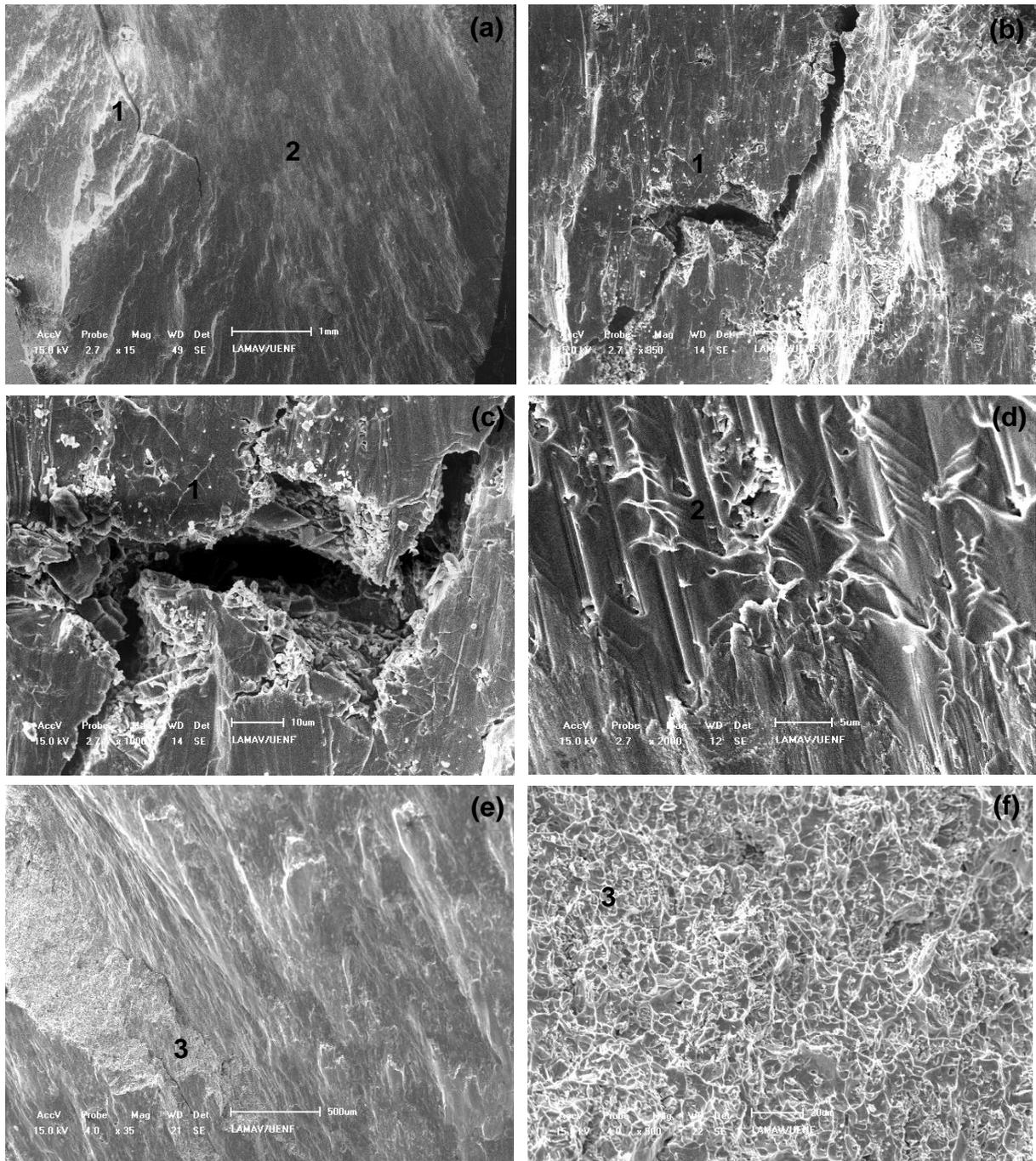
**Figura 81** – Amostra de TiNi tratada termicamente a  $300^\circ\text{C}$  e deformada até a fratura. (a) As duas partes da amostra fraturada observadas na parte superior. (b) As duas partes da amostra observadas na lateral exibindo um plano inclinado de  $45^\circ$ .

A Fig. 82 mostra a superfície de fratura da liga TiNi recozida a  $300^\circ\text{C}$  caracterizada por um aspecto de fratura do tipo dúctil-frágil. Observa-se que a fratura ocorreu com a propagação de trincas, Fig. 82(a, b), ao mesmo tempo em que a sua superfície apresenta microcavidades fibrosas com forma esférica ou alongada, conforme a Fig. 82(f).

Na análise por MEV observam-se ainda linhas de deformação orientadas em planos de deslizamento de aproximadamente  $45^\circ$ , em relação à direção da carga aplicada Fig. 82(a, b). As linhas orientadas provavelmente são provenientes das TMR ocorridas até 10% de deformação.

A liga deformada participa de um processo complexo que envolve as TMR e deformação elástica e plástica, sob tensão. A fratura pode ser avaliada como dúctil-

frágil. O plano de fratura frágil exibe o chamado “*river patterns*” (modelo riacho) (Fig. 82(d) e a fratura dúctil é apresentada na Fig. 82(e, f).

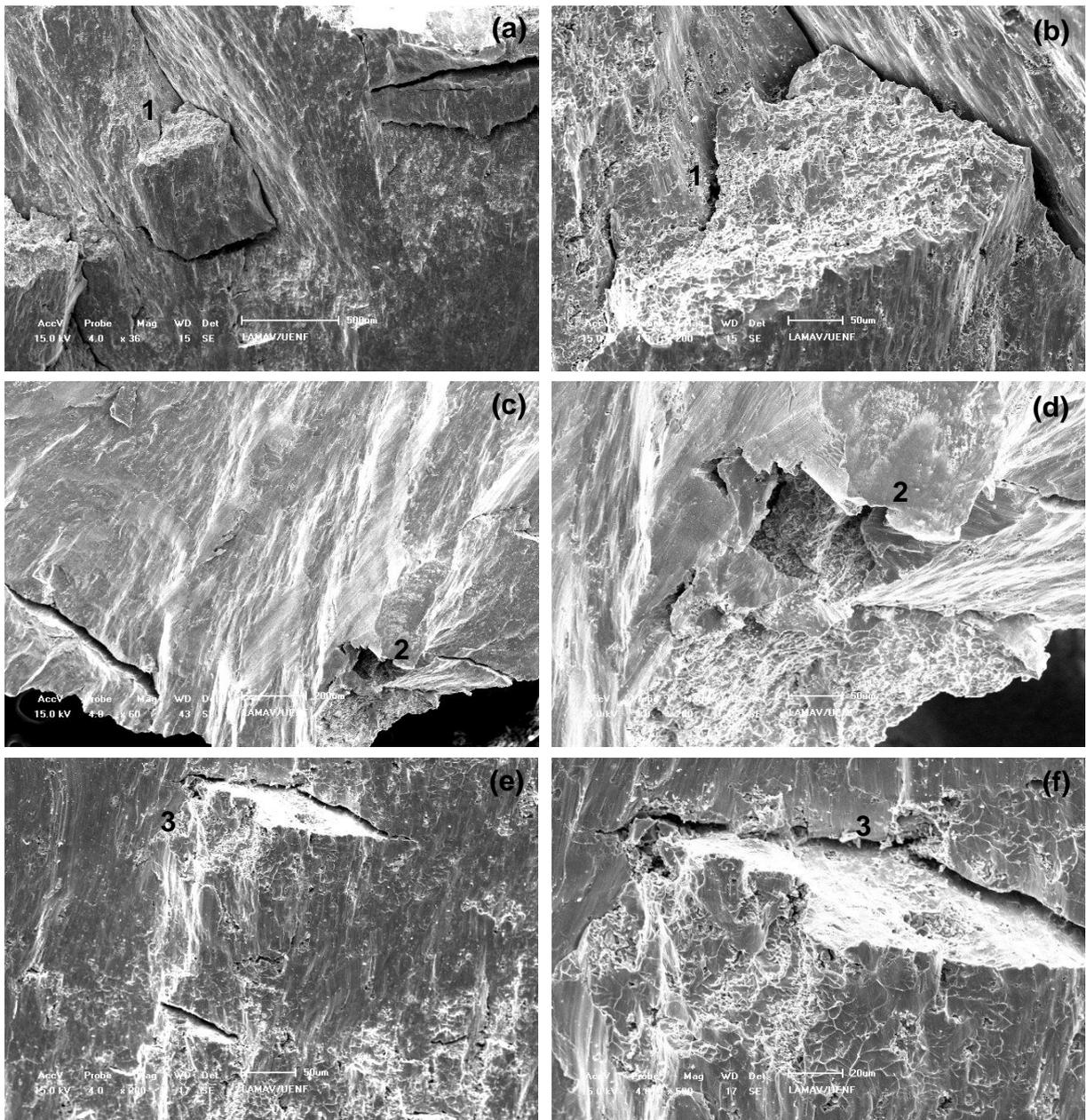


**Figura 82** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 300 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 15x (a), 350x (b), 1000x (c), 2000x (d), 35x (e) e 500x (f).

Na liga tratada termicamente a 350 °C e deformada (Fig. 83) observam-se também as linhas de deformação provocadas por tensões cisalhantes no plano de

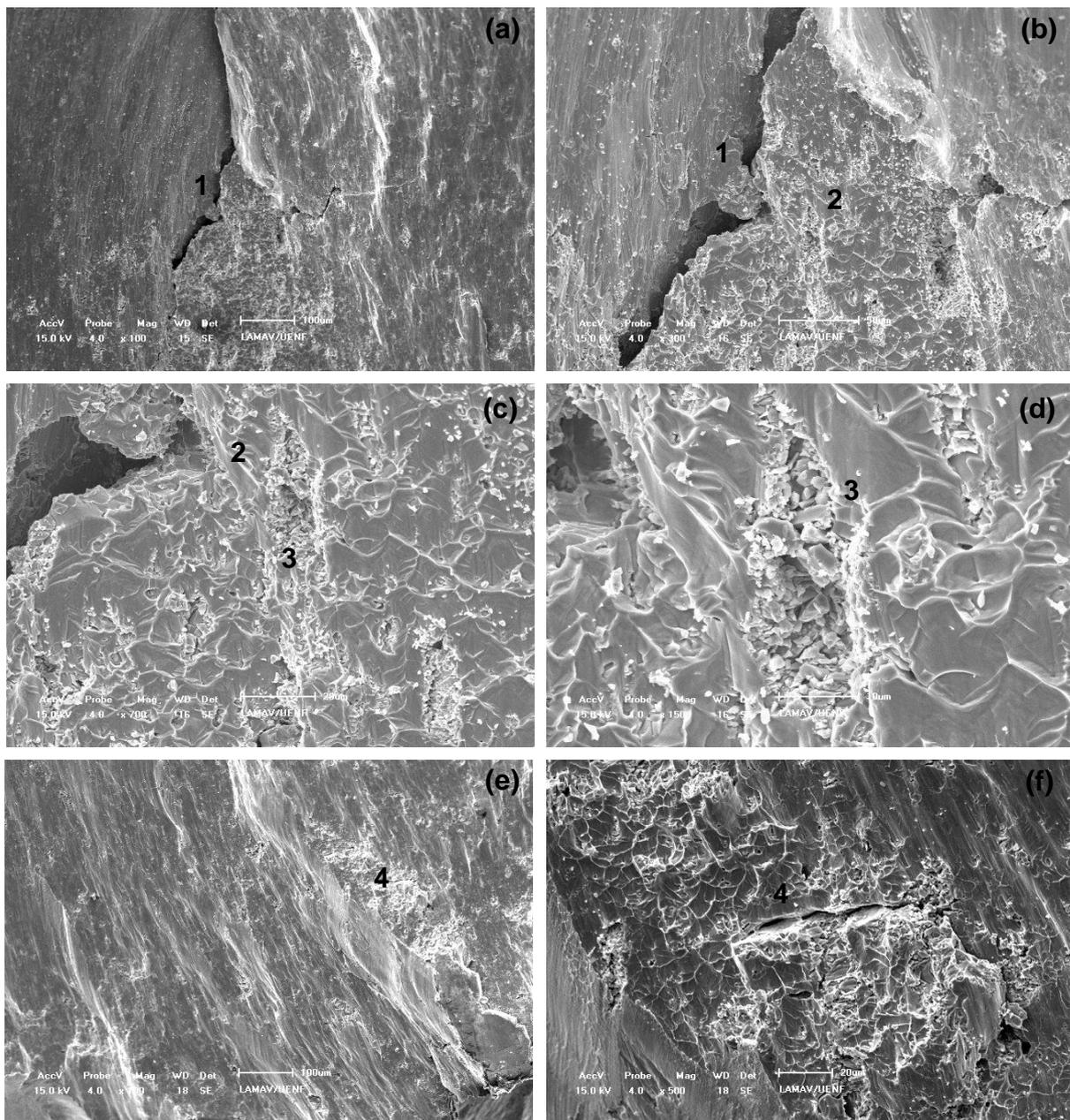
movimentação de discordâncias. Pode-se observar ainda que a amostra apresentou diversas microtrincas.

A Fig. 83(b) apresenta no aumento de 200x a morfologia destacada na Fig. 83(a), observa-se que a região apresenta microcavidades e superfície fibrosa, característicos da fratura dúctil. O mesmo aspecto é observado na Fig. 83(d, f). A Fig. 83(c) foi obtida da ponta da amostra fraturada e mostra o aspecto de fratura dúctil-frágil com linhas de deformação em um único sentido na região mais lisa e uma região fibrosa periférica.



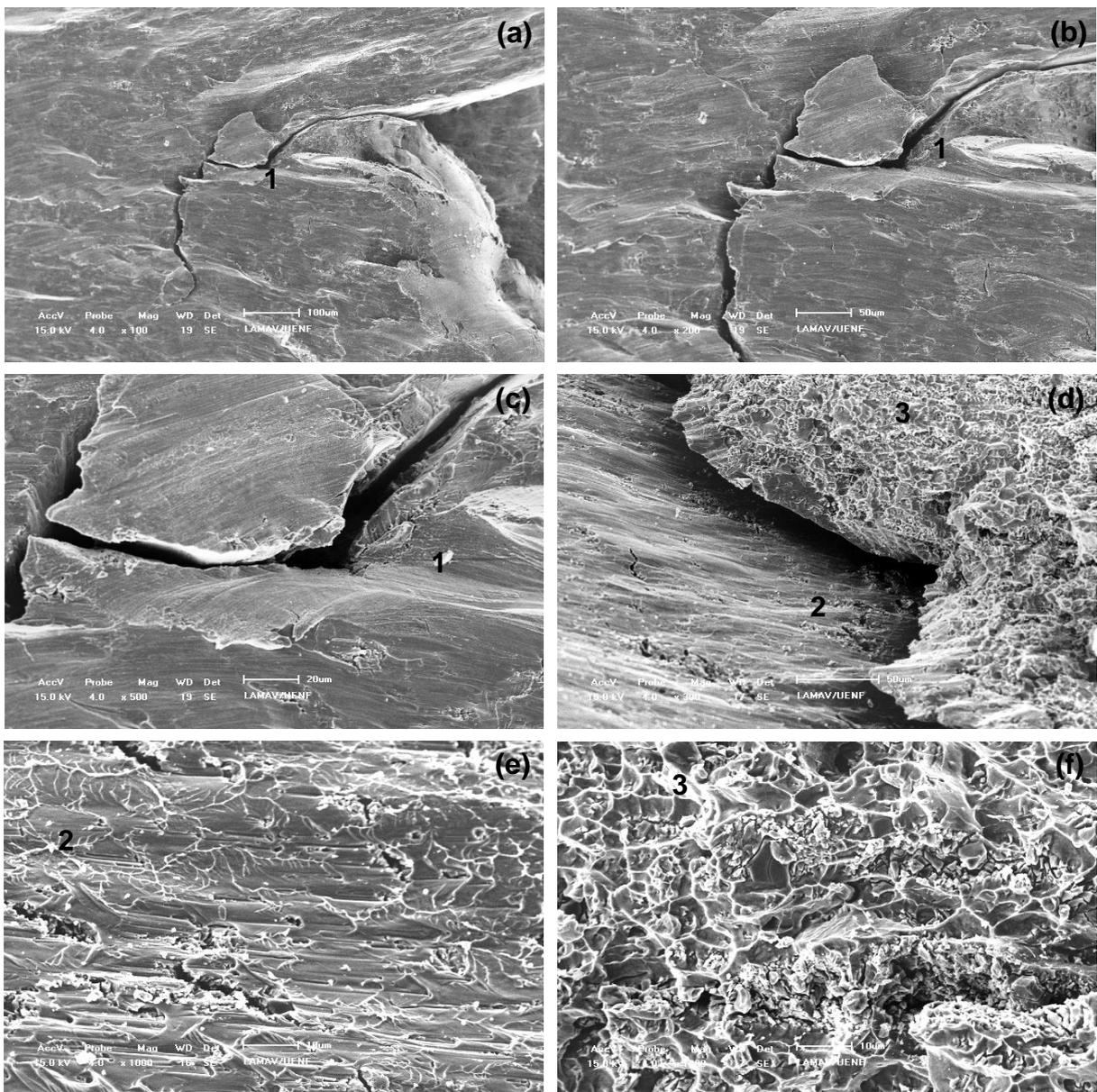
**Figura 83** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 350 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 36x (a), 200x (b), 60x (c), 200x (d, e) e 500x (f).

A Fig. 84 mostra a morfologia da superfície de fratura da liga TiNi recozida a 400 °C, observa-se que a fratura ocorreu com a propagação de trincas, Fig. 84(a), e ainda aparecem linhas de deformação, Fig. 84(c, e), com aspecto de fratura frágil ao mesmo tempo em que a sua superfície apresenta microcavidades em forma esférica, Fig. 84(d, f), típica para fratura dúctil. Ainda destaca-se na Fig. 84(d) partículas que parecem estar se desfragmentando da superfície de fratura, estas partículas também foram observadas por microscopia ótica da liga recozida e identificadas como inclusões dispersas da fase estável  $Ti_2Ni$ .



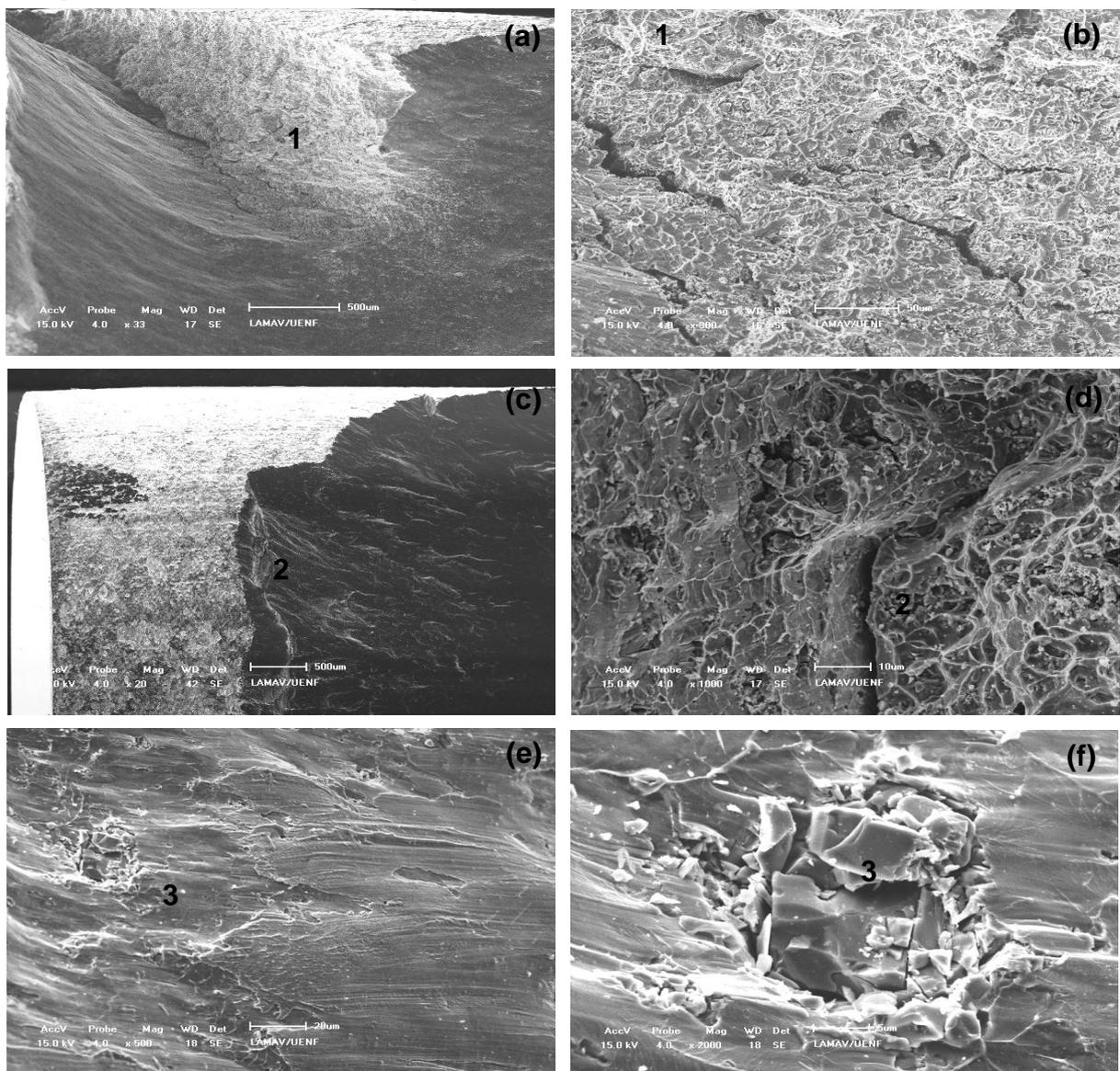
**Figura 84** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 400 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 100x (a), 300x (b), 700x (c), 1500x (d), 100x (e) e 500x (f).

A liga TiNi recozida a 450 °C e deformada até a fratura apresentou linhas de deformação Fig. 85(a, b, c). A fratura do material ocorre por clivagem ao longo de planos cristalográficos específicos, conforme a Fig. 85(c) em que o material parece deslocar do corpo da amostra fraturada apresentando uma profundidade com as linhas irregulares das trincas. A Fig. 85(e, f) apresenta em maiores aumentos a morfologia observada na Fig. 85(d), que revela linhas de deslizamento, ao mesmo tempo em que o material parece estar se desfragmentando, Fig. 85(e), típica para fratura frágil, e ainda as microcavidades com regiões fibrosas, características de fratura dúctil, Fig. 85(f).



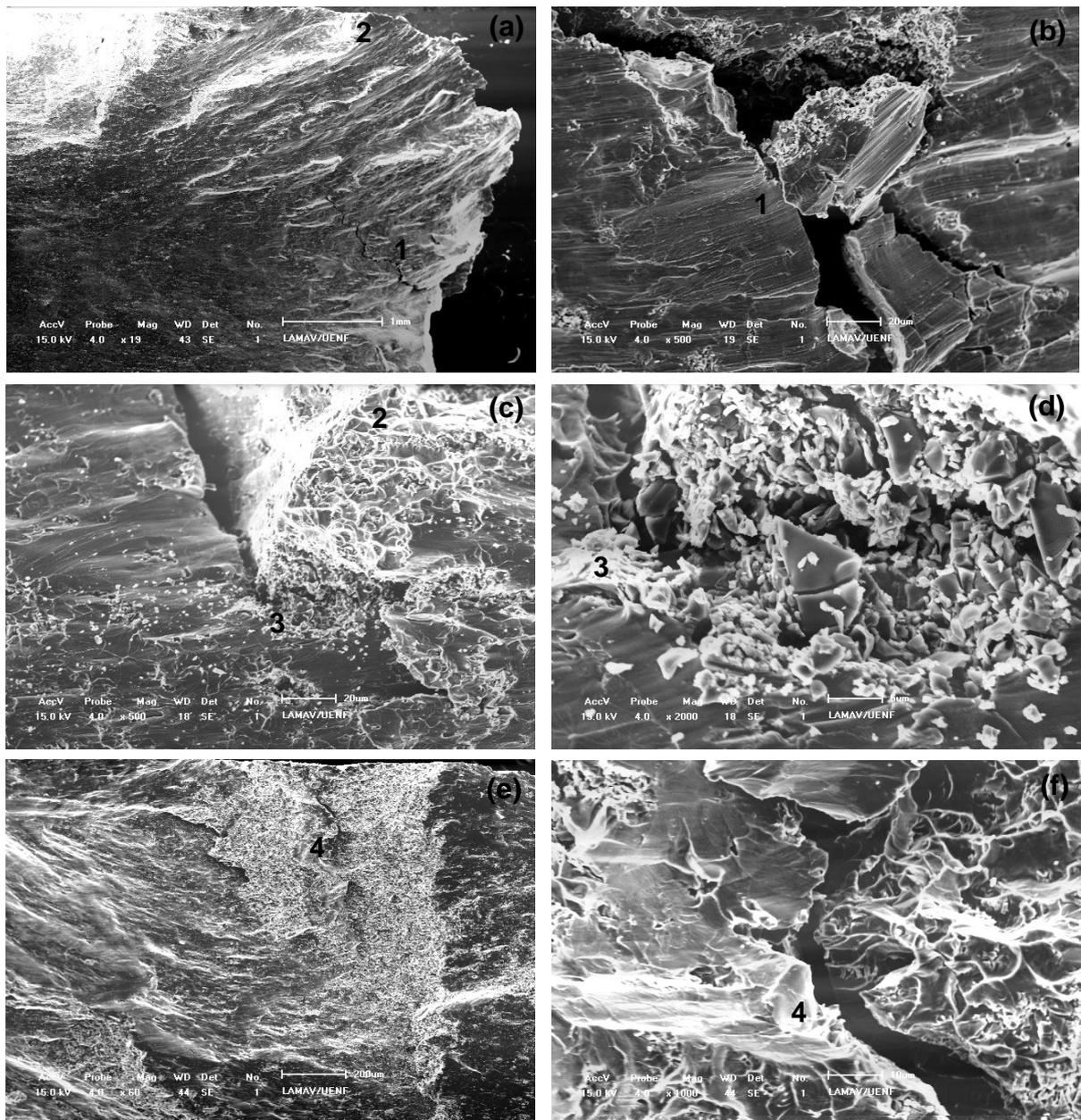
**Figura 85** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 450 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 100x (a), 200x (b), 500x (c), 300x (d) e 1000x (e, f).

A análise por MEV da liga TiNi recozida a 470 °C e submetida ao ensaio de deformação até atingir a fratura está apresentada na Fig. 86. Observa-se as linhas de deslizamento direcionadas, Fig. 86(a), bem como uma região com microcavidades e grande número de trincas na área fibrosa, Fig. 86(b). Este mesmo aspecto, característico da fratura dúctil, é destacado na morfologia da Fig. 86(d). As linhas de deformação podem ser novamente notadas na Fig. 86(e) e no aumento de 2000x, Fig. 86(f), apresentam partículas que parecem se desfragmentar da superfície da amostra. Estas partículas apresentam familiaridade com as inclusões dispersas de Ti<sub>2</sub>Ni, observadas por Microscopia Ótica e MEV na superfície da liga TiNi recozidas e metalograficamente preparadas.



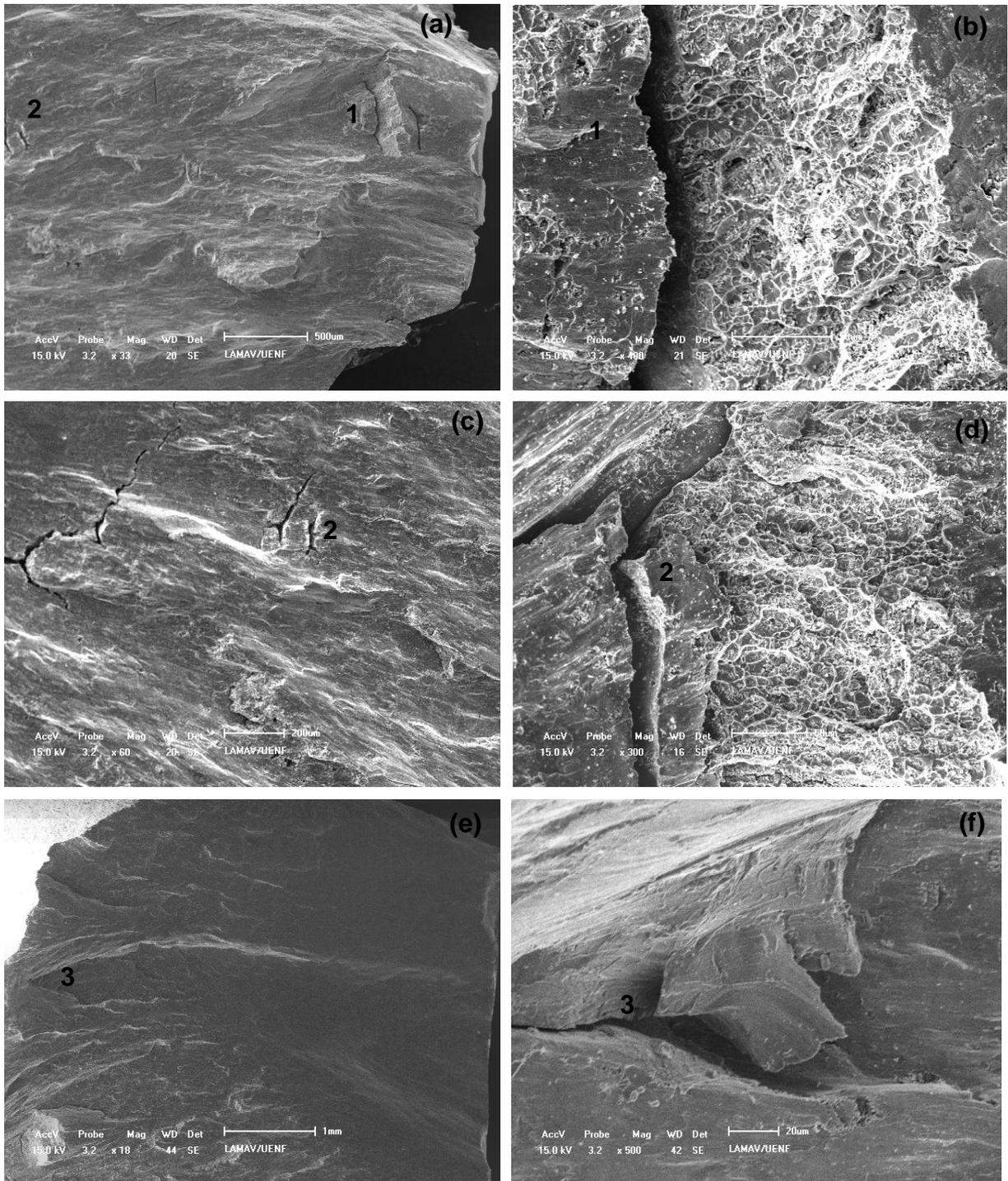
**Figura 86** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 470 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 33x (a), 300x (b), 20x (c), 1000x (d), 500x (e) e 2000x (f).

As imagens na Fig. 87(b, c) mostram em maiores aumentos, correspondente a Fig. 87(a), a morfologia de fratura na região periférica da amostra de TiNi recozida a 500 °C e deformada. Destacam-se as linhas de deformação, bem como várias trincas formadas apresentando uma profundidade observada na região em ocorre o deslocamento do material, Fig. 87(b). Observa-se também na Fig. 87(d), na ampliação de 2000x, o aspecto em que o material parece se desfragmentar. A Fig. 87(e, f) apresenta trincas ao mesmo tempo em que se têm linhas de deformação e microcavidades fibrosas.



**Figura 87** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 500 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 19x (a), 500x (b, c), 2000x (d), 60x (e) e 1000x (f).

A liga TiNi recozida a 550 °C e deformada até a fratura também apresentou características comuns com as outras amostras deformadas, com linhas de deformação ao mesmo tempo em que se observa trincas que se propagam pela amostra, Fig. 88(b, c), juntamente com microcavidades associadas à fratura do tipo dúctil.



**Figura 88** – Superfície de fratura da liga TiNi recozida a 550 °C e submetida ao ensaio de compressão nos aumentos de 33x (a), 400x (b), 60x (c), 300x (d), 18x (e) e 500x (f).

A Fig. 88(e, f) apresenta a morfologia de uma região mais lisa correspondente à segunda parte da amostra deformada onde se inicia o deslizamento que se desloca para o centro da amostra até a região periférica exibindo degraus em um mesmo sentido, com a fratura do tipo frágil. A fratura na Fig. 88(f) ocorre por clivagem ao longo de planos cristalográficos específicos.

As amostras de TiNi recozidas analisadas por MEV, após a deformação, revelaram uma morfologia associada à fratura do tipo dúctil-frágil por cisalhamento e clivagem que exibem uma deformação complexa correlacionada com realização de TMR, deformação elástica e plástica com uma grande absorção de energia, apresentando regiões com linhas de deformação e cavidades fibrosas esféricas e alongadas. Os resultados de difração de raios X demonstraram que esta liga é predominantemente martensítica B19', esta fase é mais maleável, e por isso mais fácil de ser deformada do que a fase de alta temperatura B2, neste sentido os resultados por MEV estão em conformidade com a análise estrutural.

A fase estável  $Ti_2Ni$ , identificada na análise estrutural por difração de raios X e na análise de microscopia ótica e MEV, também foi observada na morfologia das amostras fraturadas. Esta fase estável, que possui o limite de solubilidade do lado rico em Ti, aparece também nos contornos de grãos e assim é impossível utilizá-la para melhorar as características de memória de forma (Otsuka e Ren, 2005), pois fragiliza o material. Neste sentido, a fase estável  $Ti_2Ni$  que apareceu no material em forma de inclusões, se desfragmentou ainda mais com a deformação demonstrando a sua fragilidade.

---

---

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1. A liga TiNi com a composição determinada por 51,6 %at.Ti-48,4 %at.Ni (46,5%Ti-53,5%Ni em peso), é sensível ao Tratamento Térmico de recozimento em distintas temperaturas, na faixa de 300 a 550 °C com resfriamento ao ar, composta pela fase martensítica B19', a fase estável Ti<sub>2</sub>Ni e a fase R, em proporções variáveis. A fase de alta temperatura B2 foi encontrada na liga recozida a 550 °C.
2. As temperaturas críticas de transformações intensivas de TMR, M<sub>o</sub>-M<sub>of</sub> e A<sub>o</sub>-A<sub>of</sub>, apresentam ligeiras alterações mostrando uma tendência ao aumento com a elevação das temperaturas de recozimento. Entretanto, a histerese tende a diminuir com o aumento das temperaturas de recozimento favorecendo as TMR. Esta diminuição é de extrema importância na utilização da liga TiNi como atuador térmico, pois a histerese baixa promove a sua reversibilidade.
3. A microdureza Vickers na liga TiNi tende a aumentar com as temperaturas de recozimento e os maiores valores de HV revelam-se no material com menores deformações acumuladas após 10% de deformação, indicando uma combinação de reações complexas nas ligas que sofrem deformação e TMR sob carga.
4. A resistividade elétrica mostrou ser sensível ao Tratamento Térmico apresentando uma redução nos recozimentos a 400 e 470 °C característica das ligas ordenadas e revelou ainda um aumento na resistividade no recozimento a 300 °C correlacionado com a presença da fase intermediária R. Os valores de resistividade elétrica encontrados no presente trabalho estão na faixa de 70 ± 10 μΩ.cm e são compatíveis com os da fase martensítica B19'.
5. A liga TiNi sofre no início do carregamento uma deformação elástica e em seguida um patamar de “pseudo-escoamento”. Sendo deformada até 10%, a liga tende a voltar ao estado inicial, porém deixa uma deformação acumulada de até 5,8-6,3%. A estrutura, formada no patamar, deforma-se na segunda etapa elástica e revela um maior módulo de elasticidade. Com maiores tensões, o material se deforma plasticamente até 27,8-29,4% com uma tensão que varia de 2640-2764 MPa, até sua fratura que possui aspecto morfológico do tipo dúctil-frágil com microcavidades

fibrosas e linhas de deformação provenientes das TMR ocorridas até 10% de deformação.

6. A estrutura da liga após a deformação se mostrou predominantemente martensítica B19' e ainda apresentou a fase estável  $Ti_2Ni$  e a fase intermediária R. A fase de alta temperatura com estrutura B2 não se revelou na liga após a deformação.

7. Dentre as distintas temperaturas de tratamento térmico utilizadas no presente trabalho, o recozimento a 400 °C se mostrou mais viável para obter uma combinação de propriedades e estrutura otimizada para as ligas com EMF indicando um potencial para a aplicação na área tecnológica como atuadores. A liga acumulou 6,1% de deformação com uma menor tensão (de 1439 MPa a 10%), revelando menor módulo de elasticidade e menor histerese (43 °C). Essa combinação favorece a acumulação de deformação reversível e a realização das TMR e EMF. A resistividade elétrica no recozimento a 400 °C apresentou uma redução em 64,9  $\mu\Omega.cm$ , demonstrando o elevado grau de ordenação desta liga.

**CAPÍTULO 6: SUGESTÕES**

O presente trabalho possibilitou analisar a estrutura e propriedades da liga TiNi através de vários métodos que contribuíram para o estudo da liga TiNi recozida. No entanto, esta liga, bastante promissora, ainda encontra-se em constante estudo não se limitando as técnicas utilizadas neste trabalho. Sendo assim, com base nos resultados obtidos, propõe-se as seguintes sugestões para a continuidade e complementação deste trabalho na investigação e estudo da liga de TiNi recozida:

7.1. Analisar a microestrutura da liga TiNi após a deformação por microscopia ótica, comparando com a microestrutura da mesma após o tratamento térmico, revelada no presente trabalho.

7.2. Simular o comportamento mecânico e de resistividade elétrica da liga TiNi durante o ensaio por meio de modelo numérico e utilizando um programa que seja capaz de acompanhar o processo durante os experimentos, como o programa *Agilent IntuiLink Multimeter* instalado no computador junto com um multímetro para acompanhar as medidas de resistividade durante aquecimento e resfriamento do material, sendo possível acompanhar os resultado durante o experimento.

7.3. Aumentar os ciclos de deformação no patamar carga e descarga, podendo obter o máximo de deformação residual acompanhado com vários ciclos, bem como obter a carga e a deformação máxima que a liga de TiNi seja capaz de suportar.

7.4. Fazer análise de deformação simultaneamente com a variação de temperatura nas ligas TiNi recozidas para avaliar o EMF.

7.5. Analisar a microdureza da liga após a deformação e comparar com o estado inicial.

7.6. Analisar a estrutura e propriedades após a têmpera com o resfriamento em água fria a partir das temperaturas de recozimento utilizado neste trabalho.

**CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Akselsen, Odd M. (2010) Joining of shape memory alloys. *In: Cismasiu, C. (ed.) Shape Memory Alloys*. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, p. 184-209.

Andrianesis, K., Koveos, Y., Nikolakopoulos, G., Tzes, A. (2010) Experimental Study of a Shape Memory Alloy Actuation System for a Novel Prosthetic Hand. *In: Cismasiu, C. (ed.) Shape Memory Alloys*. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, p. 81-105.

ASTM Standards E-84. (1999) *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. Philadelphia, USA, 24 p.

ASTM Standards E-9. (2009) *Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature*. Philadelphia, USA, 8 p.

Braz Fernandes, F. M. (2003) *Ligas com memória de forma*. Departamento de ciência dos materiais/CENIMAT. Universidade Nova Lisboa, p. 7.

Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., Wiley, R.C. (1963) *Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*. *J. Appl. Phys.*, vol. 34, p. 1475.

Buehler, W. J., Gotthardt, R., Kulik, A., Mercier, O., Staub, F. J. (1983). *Phys. F* 13F, L77-L. Calculated from NIST using POWD-12.

Callister, W. D. Jr. (2008) *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, p. 207, 208; 250-252; 234-240.

Collings, E. W. (1984) *The Physical Metallurgy of Titanium*. American Society for Metals. Metals Park, OH 44073, 261 p.

Darjan, C. (2007) *Shape memory alloys*. Seminaraska Naloga. Univerza V Ljubljani Fakulteta Za Matematiko In Fiziko Oddelek Za Fiziko, Eslovénia, january, 20 p.

- Dautovich, D. P., Purdy, G. R. (1965) *Phase transformation TiNi*. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 4, n. 2, April – June, p. 129-133.
- Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H., Warlimont, H. (1974) *Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations. Part 1. Structural and microstructural changes associated with the transformations*. Journal of Materials Science, 9 ed., p. 1521-1535.
- DesRoches, R., McCormick, J., Delemont, M. A. (2004) *Cyclic Properties of Superelastic Shape Memory Alloy Wires and Bar*. ASCE Journal of structural engineering, vol. 130, n°. 1, p. 39, january.
- Duerig, T. W., Pelton, A. P. (1994) *TiNi Shape Memory Alloys*. Materials Properties Handbook Titanium Alloys, p. 1035-1048.
- Duerig, T., Pelton, A., Stöckel, D. (1999) *An overview of nitinol medical applications*. Materials Science and Engineering, A273–275, p. 149–160.
- Duwez, P., Taylor, J. L. (1950) *The Structure of the Intermediate Phases in Alloys of Titanium with Iron, Cobalt and Nickel*. Trans. AIME, 188, p. 1173-1176.
- Dwight, A. E. (1959). Trans. Am. Min. Inst. Metall. Eng. 215, 283-286.
- Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., Bhaduri, S. B. (2011) *Manufacturing and processing of NiTi implants: A review*. Progress in Materials Science, November, p. 1-36.
- Egorov, S. A., Evard, M. E., Volkov, A. E. (2000) *Peculiarities of strain and resistivity variations in TiNi*. Computational Materials Science 19, p. 77-80.
- Fedotov, S. G., Matlakhova, L. A., Kovneristyy, Y. K., Zhebyneva, N. F. (1988) *Structural changes in alloy TiNi with the shape memory affect during deformation*. Phys. Met. Metall. Vol. 65, n°. 3, pp 133-139.

Filip, P., Mazanec, K. (1994) *Influence of work hardening and heat treatment on the substructure and deformation behavior of TiNi shape memory alloys*. Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 32. Nº. 9, p. 1375-1380.

Fugazza, D. (2005) *Experimental Investigation on the cyclic properties of superelastic NiTi shape-memory alloy wires and bars*. Pavia, august, 27 p.

Fukuda, T., Saburi, T., Doi, K., Nenno, S. (1992) *Nucleation and Self-Accommodation of the R-Phase in Ti-Ni Alloys*. Materials Transactions, JIM, vol. 33, n. 3, p. 271-277.

Giroto, E. M., Santos, I. A. (2002) *Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente*. Quím. Nova, vol. 25, n. 4, p. 639-647. ISSN 0100-4042.

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. (1996) *Fundamentos de Física Eletromagnetismo*. Rio de Janeiro: LTC, 4ª. Ed., p. 113-132.

Handbook ASM. (1992) *Alloy phase diagrams*. Metals Park: ASM International, v.3, 383 p.

Handbook ASM. (1992) *Alloy phase diagrams*. Metals Park: ASM International, v.3, 383 p.

Handbook. (2010) *Diagramas de fase, diagrama binário*. Disponível em: [http://www.infomet.com.br/diagramas-fases-ver.php?e=mostrar&id\\_diagrama=351&btn\\_filtrar=Ok](http://www.infomet.com.br/diagramas-fases-ver.php?e=mostrar&id_diagrama=351&btn_filtrar=Ok). Obtido em 15 de novembro de 2010, página mantida pela INFORMET.

Harrison, J. D., Hodgson, D. E. (1975) Use of TiNi in Mechanical and Electrical Connectors. In: Perkins, J. *Shape Memory Effects in Alloys*. Metallurgical Society of AIME. Institute of Metals Division Physical Metallurgical Committee. PLENIUM PRESS, New York and London, p. 517-523.

He, Z., Gall, K. R., Brinson, L. C. (2006) *Use of Electrical Resistance Testing to Redefine the Transformation Kinetics and Phase Diagram for Shape-Memory Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions. V. 37A, march, p. 579-587.

Hehemann R. F, Sandrock G. D. (1971) *Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi*. Scripta Metallurgical, vol. 5, p. 801-806.

Huang, W. (1998) *Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures*. PhD dissertation of engineering. Cambridge, Inglaterra, University of Cambridge, 175 p.

Huang, W. M., Lim, H. K. (2003) *Evolution of energy dissipation and the Young's modulus in a martensite NiTi shape memory alloy wire upon cyclic loading*. Journal of Materials Science Letters 22, p. 1399–1400.

Huang, W. M., Wu, J.A., Lim, B. Y., Vahhi, I. E. (2005) *V-shape in Young's modulus versus strain relationship in shape memory alloys upon mechanical loading*. Journal of Alloys and Compounds, n. 390, p.175–181.

Huang, X.; Ackland, G. J.; Rabe, K. M. (2003) *Crystal structures and shape–memory behaviour of NiTi*. Nature Materials, n. 2, p. 307-311.

Hummel, R. E. (1992) *Electronic Properties of Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd ed., p. 75-96.

Janke, L., Czaderski, C., Motavalli, M., Ruth, J. (2005) *Applications of shape memory alloys in civil engineering structures - Overview, limits and new ideas*. Materials and Structures, n., 38, June, p. 578-592.

Jin, J. L., Chi, Y. H. (2002) *Mechanical Properties and Electrical Resistance of TiNi Shape-Memory Alloy*. Materials Science Forum, v. 394-395, p. 241.

Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G., Matlakhova, L. A. (1984). *Effect of deformation on phase transformations and modulus of elongation in titanium nickel - based alloy*. In: Proceedings of the 5th Int. Conf. on Titanium. Munich, September 10-14. Munich: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. E.V., v.3, p.1675.

Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G., Matlakhova, L. A. (1986). *The Influence of plastic deformation on the structure, shape memory effect and other properties of TiNi alloy*. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys, 09. 1986. Guilin, China v.1, p. 175.

Kurdiumov, G. V. (1948) *Transformações adifusionais em ligas*. J. Technical Physics, v. 18. n. 8. p. 999-1025.

Kurdiumov, G. V., Handros, L. G. (1949) *Equilíbrio Termoelástico em Transformações Martensíticas*. Doklady Akademii Nauk. SSSR, n. 2. p. 214-221.

Landa, M. (2000) *Ultrasonic Characterization of martensitic transformation in Cu based shape memory alloys*. Proceedings of 15th World Conference on Nondestructive Testing. Roma, Italy. CD-ROOM. p. 1-8.

Lifshic, B. G., Rrposhkin, V. C., Lineckiy, Ya. L. (1980) *Propriedades físicas de metais e ligas*. Ed. Metalurgia, Moscou, 319 p. (Livro em Russo).

Liu, Y., Xiang, H. (1998) *Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi*. Journal of Alloys and Compounds, 270, p. 154-159.

Lotkov A. I., Grishkov V. N. (1985) *Nikelid de titânio. Sua estrutura cristalina e transformações de fase*. J. Izvestia VUZ. Fizika: 27-5: 68-87.

Margolin, H. M., Ence, E., Nielsen, J. P. (1953) *Titanium-nickel phase diagram*. Trans. AIME, v. 197, p. 243-247.

Matlakhova, L. A., Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G. (1986) *Shape memory and shape reversibility effects in a TiNi alloy as function of deformation*. J. Physics. Metallurgical, v. 62, n. 2. p. 344-348.

Matlakhova, L. A. (1988) *Desenvolvimento dos regimes de deformação e tratamento termomecânico das ligas a base de TiNi para criação dos elementos de força em construções com o efeito de memória de forma*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais Metálicos e Tratamentos Térmicos). Instituto de Metalurgia e Materiais (IMET), Moscou, Rússia. 193 p.

Matlakhova, L. A., Matlakhov, A. N., Monteiro, S. N., Kovneristy, Y. K. (2000) *Influência de deformação e temperatura na estrutura e propriedades das ligas à base de TiNi*. 55º Congresso Anual da ABM, 07.2000, Rio de Janeiro, RJ. Brasil, CDROM, p. 40-49.

Matlakhova, L. A., Matlakhov, A. N., Dias, F. R. M., Rodríguez, R. S., Viahhi, I., Monteiro, L. S. G. (2003) *Efeito de tratamento termo-cíclico na estrutura das ligas monocristalinas Cu-Al-Ni com EMF*. In: 58º Congresso Anual da ABM, 21 a 24 de julho. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. ABM. CD ROOM, p. 3054-3061.

Medeiros F., S. (1981) *Fundamentos de medidas elétricas*. 2ª. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 307 p.

Melton, K. N. (1998) General applications of SMA's and smart materials. In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 220-239.

Melton, K. N., Mercier, O. (1978) *Deformation Behavior of NiTi-Based Alloys*. Metallurgical Transactions A, vol. 9A, October, p. 1487.

Melton, K. N., Mercier, O. (1981) *The mechanical properties of NiTi-based shape memory alloys*. Acta Metallurgica, vol. 29, p. 393-398.

Michal G. M., Sinclair R. (1981) *The Structure of TiNi Martensite*. Acta Crystallography, B37, p. 1803.

Minervino, B. L., Pinto, A. S., Sakima, M. T., Guastaldi, A. C., Nakandakari, C., Minervino, E. L. (2000) *Wires Characterization of "Shape Memory" and Clinical Applications*. R Dental Press Ortodon Ortop Facial, Maringá, v. 5, n. 4, p. 72-76, Jul./Ago.

Miyazaki, S. (1996) Development and characterization of shape memory alloys. In: Fremond, M., Miyazaki, S. *Shape memory alloys*. International Centre for Mechanical Sciences, n. 351. Springer Wien New York, p. 69-114, 142.

Miyazaki, S. (1998) Medical and dental applications of shape memory alloys. In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 267-281.

Miyazaki, S. (2009) Martensitic transformation in TiNi alloys. In: Miyazaki, S., Fu. Y. Q., Huang, W. M. *Thin Film Shape Memory Alloys Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press, p.73-87.

Miyazaki, T. K., Otsuka, K. (1982) *Martensitic Transformation*. In: Proceeding International Conference. J. Physic. ICOMAT. Leuven, Belgium, n. 43, v.4, 813 p.

Miyazaki, T. K., Otsuka, K. (1986) *Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in Ti-Ni Alloys*. Metallurgical Transactions - Physical Metallurgy and Materials Science, vol. 17A, January, p. 53-63.

Morawiec, H., Goryczka, T. J. (2004). *Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods*. Alloys Compds. 367, 137. Calculated from ICSD using POWD-12.

Nishida, M., Wayman, C. M., Honma, T. (1986) *Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys*. Metallurgical Transactions A, vol. 17A, September, p. 1505-1515.

Novikov I. (1994) *Teoria dos tratamentos térmicos dos metais*. Editora UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 550p.

Ohkata, I., Suzuki, Y. (1998) The design of shape memory alloy actuators and their applications. *In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 240-266.

Otsuka, K., Ren, X. (2005) *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*. *Progress in Materials Science*, 50, pp. 516-528, 532-544, 561-566, 587-590, 632, 633.

Otsuka, K., Shimizu, K. (1970) *Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy*. *Scripta Metallurgica*, v. 4, p. 469-472.

Otsuka, K., Wayman, C. M. (1998) Mechanism of shape memory effect and superelasticity. *In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 01-26 e 27-48.

Parr, J. G., Barton, J. W., Yurko, G. A. (1959) *The crystal structure of Ti<sub>2</sub>Ni*. *Acta Crystallogr.* 12, 909. Calculated from ICSD using POWD-12.

Pelton A. R., Stöckel, D., Duerig, T. W. (2000) *Medical Uses of Nitinol*. *Materials Science Forum*, v. 327-328, p. 63-70.

Perkins, J. (1975) *Shape Memory Effects in Alloys*. *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications*. Toronto-Ontário, Canada, 470p.

Poole, D. M., Hume-Hothery, W. (1954) *The equilibrium diagram of the system nickel-titanium*. *J./Inst. Metals*. V. 83, p. 473-474.

Purdy, G. R., Parr, J. G. (1961) *A study of the titanium-nickel system between Ti<sub>2</sub>Ni and TiNi*. *Trans. Of AIME*. Vol. 221, n. 3, p. 636-639.

Reed-Hill, R. E. (1982) *Princípios da Metalurgia Física*. 2<sup>a</sup> ed. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ. 776p.

Saburi, T. (1998) Ti-Ni shape memory alloys. *In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 49-96.

Schmerling, N. A., Wilkov, M. A., Sanders, A. E., Woosley, J. E. (1975) A proposed medical application of the shape memory effect: a NiTi Harrington rod for the treatment of scoliosis. *In: Perkins, J. Shape Memory Effects in Alloys*. Metallurgical Society of AIME. Institute of Metals Division Physical Metallurgical Committee. PLENIUM PRESS, New York and London, p. 517-523.

Serneels, A. (2002) *Shape memory alloy characterization and optimization*. AMT-medical technologies. Herk-de-Stad, Belgium. Daelemveld 1113, 3540, p. 1-18.

Stoeckel, D.; Waram, T. (1991) *Use of NiTi Shape Memory Alloys for Thermal Sensor-Actuators*. Disponível em: <http://www.nitinol.com/wp-content/uploads/2012/01/059.pdf>. Obtido em 22 de janeiro de 2012.

Suzuki, Y. (1998) Fabrication of shape memory alloys. *In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 141 e 142.

Tadaki, T., Otsuka, K., Shimizu, K. (1988) *Shape Memory Alloys*. Annual Reviews Materials Science, 18, p. 25-45.

Taylor A., Floyd R. W. (1950) *Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals*. Acta Crystallographica, v. 3, part 4, July, p. 285-289.

Tobushi, H., Kitamura, K., Yoshimi, Y. Date, K. (2010) Bending Deformation and Fatigue Properties of Precision-Casting TiNi Shape Memory Alloy Brain Spatula. *In: Cismasiu, C. (ed.) Shape Memory Alloys*. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, p. 41-60.

Uehara, T. (2010) Molecular Dynamics Simulation of Shape-memory Behavior. *In: Cismasiu, C. (ed.) Shape Memory Alloys*. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, p. 1-15.

Wang, F. E., Buehler, W. J., Pickart, S. J. (1965) *Crystal Structure and a Unique “Martensitic” Transition of TiNi*. Journal of Applied Physics, v. 36, Issue 10, p. 3232.

Warlimont, H., Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H. (1974) Review: *Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Parte 3: Thermodynamics and kinetics*. J. of Materials Science. n. 9. p. 1536-1544.

Wasilewski, R. J. (1971) *Stress-assisted martensite formation in TiNi*. Scripta Metallurgical, v. 5. n. 2. p. 127-130.

Wasilewski, R. J., Buchler, S. R., Hanlon, J. E., Wardon, D. (1971) *Homogeneity range and the martensitic transformation in TiNi*. Metallurgical Trans., vol. 2, n. 1, p. 229-238.

Wayman, C. M., Duerig, T. W. (1990) An introduction to martensite and shape memory. In: Duerig, T. W., Melton, K. N., Stöckel, D., Wayman, C. M. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltda, 499 p.

Wu, X. D., Wu, J. S., Wang, Z. (1999) *Variation of electrical resistance of near stoichiometric NiTi during thermo-mechanic procedures*. Smart Materials and Structures, v.8, Issue 5, p. 574-578.

Wu, S. K., Lin, H. C., Lin, T. Y. (2006) *Electrical resistivity of Ti–Ni binary and Ti–Ni–X (X = Fe, Cu) ternary shape memory alloys*. Materials Science and Engineering, A438-440, p. 536–539.



## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A: IDENTIFICAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS FASES DA LIGA TiNi NO ESTADO INICIAL

Fichas JCPDS: Fase martensítica B19' – 03-065-0365 (Buhner *et al.*, 1983).

Fase intermediária R – 01-072-3504 (Morawiec e Goryczka, 2004).

Fase estável Ti<sub>2</sub>Ni – 01-072-2618 (Parr *et al.*, 1959).

**Tabela 1** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi no estado inicial com valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
Nº de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	359	38,29669	2,3502	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	413	38,92353	2,3138	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	539	39,10907	2,3033	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	459	39,35979	2,2892	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	657	41,09486	2,1964	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	696	44,09361	2,0538	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
7	659	41,53113	2,1744	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
8	326	37,30882	2,4102	(120)	R	9	37,3246	2,4072	01-072-3504
9	562	42,15295	2,1437	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
10	806	42,59423	2,1225	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
11	477	44,55495	2,0336	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
12	791	45,06143	2,0119	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
13	754	45,29210	2,0022	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365

## APÊNDICE B: IDENTIFICAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS FASES DA LIGA TiNi RECOZIDA

Fichas JCPDS: Fase de alta temperatura B2 – 00-018-0899 (Dwight, 1965).

Fase martensítica B19' – 03-065-0365 (Bührer *et al.*, 1983).

Fase intermediária R – 01-072-3504 (Morawiec e Goryczka, 2004).

Fase estável Ti<sub>2</sub>Ni – 01-072-2618 (Parr *et al.*, 1959).

**Tabela 1** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 300 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	382	38,32476	2,3486	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	388	38,99436	2,3098	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	379	39,04200	2,3071	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	399	39,36301	2,2889	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	397	41,14107	2,1941	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	471	41,62759	2,1695	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	591	42,41254	2,1312	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	599	42,87398	2,1093	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	329	44,07524	2,0546	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	285	44,97555	2,0155	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
11	371	45,48213	1,9942	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
12	277	45,55235	1,9913	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618

**Tabela 2** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 350 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	596	38,34685	2,3473	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	599	38,92353	2,3138	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	567	39,12913	2,3021	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	518	39,45508	2,2839	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	592	41,13999	2,1941	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	734	41,53113	2,1744	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	553	42,15295	2,1437	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	600	42,54910	2,1247	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	431	43,97827	2,0589	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	419	44,94609	2,0168	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
11	577	45,31718	2,0011	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
12	426	45,43251	1,9963	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618

**Tabela 3** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 400 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	441	38,32177	2,3487	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	461	38,92353	2,3138	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	460	39,05892	2,3061	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	423	41,09486	2,1964	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
5	489	41,41579	2,1801	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
6	356	42,15295	2,1437	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
7	370	42,61429	2,1216	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
8	315	44,02340	2,0569	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
9	311	44,81069	2,0226	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
10	302	45,40744	1,9973	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
11	227	47,02716	1,9323	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 4** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 450 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	453	38,11617	2,3609	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	459	38,96866	2,3112	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	318	39,54534	2,2788	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
4	421	41,04471	2,1989	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
5	470	41,32553	2,1847	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
6	316	42,17802	2,1425	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
7	338	42,63936	2,1204	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
8	314	43,93314	2,0609	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
9	299	44,62516	2,0305	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
10	300	45,13163	2,0089	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
11	235	46,93188	1,9359	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 5** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 470 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	399	38,36690	2,3461	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	409	38,73799	2,3245	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	414	39,38487	2,2878	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
4	392	41,32553	2,1847	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
5	454	41,71667	2,1651	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
6	333	42,66444	2,1192	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
7	408	42,96030	2,1053	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
8	303	44,18387	2,0498	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
9	276	44,99624	2,0146	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
10	306	45,31718	2,0011	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
11	292	45,54785	1,9915	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618
12	208	46,93188	1,9359	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 6** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 500 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	419	38,32476	2,3486	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	429	38,92665	2,3136	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	458	39,08715	2,3044	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	439	39,27273	2,2940	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	379	41,05078	2,1986	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	506	41,55737	2,1730	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	316	42,27461	2,1378	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	335	42,64326	2,1201	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	278	44,02759	2,0566	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	253	44,88276	2,0195	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
11	249	45,32163	2,0009	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
12	261	45,41442	1,9971	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618
13	194	46,96176	1,9348	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 7** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 550 °C com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	362	36,66207	2,4512	(012)	R	23	36,8032	2,4401	01-072-3504
2	425	38,34734	2,3472	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
3	436	39,15737	2,3005	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	437	39,36301	2,2889	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	418	41,14107	2,1941	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	443	41,55737	2,1730	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	305	42,08903	2,1468	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	627	42,62069	2,1213	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	633	42,78119	2,1137	(110)	B2	100	42,8015	2,111	00-018-0899
10	312	44,02759	2,0567	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
11	319	44,46646	2,0374	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
12	297	44,97555	2,0155	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
13	331	45,39185	1,9979	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
14	314	45,48213	1,9942	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618
15	231	46,96176	1,9348	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

## APÊNDICE C: IDENTIFICAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS FASES DA LIGA TiNi RECOZIDA E DEFORMADA

Fichas JCPDS: Fase martensítica B19' – 03-065-0365 (Buhrer *et al.*, 1983).

Fase intermediária R – 01-072-3504 (Morawiec e Goryczka, 2004).

Fase estável Ti<sub>2</sub>Ni – 01-072-2618 (Parr *et al.*, 1959).

**Tabela 1** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 300 °C e deformada com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./ cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./ cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	445	38,19636	2,3562	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	409	38,77743	2,3222	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	433	39,05464	2,3063	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	422	39,40649	2,2866	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	526	41,04842	2,1988	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	583	41,42159	2,1799	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	470	42,05598	2,1484	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	459	42,55709	2,1243	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	388	44,01777	2,0571	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	399	44,97734	2,0154	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
11	313	45,43048	1,9964	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618

**Tabela 2** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 350 °C e deformada com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	348	37,24211	2,4143	(120)	R	9	37,3246	2,4072	01-072-3504
2	398	38,32430	2,3486	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
3	374	38,95335	2,3121	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
4	408	39,08129	2,3048	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
5	375	39,35851	2,2892	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
6	423	41,09640	2,1964	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
7	477	41,50155	2,1758	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
8	383	42,45579	2,1291	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	329	43,99645	2,0581	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	297	44,57219	2,0328	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
11	307	44,97734	2,0154	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
12	286	45,35584	1,9995	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
13	289	45,40382	1,9975	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618

**Tabela 3** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 400 °C e deformada com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	435	38,24967	2,3530	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	396	38,85207	2,3179	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	405	39,08129	2,3048	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	385	39,33185	2,2907	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	517	41,06975	2,1977	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	573	41,50155	2,1758	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	490	42,10395	2,1461	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	460	42,45579	2,1291	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	366	43,71924	2,0705	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	358	44,55087	2,0337	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
11	396	44,92936	2,0175	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
12	384	45,28121	2,0026	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
13	294	45,50511	1,9933	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618

**Tabela 4** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 450 °C e deformada com valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
Nº de picos	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	455	38,27099	2,3517	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	414	38,92669	2,3136	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	453	39,08129	2,3048	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	419	39,37983	2,2880	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	530	41,06975	2,1977	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	497	41,54953	2,1734	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	506	42,07729	2,1474	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	490	42,55709	2,1243	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	372	44,01777	2,0571	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	368	44,44958	2,0381	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
11	398	44,97734	2,0154	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
12	399	45,25455	2,0037	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365

**Tabela 5** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 470 °C e deformada com valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
Nº de picos	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Inte ns./ cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	415	38,32430	2,3486	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
2	424	38,95335	2,3121	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
3	436	39,08129	2,3048	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
4	415	39,30519	2,2922	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
5	559	41,09640	2,1964	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
6	585	41,54953	2,1734	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
7	543	42,05598	2,1484	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
8	489	42,55709	2,1243	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
9	375	43,96979	2,0593	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
10	377	44,44958	2,0381	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
11	424	44,92936	2,0175	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
12	433	45,30786	2,0015	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
13	328	45,48379	1,9942	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618
14	219	46,94447	1,9355	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 6** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 500 °C e deformada com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	569	36,84246	2,4396	(012)	R	23	36,8032	2,4401	01-072-3504
2	595	37,35395	2,4073	(120)	R	9	37,3246	2,4072	01-072-3504
3	637	38,36690	2,3461	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
4	595	38,87839	2,3164	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
5	631	39,15419	2,3007	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
6	644	39,38487	2,2878	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
7	671	41,06979	2,1977	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
8	716	41,44087	2,1789	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
9	666	42,03761	2,1493	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
10	669	42,52403	2,1259	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
11	520	44,04847	2,0558	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
12	507	44,52988	2,0347	(202)	R	36	44,5251	2,0332	01-072-3504
13	509	44,97117	2,0157	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
14	483	45,36231	1,9992	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
15	455	45,47764	1,9944	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618
16	355	46,97702	1,9342	(-102)	B19'	31	46,9495	1,9337	03-065-0365

**Tabela 7** – Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga TiNi recozida a 550 °C e deformada com os valores apresentados nas fichas JCPDS.

Resultados				Identificação e análise					
N° de picos	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	Intens./cps	2θ (graus)	d (Å)	Referência
1	342	36,58641	2,4561	(012)	R	23	36,8032	2,4401	01-072-3504
2	326	37,41804	2,4034	(120)	R	9	37,3246	2,4072	01-072-3504
3	405	38,29765	2,3502	(110)	B19'	144	38,3545	2,3449	03-065-0365
4	404	38,95335	2,3121	(002)	B19'	453	38,9712	2,3092	03-065-0365
5	426	39,10262	2,3036	(422)	Ti <sub>2</sub> Ni	288	39,0963	2,3021	01-072-2618
6	378	39,40649	2,2866	(101)	B19'	118	39,3346	2,2887	03-065-0365
7	531	41,09640	2,1964	(-111)	B19'	999	41,0702	2,1959	03-065-0365
8	560	41,52288	2,1748	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni	999	41,5729	2,1705	01-072-2618
9	609	42,10395	2,1461	(11-2)	R	973	42,0822	2,1454	01-072-3504
10	578	42,55709	2,1243	(300)	R	999	42,5477	2,123	01-072-3504
11	398	43,79387	2,0671	(020)	B19'	541	44,0279	2,055	03-065-0365
13	393	44,95069	2,0166	(012)	B19'	317	44,9915	2,0132	03-065-0365
14	385	45,30786	2,0015	(111)	B19'	834	45,3168	1,9995	03-065-0365
15	318	45,48379	1,9942	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni	262	45,456	1,9937	01-072-2618