

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**FABIANA DA SILVA SANTOS**

**PRODUÇÃO DE ARAMES VIA FORJAMENTO ROTATIVO E  
FUNDIÇÃO POR SUCCÃO A VÁCUO, EM ESCALA  
LABORATORIAL, A PARTIR DE LIGA DE NiTi  
ELABORADA POR PROCESSO VIM**

**RIO DE JANEIRO**

**2017**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**FABIANA DA SILVA SANTOS**

**PRODUÇÃO DE ARAMES VIA FORJAMENTO ROTATIVO E  
FUNDIÇÃO POR SUÇÃO A VÁCUO, EM ESCALA  
LABORATORIAL, A PARTIR DE LIGA DE NiTi ELABORADA  
POR PROCESSO VIM**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Anderson dos Santos Paula, D.C.

Rio de Janeiro

2017

c2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Santos, Fabiana da Silva

S237p Produção de arames via forjamento rotativo e fundição por sucção a vácuo, em escala laboratorial, a partir de Liga NiTi elaborada por processo VIM / Fabiana da Silva Santos; orientado por Andersan dos Santos Paula – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.

149p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Forjamento rotativo. 3. Fundição por sucção a Vácuo. I. Paula, Andersan dos Santos. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**FABIANA DA SILVA SANTOS**

**Produção de Arames via Forjamento Rotativo e Fundição por Sucção a Vácuo, em Escala Laboratorial, a partir de Liga de NiTi elaborada por processo VIM**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Andersan dos Santos Paula – D.Sc. do IME

Aprovada em 25 de abril de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof<sup>ª</sup>. Andersan dos Santos Paula – D.Sc. do IME – Presidente

---

Prof. Carlos Nelson Elias – D.Sc. do IME

---

Prof<sup>ª</sup>. Shimeni Baptista Ribeiro – D.Sc. do UniFOA

Rio de Janeiro  
2017

Aos meus pais, **Maria José e José Bonifácio**  
pelo amor incondicional, carinho e apoio nesta  
caminha. À minha irmã, **Fabiola** por toda  
paciência e apoio. Vocês são meu alicerce. Amo  
vocês!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela oportunidade de estar viva e poder adquirir cada vez mais conhecimentos.

Aos meus pais, Maria José e José Bonifácio pela oportunidade e pelo apoio que me deram mesmo nos momentos mais difíceis que passamos. Pois eles sabem o quanto batalhei nesses dois anos.

À minha querida e amada irmã pelo companheirismo, compreensão e paciência.

À minha Professora e Orientadora Dra Andersan dos Santos Paula, por toda a sua dedicação, paciência, incentivo e ensinamentos até mesmo nos momentos mais difíceis que me encontrei no decorrer deste trabalho.

Ao professor Jorge Otubo (D.Sc.), do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), pela doação da liga em estudo (elaborada pelo processo de fusão por indução a vácuo em cadinho de grafite) e disponibilização de um forno de fusão a vácuo com eletrodo não consumível (com atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado com água) para produção dos lingotes para o forjamento rotativo realizado nas instalações deste instituto.

Ao projeto MIDAS fomentado pelo o programa Europeu de Ações Marie Curie, possibilitando assim que a presente dissertação fosse desenvolvida com interação da Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal, e da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Universidade Politécnica de Timisoara (UPT), Romênia.

Ao professor Francisco Manuel Braz Fernandes (D.Sc.) e a doutoranda Patrícia Freitas Rodrigues (M.Sc.), do Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/i3N) da FCT/UNL, pelo trabalho em conjunto por meio das análises de Calorimetria de Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X (DRX).

Ao professor Corneliu M. Craciunescu (D.Sc.), da FEM/UPT, pela disponibilização do forno de fusão a arco elétrico com eletrodo não consumível (com atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado com água) com acessório de fundição por sucção a vácuo para produção de amostras na condição de lingote bruto de solidificação refundido em cadinho de cobre e arame fundido por sucção diretamente em molde de cobre.

Ao professor Ladario da Silva (D.Sc.) e José Huguenin (D.Sc.), do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da Universidade Federal Fluminense (UFF), pela disponibilização da ultramicrodurômetro instrumentado.

Ao Professor M.C. Júlio Cesar Soares de Oliveira que dispensou seu tempo em projetar o aparato de polimento eletrolítico instalado no Laboratório de Metalografia do IME.

À Nilce Nunes de Carvalho e Thiago de Souza Barbosa por me acolherem em sua casa e se preocuparem comigo.

Às minhas queridas amigas, em especial, Camila Souza Oliveira, Rebeca Vieira de Oliveira e Lígia Martins Ferreira por todo carinho, incentivo e ajuda.

Ao meu namorado Renan Melo, por toda a paciência, companheirismo, preocupação e apoio.

Às amigadas que conquistei no IME, em especial do DRX, Juciane Alves, Talita Gama, Eustáquio Baêta, Ramón Botelho e Géssica Seara, pela ajuda concedida por cada um.

À amiga Suzane pelo apoio e incentivo.

Ao companheiro de estudo e mestrando, Rodolfo Teixeira por toda ajuda e troca de conhecimentos.

Ao IME por ter me proporcionado a oportunidade de aperfeiçoar cada vez mais os meus conhecimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

“A persistência é o caminho do êxito.”

CHARLES CHAPLIN

## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### LISTA DE SIGLAS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	Posicionamento da proposta .....	23
1.2	Justificativa.....	24
1.3	Objetivo .....	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>26</b>
2.1	Conceitos básicos – Transformação martensítica.....	26
2.1.1	Aspectos termodinâmicos da transformação .....	28
2.1.2	Transformação martensítica .....	29
2.1.3	Temperaturas de transformação de fase .....	31
2.2	Efeito memória de forma e superelasticidade.....	32
2.3	Ligas de NiTi com EMF e SE .....	34
2.3.1	Características Gerais .....	34
2.3.2	Elaboração das ligas .....	37
2.3.2.1	VIM – Vacuum Induction Melting (Fusão por Indução a Vácuo).....	39
2.3.2.2	VAR - Vacuum Arc Remelting (Forno a Arco de Refusão a Vácuo)40	
2.3.3	Processamento termomecânico.....	41
2.3.3.1	Deformação a quente de ligas de NiTi.....	43
2.3.3.2	Deformação a frio.....	45
2.3.3.3	Forjamento Rotativo.....	46
2.3.4	Tratamentos térmicos .....	47
2.3.5	Fundição por Sucção a Vácuo .....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
3.1	Material.....	61
3.2	Métodos .....	61
3.2.1	Processamento do material .....	61
3.2.1.1	Da Refusão ao Forjamento Rotativo .....	62
3.2.1.2	Da Refusão a Fundição por Sucção.....	67

3.2.2	Caracterização .....	69
3.2.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	69
3.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Elementar via EDS	70
3.2.2.3	Difração de Raio-X .....	71
3.2.2.4	Ultramicrodureza Vickers Instrumentada .....	72
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>79</b>
4.1	Processo de Solidificação .....	79
4.2	Forjamento Rotativo .....	95
4.3	Fundição por Sucção a Vácuo .....	106
4.4	Comparação entre Produtos Finais do Forjamento e Fundição por Sucção a Vácuo.....	110
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>126</b>
8.1	ANEXO 1 – CURVAS DE ULTRAMICRODUREZA E SUAS RESPECTIVAS PROPRIEDADES .....	127
8.2	ANEXO 2 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS AM4, AM5 E AM7 – SEÇÃO TRANSVERSAL SOMENTE POLIDAS.....	136
8.3	ANEXO 3 – ANÁLISES DE EDS DAS AMOSTRAS AM4, AM5 E AM7	137
8.4	ANEXO 4 – PICOS DE DRX DAS LIGAS Ni-Ti .....	140

## LISTA DE FIGURAS

FIG. 3.1 Lingote VIM51: (a) Amostra antes da refusão – pedaços cortados por eletroerosão, e (b) Lingote após a refusão.....	63
FIG. 3.2 Forno de Fusão a Arco Elétrico com detalhe do lingote fundido ao rubro no interior da câmara de fusão.....	63
FIG. 3.3 Forja de 4 martelos (F4M) com o detalhe dos 4 martelos. ....	64
FIG. 3.4 Forja de 2 martelos (F2M) com o detalhe dos 2 martelos. ....	65
FIG. 3.5 Forno Mufla utilizado nas etapas iniciais de reaquecimento para o forjamento a quente e nas etapas finais de tratamentos de solubilização prévios ao forjamento a frio. ....	65
FIG. 3.6 Representação do processamento termomecânico do lingote VIM51, com etapas de forjamento, tempos de encharque e diâmetros das amostras.....	66
FIG. 3.7 Forno de Fusão a arco elétrico com sistema de fundição por sucção direta e detalhe do cadinho e suas cavidades (central com válvula que separa do interior do molde de fundição para sucção a vácuo). ....	68
FIG. 3.8 Do carregamento a fusão / fundição por sucção a vácuo para obtenção do arame de 3,0 mm a partir da liga refundida no Forno VAR da UPT da FIG. 3.7. ....	69
FIG. 3.9 Indentador deformando o material e respectivas áreas de contato ( $A_s$ ) e projeção ( $A_p$ ) associadas à profundidade de contato ( $h_c$ ) para uma força máxima ( $F_{max}$ ) que resulta numa profundidade máxima ( $h_{max}$ ) de indentação (Adaptado de TAYLOR, 2010; GURGEL, 2016).....	73
FIG. 3.10 Curva da carga aplicada versus profundidade de indentação sob condição de carga e descarga em ensaio de ultramicrodureza instrumentada (adaptado de TAYLOR; FRANCIS, 2010; GURGEL, 2016). ....	74
FIG. 3.11 Variação da carga com a profundidade de indentação obtida no ensaio de dureza instrumentada em uma liga de NiTi (GALL et al., 2001). ....	77
FIG. 4.1 Curva de DSC da condição inicial Bruta de Fusão (AM1).....	80
FIG. 4.2 Curva de DSC da condição Refundida para o Forjamento Rotativo (AM3). ...	81
FIG. 4.3 Curva de DSC da condição Refundida para a Fundição por Sucção a Vácuo (AM6). ....	81

FIG. 4.4 Difratoograma de DRX das amostras: (a) bruta de fusão (AM1), Radiação Cu K $\alpha$ ; (b) refundida para o forjamento rotativo (AM3), Radiação Co K $\alpha$ e (c) refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), Radiação Co K $\alpha$ . .....	84
FIG. 4.5 Imagens de MEV das amostras no estado bruto de fusão (AM1), refundida para o forjamento rotativo (AM3) e refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), somente polidas. Detectores de (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE.....	86
FIG. 4.6 Detalhamento da imagem da amostra bruta de fusão (AM1) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c e d) referente aos pontos 1 e 2 , respectivamente destacado .....	88
FIG. 4.7 Detalhamento da imagem da amostra refundida para o forjamento rotativo (AM3) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d,e) referente aos pontos 1,2 e 3, respectivamente destacado em (a). .....	89
FIG. 4.8 Detalhamento da imagem da amostra refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d,e) referente aos pontos 1,2 e 3, respectivamente destacado em (a). .....	90
FIG. 4.9 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM1, AM3 e AM6, com base em 10 medidas na carga de 1gf (9,81 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) H <sub>it</sub> ; (c) E <sub>it</sub> ; (d) $\eta_{it}$ e (e) Comparação de W <sub>t</sub> , W <sub>e</sub> e W <sub>p</sub> . .....	93
FIG. 4.10 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM1, AM3 e AM6, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) H <sub>it</sub> ; (c) C <sub>it</sub> ; (d) E <sub>it</sub> ; (e) $\eta_{it}$ e (f) Comparação de W <sub>t</sub> , W <sub>e</sub> e W <sub>p</sub> .....	94
FIG. 4.11 Curva de DSC da condição do Forjamento Rotativo a Quente (AM4). .....	96
FIG. 4.12 Curva de DSC da condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5). .....	97
FIG. 4.13 Difratoograma de DRX das amostras (a) forjamento rotativo a quente (AM4) e (b) forjamento rotativo a frio (AM5). Ambas realizadas a temperatura ambiente. Radiação Co K $\alpha$ .....	98
FIG. 4.14 Imagens do detalhamento das amostras (a e b) do forjamento rotativo a quente (AM4) e (c e d) do forjamento rotativo a frio (AM5) seção transversal. Com ataque.....	100
FIG. 4.15 Imagem do detalhamento da amostra submetida ao forjamento rotativo a frio (AM5). Seção longitudinal. Com ataque.....	101

FIG. 4.16 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM4 e AM5, com base em 10 medidas na carga de 1 gf (9,81 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) $H_{it}$ ; (c) $E_{it}$ ; (d) $\eta_{it}$ e (e) Comparação de $W_t, W_e$ e $W_p$ .....	104
FIG. 4.17 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM4 e AM5, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) $H_{it}$ ; (c) $C_{it}$ ; (d) $E_{it}$ ; (e) $\eta_{it}$ e (f) Comparação de $W_t, W_e$ e $W_p$ .....	105
FIG. 4.18 Arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7). Amostras do arame extraídas (a) junto ao lingote – cabeça, (b) meio e (c) ponta.....	107
FIG. 4.19 Difratoograma de DRX da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por sucção a vácuo (AM7) a temperatura ambiente. Radiação $Co K\alpha$ . ....	108
FIG. 4.20 Imagem do detalhamento microestrutural da amostra do arame de 3mm para fundição por sucção a vácuo. Seção transversal.....	109
FIG. 4.21 Detalhamento microestrutural da amostra do arame de 3 mm para fundição por sucção a vácuo. Seção longitudinal. ....	109
FIG. 4.22 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM5 e AM7, seção transversal, com base em 10 medidas na carga de 1gf (9,81 mN). (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) $H_{it}$ ; (c) $E_{it}$ ; (d) $\eta_{it}$ e (e) Comparação de $W_t, W_e$ e $W_p$ .....	112
FIG. 4.23 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM5 e AM7, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b) $H_{it}$ ; (c) $C_{it}$ ; (d) $E_{it}$ ; (e) $\eta_{it}$ e (f) Comparação de $W_t, W_e$ e $W_p$ .....	113
FIG. 4.24 Curvas de DSC – aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio). ....	115
FIG. 4.25 Curvas de DSC – detalhe da região entre 200 e 500°C do aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio). ....	116
FIG. 4.26 Curvas de DSC – ciclagem térmica entre -150 e 150°C (10°C/min) após aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio). ....	118

FIG. 8.1	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição Bruta de Fusão (AM1) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	127
FIG. 8.2	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição Refundida para o Forjamento Rotativo (AM3) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	128
FIG. 8.3	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a quente (AM4) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	129
FIG. 8.4	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	130
FIG. 8.5	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5), secção longitudinal, nas cargas de (a,c) 1 gf (9,81 mN) e (b,d) 20 gf (196,33 mN), e nas regiões de (a,b) ½ espessura e (c,d) ¼ da espessura. ....	131
FIG. 8.6	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra refundida para a Fundição por Sucção a Vácuo (AM6), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	132
FIG. 8.7	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN). .....	133
FIG. 8.8	Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7), secção longitudinal, nas cargas de (a,c) 1 gf (9,81 mN) e (b,d) 20 gf (196,33 mN), e nas regiões de (a,b) ½ espessura e (c,d) ¼ da espessura. ....	134

## LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1 Amostras selecionadas para análise associadas ao primeiro processamento termomecânico, VIM 51.....	67
TAB. 3.2 Amostras selecionadas para análise associadas ao processamento fundição por sucção a vácuo, VIM 51. ....	69
TAB. 3.3 Condições de tensão e tempo para o polimento eletrolítico, e tempo para contraste da microestrutura.....	71
TAB. 8.1 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Bruta de Fusão para as cargas de 1 e 20 gf.....	127
TAB. 8.2 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Bruta de Fusão para as cargas de 1 e 20 gf.....	127
TAB. 8.3 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Refundida para o forjamento rotativo, para as cargas de 1 e 20 gf. ....	128
TAB. 8.4 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Refundida para o forjamento rotativo, para as cargas de 1 e 20 gf. ....	128
TAB. 8.5 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a quente (AM4), para as cargas de 1 e 20gf. ....	129
TAB. 8.6 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a quente (AM4), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	129
TAB. 8.7 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	130
TAB. 8.8 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	130
TAB. 8.9 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	131
TAB. 8.10 Tabela apresentando as propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	132

TAB. 8.11 T profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra refundida para fundição por sucção a vácuo, (AM6), para as cargas de 1 e 20 gf.....	132
TAB. 8.12 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), para as cargas de 1 e 20 gf.....	133
TAB. 8.13 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	133
TAB. 8.14 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf.....	134
TAB. 8.15 Tabela apresentando as profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf. ....	135
TAB. 8.16 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf.....	135

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

AM	–	amostra
NiTi	–	intermetálico níquel-titânio
$W_{\text{elástico}}$	–	trabalho de deformação elástica
$W_{\text{plástico}}$	–	trabalho de deformação plástica
$W_{\text{total}}$	–	trabalho de deformação total
$F_{\text{máx}}$	–	força máxima

### SÍMBOLOS

A	–	fase-mãe
A	–	Ampère
$A_f$	–	temperatura final de reversão da martensita em austenita
$A_i$	–	temperatura início da reversão da martensita em austenita
$A_p$	–	área de projeção da indentação
B19'	–	martensita com estrutura monoclinica
B2	–	austenita, com estrutura cúbica do tipo CsCl, fase mãe das ligas de NiTi
CCC	–	cúbica de corpo centrado
$C_{it}$	–	fluência da indentação
CsCl	–	Cloreto de Césio
DH	–	dureza dinâmica
DH-1	–	dureza dinâmica elasto-plástica
DH-2	–	dureza dinâmica plástica
DHV	–	dureza dinâmica Vickers
E	–	módulo de elasticidade
$E_{it}$	–	módulo de indentação
F	–	carga = força
F2M	–	forja de 2 martelos

F4M	–	forja de 4 martelos
gf	–	unidade de força/carga, grama-força
h	–	deslocamento do indentador
H	–	histerese
h <sub>1</sub>	–	profundidade da indentação no início da aplicação da carga máxima
h <sub>2</sub>	–	profundidade da indentação ao fim do tempo de espera na carga máxima
h <sub>c</sub>	–	profundidade de contato da indentação
H <sub>it</sub>	–	dureza de indentação
h <sub>p</sub>	–	profundidade de indentação ao final após a descarga – indentação permanente
h <sub>r</sub>	–	profundidade de indentação com perfeito retorno elástico
M	–	fase produto (martensita)
M <sub>f</sub>	–	temperatura final da transformação martensítica
M <sub>i</sub>	–	temperatura de início da transformação martensítica
min	–	unidade de tempo, minuto
nm	–	unidade de comprimento, nanômetro
R	–	fase intermediária de ligas de NiTi, que possui uma estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo $\alpha$
S	–	rigidez do contato entre o indentador e a amostra
T <sub>0</sub>	–	temperatura de equilíbrio
T <sub>d</sub>	–	temperatura de deformação
T <sub>f</sub>	–	temperatura de fusão
W	–	trabalho mecânico
$\eta_{it}$	–	razão elástica da indentação
$\nu_i$	–	coeficiente de Poisson do indentador
$\nu_s$	–	coeficiente de Poisson da amostra

## LISTA DE SIGLAS

ASM	<i>American Society for Metals</i>
BSE	<i>Backscattering Electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
CENIMAT/i3N	Centro de Investigação de Materiais
DEM	Divisão de Engenharia Mecânica
DRX	Difração de Raio-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	<i>X-ray Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X)
EMF	Efeito Memória de Forma
FCT	Faculdade de Ciência e Tecnologia
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Filamento de Emissão de Campo)
FF	final de forjamento
HV	dureza Vickers
IG	interior do grão
ICEx	Instituto de Ciências Exatas
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITA	Instituto Tecnológico da Aeronáutica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SE	Superelasticidade
SE	<i>Secondary Electron</i> (Elétrons Secundários)
UFF	Universidade Federal Fluminense
UNL	Universidade Nova de Lisboa
UPT	Universidade Politécnica de Timisoara
VAR	<i>Vaccum Arc Remelting</i> (Refusão a Arco Elétrico)
VIM	<i>Vaccum Induced Melting</i> (Fusão por Indução à Vácuo)
WDS	<i>X-ray Wavelength Dispersive Spectrometer</i> (Espectrômetro de Comprimento de Onda Dispersiva de Raio-X)

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a evolução microestrutural de uma liga de NiTi, rica em Ni, elaborada em um forno de fusão por indução a vácuo (com cadinho de grafite) e posteriormente refundida em um forno de arco elétrico com eletrodo não consumível de tungstênio (atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado com água) com o intuito de obter arames processados por 2 rotas distintas: (i) forjamento rotativo com etapas iniciais a quente e por fim a frio; e (ii) fundição por sucção a vácuo em molde de cobre refrigerado com água. Onde os produtos finais obtidos foram: (i) arame de 5,5 mm de diâmetro no forjamento rotativo, limitado a este diâmetro pela incidência de trincas no processamento; e (ii) arame de 3,0 mm de diâmetro na fundição por sucção, em função do diâmetro interno do molde utilizado. As características microestruturais foram avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e as características composicionais foram avaliadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de ultramicrodureza Vickers instrumentada.

Por intermédio da análise conjunta dos resultados de MEV/EDS e DRX, fundamentados com dados da literatura, foi possível constatar que a liga em estudo continha um nível significativo de contaminação de O e C através da presença de carbetos e óxidos provenientes da fusão em cadinho de grafite no forno VIM e/ou atmosfera / matéria prima contida no momento desta operação. Característica esta que possivelmente contribuiu de maneira deletéria para a limitação da trabalhabilidade do material no forjamento rotativo, no entanto não impediu o processamento via fundição por sucção a vácuo para obter de arame de 3 mm diâmetro.

Tanto com o processamento termomecânico imposto via forjamento rotativo como por fundição por sucção a vácuo foi possível garantir um grau superior de homogeneidade microestrutural ao final dos processamentos para obter produtos que já exibissem evidências de transformação de fases martensítica e reversa. Contudo era evidente que o arame final do forjamento exibia um nível de encruamento residual que suprimiu parcialmente a sua capacidade de transformação. Como o arame fundido por sucção a vácuo apresentava evidências de estrutura parcialmente cristalizada. Neste caso, em ambos os produtos finais dos processamentos em estudo, o uso do tratamento térmico para o recozimento a 500°C por 30 minutos foi suficiente para recristalizar a estrutura do forjado e completar a cristalização do fundido por sucção. Além de prover alguma precipitação na estrutura da liga em ambos os produtos, evidenciada pelas transformações de fase em duas etapas no resfriamento e uma única no aquecimento.

No entanto, o arame resultante da fundição por sucção a vácuo apresentou curvas de DSC mais definidos, relevando uma superior homogeneidade microestrutural consoante com dados da literatura quando comparado este tipo de processo a fundição convencional. Somado a um comportamento mecânico muito próximo do forjamento, baseado nas propriedades estudadas através das medidas de ultramicrodureza instrumentada. Com evidências de maior capacidade de recuperação elástica na condição somente fundida quando comparada a forjada ao final do processamento.

## ABSTRACT

The present work had the aim to evaluate the microstructure evolution of the NiTi alloy, (Ni-rich), produced by VIM (Vacuum Induction Melting), (with graphite crucible) and remelted in electric arc furnace with a not consumable electrode the tungsten (argon atmosphere and a cooper crucible in water cooled) with purpose of obtain processed wires by 2 distinct routes: (i) swaging with hot initials stages and cold one at the end; and (ii) vacuum suction casting in water cooled copper mold. The final products were: (i) 5.5 mm diameter wire in swaging, limited to this size by the incidence of cracks in processing; and (ii) 3.0 mm diameter wire in the casting by suction, depending on the internal diameter of mold used. The microstructural characteristics were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM), and compositional characteristics were evaluated by X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The mechanical properties were evaluated through the Instrumented Ultramicrohardness Vickers tests.

Through the joint analysis of the results of SEM/EDS and XRD, supported by data from the literature, it was found that the alloy under study contained a significant level of contamination by O and C through the presence of carbides, and oxides from the merger in graphite crucible in the furnace VIM and/or also through the atmosphere/raw material contained at the time of this operation. This characteristic possibly contributed as a deleterious way to limiting the workability of the material in swaging, however was not a limitation for the processing by vacuum suction casting for 3 mm wire diameter.

Both with thermomechanical processing imposed swaging as vacuum suction casting was possible to guarantee a grade of microstructural homogeneity at the end of processing for products which already display evidence of martensitic phase transformation and reverse. However, it was apparent that the wire end featured a level of forging residual work hardening which removed partially to your processing capacity. As the wire cast by vacuum suction presented evidence of partially crystallized structure. In this case, in both final products obtained by the processes in study, the use of annealing heat treatment at 500°C for 30 minutes was enough for recrystallize the forged structure and complete the crystallization of vaccum suction casting. And, also was enough to provide some precipitation in alloy structure in both products, which was evidenced by the phase transformations in two stages on cooling and a single on heating.

However, the resulting wire of vacuum suction casting presented DSC curves more defined, with a superior microstructural homogeneity according with literature data. When compared this kind of process with the conventional casting, is possible to verify a mechanical behavior very close to forging, based on the properties studied by instrumented ultramicrohardness measures, showing a higher capacity of elastic recovery on condition only casted when compared to forged at the end of the processing.

## 1 INTRODUÇÃO

Os primeiros relatos da descoberta do efeito memória de forma foram feitos na década de 1930. De acordo com Otsuka e Wayman (1998), Ölander descobriu o comportamento pseudoelástico nas ligas de Au-Cd em 1932.

Posteriormente, Greninger e Mooradian (1938) observaram a formação e o desaparecimento de uma fase martensítica quando se diminuía ou aumentava a temperatura em uma liga de Cu-Zn.

A base do fenômeno do efeito de memória de forma regido pelo comportamento termoelástico da fase martensítica foi amplamente relatado uma década mais tarde, por Kurdjumov e Khandros (1949).

No início dos anos 60, nomeadamente em 1962, Buehler e colaboradores, do U. S. Naval Ordnance Laboratory, descobriram o efeito de memória de forma numa liga equiatômica de níquel e titânio, podendo ser considerado um avanço no domínio dos materiais com memória de forma (BUEHLER, *et al.*, 1967). Essa liga foi nomeada Nitinol, devido aos símbolos dos elementos principais (Níquel-Titânio) e as iniciais do laboratório “Naval Ordnance Laboratory”. Desde então, têm sido conduzidas intensas investigações para elucidar os mecanismos básicos de seu comportamento. Os primeiros esforços para explorar o potencial da liga NiTi para material de implante foram feitos por Johnson e Alicandri em 1968 (CASTLEMAN *et al.* 1976).

Essas ligas têm a notável propriedade de “lembrar” suas formas anteriores. Esta “inteligente” propriedade é o resultado de estas ligas promoverem mudança de fase com natureza adifusional (martensítica), em resposta a uma mudança de temperatura ou aplicação de solicitação mecânica (SILVA, *et al.*, 2011).

As ligas do sistema níquel-titânio (Ni-Ti) com memória de forma, com uma composição próxima da equiatômica associada ao intermetálico NiTi, têm sido investigadas largamente desde a sua descoberta, essencialmente devido às suas especiais propriedades físicas e mecânicas, nomeadamente a Superelasticidade (SE), o Efeito Memória de Forma (EMF), excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade.

O efeito memória de forma (EMF) requer um incremento de temperatura até o campo da fase mãe, após a deformação no campo martensítico, em contraposição a

superelasticidade (SE) que ocorre de forma isotérmica. Neste último caso, SE, a aplicação de uma tensão no campo de estabilidade da fase mãe (fase B2 das ligas NiTi) sob condição isotérmica, resulta em grandes deformações para tensões em torno de 400 MPa, em tração, as quais encontram-se num patamar superior ao do EMF (em torno de 200 MPa em tração uniaxial). No caso da SE a forma inicial é completamente recuperada durante a descarga, enquanto no EMF somente após o aquecimento até o campo de estabilidade da fase B2 (OTSUKA, REN, 2005).

As ligas de NiTi em temperaturas elevadas possuem a estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) desordenada e com a redução da temperatura sofre uma transformação alotrópica para uma estrutura cúbica ordenada do tipo CsCl, denominada de austenita B2 (fase-mãe da transformação martensítica) (MARGOLIN *et al.*, 1953; POOLE, HUME-ROTHERY, 1954). Com o resfriamento a partir da fase B2, ocorre uma transformação para a fase martensítica formando a fase B19' com estrutura monoclinica (OTSUKA, REN, 2005). Quando a liga apresenta um nível mais elevado de tensão residual (originada de encruamento e/ou presença de precipitados coerentes e semicoerentes), pode ocorrer primeiramente a transformação para a fase intermediária R que possui uma estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo  $\alpha$  (FUKUDA *et al.*, 1992; SABURI, 1998). Esta transformação é caracterizada por um acentuado aumento da resistividade elétrica com a temperatura de histerese extremamente pequena (OTSUKA, REN, 2005).

Desta forma, as ligas de NiTi possuem uma ampla utilização na área tecnológica como atuadores, em conectores elétricos, indústria eletrônica, bem como aplicação na área médica e odontológica como fios ortodônticos, instrumentos endodônticos, arames de fixação de ossos, entre outros (MIYAZAKI, 1996; OTSUKA, WAYMAM, 1998; TOBUSHI *et al.*, 2010).

Devido à elevada reatividade do Ti com oxigênio e carbono, a fusão dessas ligas em cadinho de grafite deve ser evitada (preferencialmente em cadinho de cobre refrigerado) e deve ser feita preferencialmente sob vácuo ou em atmosfera inerte, sendo comercialmente utilizadas técnicas como a de forno de fusão a arco elétrico (VAR) ou por feixe de elétrons (EBM), ou ainda por indução sob vácuo (VIM) (FRENZEL, *et al.*, 2004). Os lingotes obtidos são depois conformados a quente (por forjamento, laminação ou extrusão) em temperaturas superiores a 800°C, devido a maior ductilidade do intermetálico NiTi na estrutura CCC quando comparada a B2 na estrutura cúbica CsCl. A maioria dos processos de deformação a frio pode ser aplicada a estes materiais, mas a

sua capacidade de encruamento é muito acentuada e por isso torna-se necessário fazer um recozimento ou solubilização entre as etapas de deformação a frio. Ao final do processamento do material em função das propriedades finais desejadas pode-se proceder a tratamentos térmicos finais associados a envelhecimento, conformação com baixo grau de deformação e/ou recozimento sob tensão (FERNANDES, 2003).

Outro processo utilizado para obtenção de peças de ligas de NiTi é a fundição por sucção a vácuo (rápida solidificação). Processo este que resulta em peças no formato final e acabamento superficial elevado a partir da solidificação em altas taxas de resfriamento, que se torna possível a partir do metal líquido refundido obtido previamente pelo processo VIM, EBM ou VAR, ou resultante da elaboração/fusão direta de pedaços ou pastilhas prensadas/sinterizadas dos metais Ti e Ni de alta pureza pelo processo VAR. O material da liga no estado líquido em um cadinho de cobre, sob atmosfera de argônio, é vazado por intermédio da abertura de uma válvula de modo a preencher o interior de um molde de cobre em vácuo e refrigerado com água. Assim pela diferença de pressão entre a câmara de fusão e molde de solidificação, o metal líquido é succionado para o interior do molde a temperatura ambiente (ou da água que o refrigera). Com isto, tem-se como resultante uma taxa de resfriamento acelerada que resulta numa microestrutura homogênea e grãos muito mais finos quando comparado ao molde convencional de cadinho de grafite ou grandes seções transversais solidificadas em moldes/cadinhos de cobre. Em alguns casos, pode-se obter uma estrutura semicristalina ou até mesmo amorfa em função da taxa de resfriamento alcançada e características da liga processada (H. HONES *et al.*, 2001; L. BATTEZZATI *et al.*, 2007)

## 1.1 POSICIONAMENTO DA PROPOSTA

A presente dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais insere-se no contexto de um projeto de pesquisa coordenado pela professora Anderson dos Santos Paula que visa o mapeamento das propriedades termofísicas, estrutural e evolução da dureza ao longo das etapas de processamento termomecânico de ligas de NiTi, associando as variáveis de processamento (composição química, solidificação e processamento térmico e/ou mecânico). No que diz respeito aos materiais processados via forjamento rotativo,

alguns estudos prévios foram conduzidos neste sentido, envolvendo uma dissertação de mestrado defendida em 2013 visando à otimização das condições de solubilização e envelhecimento de um arame de uma liga rica em Ni produzida via forjamento rotativo (TEIXEIRA, 2013), e uma tese de doutorado associada ao estudo dos fenômenos de recuperação e recristalização pós-deformação via compressão uniaxial a temperatura ambiente em duas ligas ricas em Ni (RIBEIRO, 2015). Atualmente vem sendo conduzida no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/i3N), da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) de Portugal, o desenvolvimento de uma tese de doutorado por Patrícia Freitas Rodrigues (bolsistas do Programa Brasileiro Ciência sem Fronteiras), sob orientação do Professor Francisco Manuel Braz Fernandes e coorientação da professora Andersan dos Santos Paula, visando aperfeiçoar os parâmetros de processamento via forjamento rotativo a quente e a frio para posterior produção de fios finos trefilados de ligas de NiTi ricas em Ni. Todas as ligas em questão foram elaboradas pelo professor Dr. Jorge Otubo do ITA e doadas para estes estudos, onde o processo de fusão/elaboração adotado foi o VIM em cadinho de grafite.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista que em diversos ramos o Brasil se faz consumidor deste material, mas as empresas brasileiras que o comercializam se restringem ao máximo a manipulação nas suas etapas finais de processamento que envolve operações de corte e tratamentos térmicos/mecânicos finais (memorização da forma) a partir de matéria-prima na forma de chapa/folha/fios importados de países como Estados Unidos, Alemanha e China. A busca por entendimento de bases fundamentais teóricas e práticas de processamento pelos pesquisadores brasileiros trará resultados e avanços quanto (i) ao processamento metalúrgico das ligas de NiTi com efeito de memória de forma e superelasticidade com variação de pureza, (ii) ao entendimento da evolução das propriedades termofísicas e texturais da liga, e (iii) a aplicação adequada da liga na engenharia e medicina/odontologia.

A pesquisa é de fundamental importância, pois o Brasil virá se beneficiar profundamente com a disseminação do conhecimento em relação ao domínio do

processamento e até mesmo da produção da liga, que pode trazer interesse a empreendedores e/ou empresários já consolidados ou não no meio metalúrgico.

### 1.3 OBJETIVO

O objetivo da presente dissertação de mestrado foi avaliar a evolução estrutural e termofísica ao longo das etapas de processamento de uma liga de NiTi rica em Ni elaborada em escala laboratorial fundida por fusão por indução a vácuo (VIM) e refundida por processo de fusão a arco elétrico (VAR), com eletrodo não consumível de tungstênio e em atmosfera de argônio, submetidos a duas rotas de processamento, a fim de obter barra/arame:

- 1) Forjamento rotativo a quente e posterior a frio.
- 2) Fundição por sucção a vácuo, direta do metal líquido refundido.

Com o intuito de alcançar tal objetivo foram conduzidos os seguintes processamentos e análises, com extração de amostras ao longo das etapas de processamento (fundida VIM, refundida VAR (prévias ao forjamento e a fundição por sucção), após a última etapa de forjamento rotativo a quente e do a frio, e após a fundição por sucção a vácuo em molde de cobre refrigerado com água).

- Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) a fim de avaliar a evolução das temperaturas e sequências de transformação de fases;

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) vinculada a microanálise elementar com o espectrômetro de energia dispersiva de Raio-X (EDS) para avaliar as características composicionais do material fundido inicialmente e subsequente refusões, e evolução microestrutural ao longo das etapas de processamento (forjamento e fundição por sucção a vácuo);

- Difração de raios-x a temperatura ambiente para definir as fases presentes no material em função das condições de processamento em estudo;

- Ultramicr dureza instrumentada a temperatura ambiente para verificar a evolução das propriedades mecânicas ao longo das etapas de processamento selecionadas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CONCEITOS BÁSICOS – TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

O nome martensita foi originalmente utilizado para designar o constituinte resultante da decomposição da austenita durante a têmpera dos aços comuns. A observação posterior de que algumas ligas não ferrosas também sofriam este tipo de reação fez com que o termo se estendesse à denominação a qualquer produto de uma transformação adifusional assistida por tensão cisalhante (GUIMARÃES, 1981).

Na segunda década do século passado Bain descobriu a existência de uma deformação intrínseca à transformação (mudança de forma) e propôs um mecanismo pelo qual a martensita poderia ser formada com um mínimo de movimentação atômica partindo da austenita. O mecanismo proposto foi descrito como deformação homogênea em que o movimento coordenado dos átomos converte a malha de Bravais cúbica de face centrada (cfc) da austenita, fase-mãe (A), na tetragonal de corpo centrado (tcc) ou cúbica de corpo centrado (ccc) da martensita (M), no que se refere a ligas ferrosas (GUIMARÃES, 1981).

Na FIG. 2.1 é mostrado de forma esquemática a correspondência entre a rede cfc e a rede tcc.

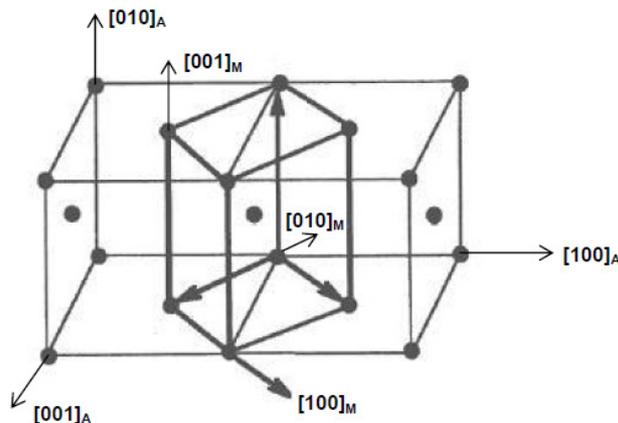


FIG. 2.1 Representação esquemática da correspondência entre as redes cfc e tcc. (BHADESHIA, 2001).

Assim a expressão transformação martensítica é o nome dado às transformações de fases onde não há a presença do fenômeno difusional, ou seja, é um tipo de transformação de fases na qual não há difusão de átomos, mas sim um movimento coordenado dos átomos da rede cristalina (OTSUKA, WAYMAN,1998). Para que essa transformação aconteça, é necessária a aplicação de componentes ou tensões cisalhantes internas na microestrutura do material resultante de abaixamento de temperatura, e em alguns casos de aplicação de tensão externa. Sendo assim, a transformação é um fenômeno adifusional. Essas tensões cisalhantes geradas no interior do material (por esforço externo ou por um gradiente de temperatura, que inibe a difusão) são responsáveis por se obter uma nova geometria na estrutura, ou seja, os parâmetros de rede da fase produto (martensita) não são os mesmos da fase mãe. Após a transformação a vizinhança atômica e a composição química permanecem inalteradas (GUIMARÃES, 1983). Na FIG. 2.2 é mostrado o modelo do mecanismo envolvido na transformação martensítica.

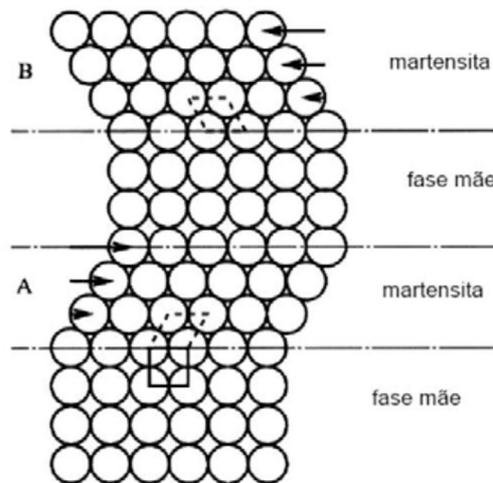


FIG. 2.2 Modelo da transformação martensítica (Morris e Olson, 1986).

Como mencionado anteriormente, a transformação martensítica ocorre na estrutura do material da fase mãe, onde sua estrutura é uma função da liga em estudo. A fase produto ocorre por um processo que pode ser descrito por um cisalhamento no interior do grão do material, com estrutura com relação de orientação com a da fase mãe. Na nova estrutura da fase produto, os átomos de carbono, nitrogênio e demais elementos de liga permanecem em solução (caso estejam solubilizados na fase mãe). Onde a presença de elementos intersticiais em teores acima do limite de solubilidade na estrutura resultante da fase produto (p.ex. a ccc para os aços) determina que ocorra uma distorção nesta

estrutura e resulte assim em um reticulado distinto para acomodar a condição supersaturada em átomos intersticiais (p.ex. a distorção tetragonal de corpo centrado (tcc) dos aços).

Já no caso das ligas em estudo, a fase mãe e produto são associadas a um intermetálico (NiTi) de estruturas ordenadas, que seguem preceitos similares das transformações martensíticas nos aços, mas por alguns fatores que são descritos nesta revisão associados a solubilidade nula de átomos intersticiais na estrutura cristalina das fases associadas a liga resultam em aspectos muitos distintos na transformação. Na TAB. 2.1 são apresentadas as principais características das fases envolvidas na transformação martensítica de uma liga de NiTi, ou seja, a fase produto martensita denominada de B19' e a fase mãe denominada de austenita B2.

TAB. 2.1 Características gerais das fases martensita e austenita em ligas de NiTi.

<b>Martensita (B19')</b>	<b>Austenita (B2)</b>
Fase de baixa temperatura ( $T < M_i$ )	Fase de alta temperatura ( $T > A_i$ )
Estrutura Monoclínica	Estrutura cúbica ordenada do tipo CsCl
Menos rígida	Fase de maior rigidez
Flexível e facilmente deformável	Maior dureza e menos flexível
Estrutura com macla de contornos móveis quando submetido à tensão externa, fenômeno denominado de demaclagem ou reorientação de variantes.	Estrutura que pode se manter instável (transformando-se em martensita) enquanto for submetida à tensão externa.
Associada ao Efeito Memória de Forma vinculada a demaclagem da martensita que apresenta reversão cristalográfica ao ser aquecida até o campo de B2.	Associada a superelasticidade em condições isotérmicas que resulta em formação de martensítica sob tensão e reversão da transformação com a remoção desta.

### 2.1.1 Aspectos termodinâmicos da transformação

Na FIG. 2.3 é possível observar a variação de energia livre das fases (mãe – A e produto - M) envolvidas na transformação martensítica. Quando o material se encontra em um campo de alta temperatura em que a fase mãe é estável, a energia livre apresenta-se menor que a fase produto. No entanto reduzindo-se a temperatura, ao alcançar a

temperatura  $T_0$ , a energia livre tanto da fase mãe quanto da fase produto se igualam, ou seja, chegam à temperatura de equilíbrio.

O processo de transformação terá seu início em uma temperatura muito menor em relação ao  $T_0$  e como consequência, um nível alto de tensão cisalhante resultante ter-se-á quando for atingida uma diferença ( $\Delta$ ) entre as energias livres das fases envolvidas diretamente associada à força motriz suficiente para iniciar a transformação (Temperatura  $M_i$ ).

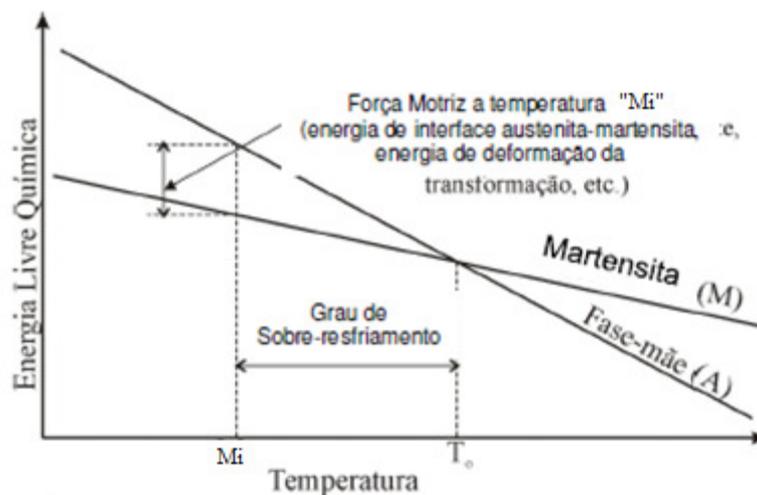


FIG. 2.3 Diagrama esquemático da variação da energia livre em função da temperatura para ocorrência da transformação martensítica (adaptado de WAYMAN,1996).

### 2.1.2 Transformação martensítica

Como mencionado anteriormente, a transformação martensítica está associada a uma mudança na estrutura cristalina gerando uma grande deformação ao redor da fase produto (martensita) formada a partir da fase mãe (austenita). Para reduzir essa deformação, existem duas maneiras no processo de nucleação e crescimento da fase martensítica: movimentação de discordâncias ou maclagem. Sendo ambos os processos assistidos por tensões cisalhantes. Como a transformação se inicia a partir da fase mãe, irá existir uma região de interface entre a fase mãe e a fase produto (martensita) em que os átomos pertencem a essas duas regiões, chamada plano de hábito, FIG. 2.4 (FUNAKUBO, 1997).

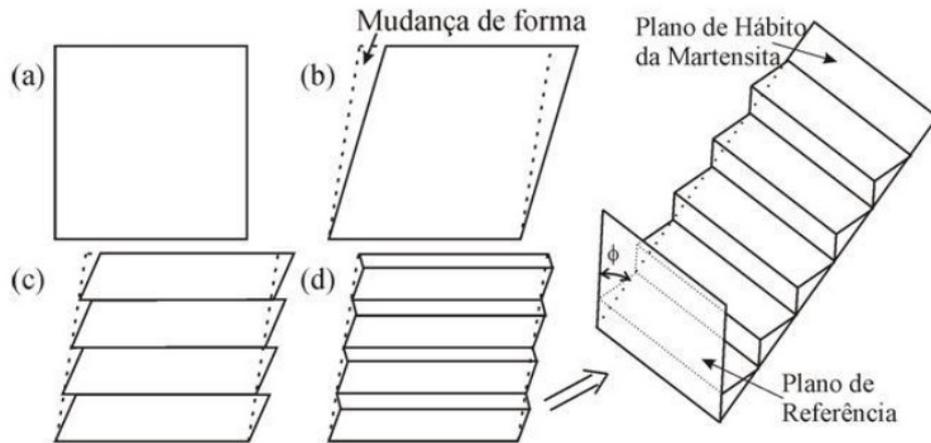


FIG. 2.4 Aspecto cristalográfico da transformação martensítica – transformação de fase adifusional com mudança da estrutura cristalina e maclagem em cada núcleo formado/crescido dos cristais de martensita (adaptado de FUNAKUBO,1987).

Para os materiais que apresentam transformações martensíticas, três fatores são importantes: energia volumétrica, energia interfacial e energia de deformação (elástica e plástica) associada à distorção elástica e deformação plástica. Sendo, dessa forma, a transformação martensítica classificada em: não-termoelástica e termoelástica. Na transformação martensítica não-termoelástica todos os fatores contribuem efetivamente como força motriz para a transformação. Enquanto na transformação martensítica termoelástica os fatores associados à energia interfacial e energia de deformação plástica são desprezíveis, permitindo que fenômenos como o Efeito Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE) se façam presentes. A justificativa para isto normalmente está associada ao limite de solubilidade nulo de átomos intersticiais na fase mãe (e por consequência na fase produto) e a pequena diferença de volume destes nas fases envolvidas na transformação (OTSUKA, WAYMAN, 1998), garantindo desta forma que haja reversibilidade cristalográfica assistida por cisalhamento na reversão da transformação da fase produto para a fase mãe.

No presente trabalho, o enfoque está associado a uma liga de NiTi passível de transformação martensítica termoelástica, fazendo-se presente o EMF e a SE, em função do campo de temperatura de manipulação.

### 2.1.3 Temperaturas de transformação de fase

As ligas que apresentam o efeito de memória de forma ou a superelasticidade podem apresentar duas ou mais estruturas cristalinas dependendo da temperatura ou estado de tensão. A primeira estrutura é denominada fase-produto (martensítica), metaestável a baixa temperatura ou sob tensão em alta temperatura, e a segunda a fase-mãe (alta temperatura).

Quando este tipo de liga no estado martensítico é aquecida, ela começa a reverter-se em austenita, e por outro lado, quanto a austenita é resfriada, ela começa a transformar-se em martensita, como pode ser visto na FIG. 2.5. A temperatura em que a martensita começa a se transformar em austenita no aquecimento é chamada  $A_i$  e a temperatura em que a transformação se completa é chamada de  $A_f$ . Esta é a temperatura acima da qual a martensita torna-se totalmente instável. Já na temperatura  $M_i$  (temperatura de início da transformação), a austenita começa a se transformar em martensita no resfriamento. A temperatura de fim da transformação austenita- martensita é chamada de  $M_f$  (OTSUKA, WAYMAN ,1998).

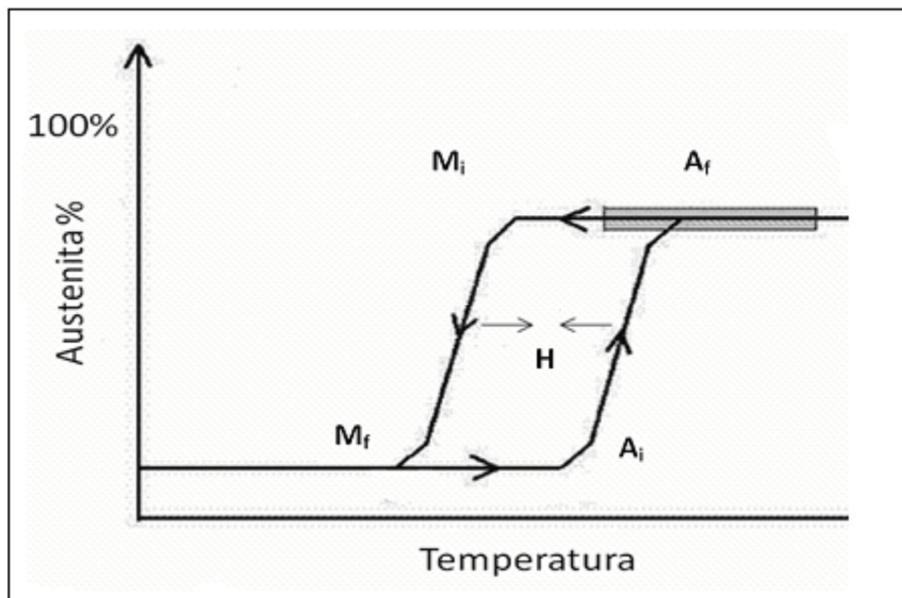


FIG. 2.5 Transformação martensítica e histerese (H) (adaptado KUHN *et al.* 2001).

O intervalo de temperatura durante o resfriamento para que se dê a transformação austenita-martensita é um pouco menor do que para a transformação reversa no aquecimento. A diferença entre as temperaturas de transição associadas às transformações

no aquecimento e resfriamento é chamada de histerese (H). A Histerese é geralmente definida como a diferença entre as temperaturas em que 50% do material se transformou em austenita após o aquecimento e 50 % do material se transformou em martensita após o resfriamento, sendo que esta diferença para as ligas de NiTi varia entre 20 e 30°C (BUEHLER *et al.*, 1967; FUNAKUBO, 1987).

## 2.2 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE

Como mencionado anteriormente, os materiais que apresentam a transformação martensítica termoelástica possuem dois efeitos: o efeito memória de forma e a superelasticidade, conforme delimitado no diagrama tensão-temperatura da FIG. 2.6.

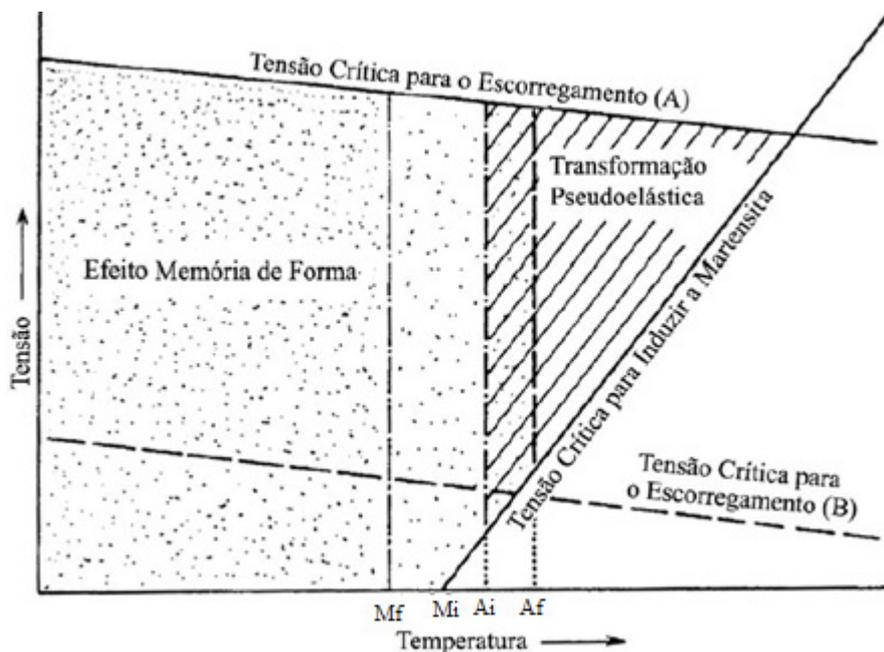


FIG. 2.6 Diagrama esquemático representando a região de efeito de memória de forma e pseudoelasticidade em coordenadas de temperatura-tensão (adaptado de OTSUKA, 1998).

Fisicamente, tanto o efeito memória de forma (EMF) como a superelasticidade (SE) estão relacionados às transformações martensíticas cristalograficamente reversíveis.

Apesar de não ser uma condição necessária, a transformação martensítica associada ao EMF é geralmente termoelástica (OTUBO *et al.*, 1997). É caracterizado por uma transformação de fase reversível ao aplicar uma tensão, estando o material completamente

no estado martensítico (temperatura abaixo de  $M_f$ ), que resultará em uma deformação macroscópica aparente e microscopicamente na reorientação das variantes da martensita. No entanto, após o aquecimento adequado (temperatura acima de  $A_f$  – temperatura final de reversão da martensita em fase mãe) o material retorna à sua forma anteriormente estabelecida, “memorizada”, ou seja, retorna a sua estrutura original da fase mãe (austenítica), respeitando orientação cristalográfica prévia da região que deu origem a martensita não deformada.

Várias ligas que apresentam o efeito de memória de forma unidirecional podem ser condicionadas ou treinadas para possuírem memória de forma reversível (ou bidirecional), de modo que a alteração de forma ocorre tanto na transformação austenita-martensita (resfriamento) como na transformação reversa martensita-austenita (aquecimento), repetindo o processo a cada ciclo (OTUBO *et al.*, 1997).

Na FIG. 2.7 é mostrada a transformação da fase martensítica e o efeito de memória de forma. No resfriamento, a estrutura da fase mãe sofre maclação ao se tornar uma estrutura martensítica quando a temperatura é reduzida. Esta estrutura é chamada de martensita maclada. A estrutura martensítica é facilmente deformada pela tensão externa aplicada resultando numa mudança de forma macroscópica com manutenção da estrutura cristalina, sem movimentação de discordâncias, ou seja, simplesmente assistida pelo fenômeno de demaclagem que consiste na reorientação das variantes da martensita, que se dá pela movimentação dos contornos de suas maclas. Quando a martensita demaclada é aquecida ocorre à reversão da martensita para a fase mãe acontecendo resultando no efeito de memória de forma.

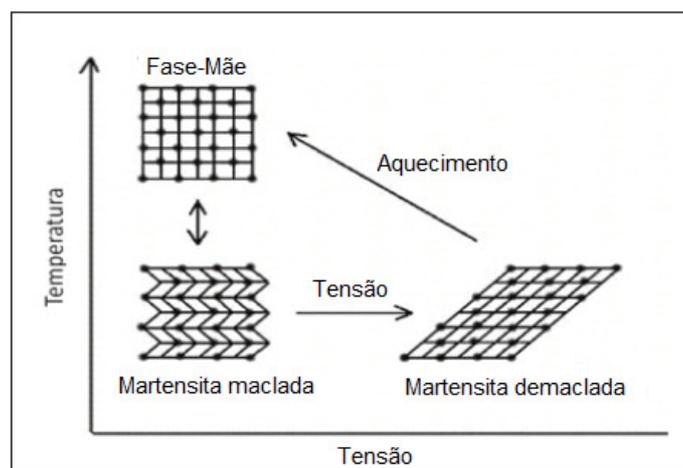


FIG. 2.7 Diagrama esquemático exemplificando as modificações estruturais durante a transformação da fase mãe para a fase martensita e o efeito memória de forma (adaptado de SHIMIZU *et al.*, 1987).

A pseudoelasticidade abrange dois fenômenos: o comportamento como borracha e Superelasticidade (SE), conforme indicado na FIG. 2.6, onde em ambos ao aplicar uma tensão no material a fase mãe presente transformar-se em martensita e ao remover a carga aplicada a martensita formada será revertida na fase mãe que lhe deu origem. A diferença básica entre ambos é que para além do comportamento como borracha ocorrer no intervalo de temperatura entre  $A_i$  e  $A_f$  (que impõe um misto de fase mãe e martensita coexistindo) a reversão da transformação não resulta na recuperação total da forma, como ocorre na superelasticidade. Assim na superelasticidade o material precisa estar completamente no campo da fase mãe, temperaturas um pouco acima de  $A_f$ , até uma temperatura limítrofe que a tensão necessária para induzir transformação martensítica é inferior para iniciar a deformação por deslizamento de discordâncias. A superelasticidade é baseada na formação da martensita induzida por tensão e sua completa reversão quando a tensão é reduzida a zero (OTUBO *et al.*,1997).

Fazendo-se uma comparação entre o EMF e a SE é possível chegar a uma conclusão, de que o EMF é um efeito mecânico e térmico, enquanto que a SE é um efeito somente mecânico tendo em vista sua premissa isotérmica para ocorrência.

## 2.3 LIGAS DE NiTi COM EMF E SE

### 2.3.1 Características Gerais

Dentre as ligas que apresentam o EMF e a SE, se encontram as ligas de NiTi. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Ti apresentado na FIG. 2.8 onde pode ser localizar num intervalo restrito e central de composição o intermetálico NiTi que define a matriz metálica destas ligas.

Três fases cristalinas podem ser encontradas nestas ligas binárias, em campos distintos de temperatura, sendo denominadas: austenita, fase-R e martensita. A austenita, denominada B2, possui estrutura cúbica ordenada do tipo cloreto de cézio (CsCl) e é estável no intervalo de mais alta temperatura que a fase produto, com dureza superior à da martensita B19'. A martensita associada à fase B19' possui estrutura monoclinica, se faz presente nos campos de mais baixa temperatura deste tipo de liga. A fase-R ocorre numa faixa de temperatura intermediária, e é uma transição de primeira ordem envolvendo uma diminuição contínua do ângulo  $\alpha$  da célula unitária à medida que a

temperatura diminuir (a partir de B2), mas a mesma também pode se formar no aquecimento a partir de B19'. Na realidade a fase-R formação devido também a uma transformação de natureza adifusional (martensítica), assumindo uma estrutural trigonal com distorção romboédrica no ângulo  $\alpha$  (FUKUDA *et al.*, 1992; SABURI, 1998).

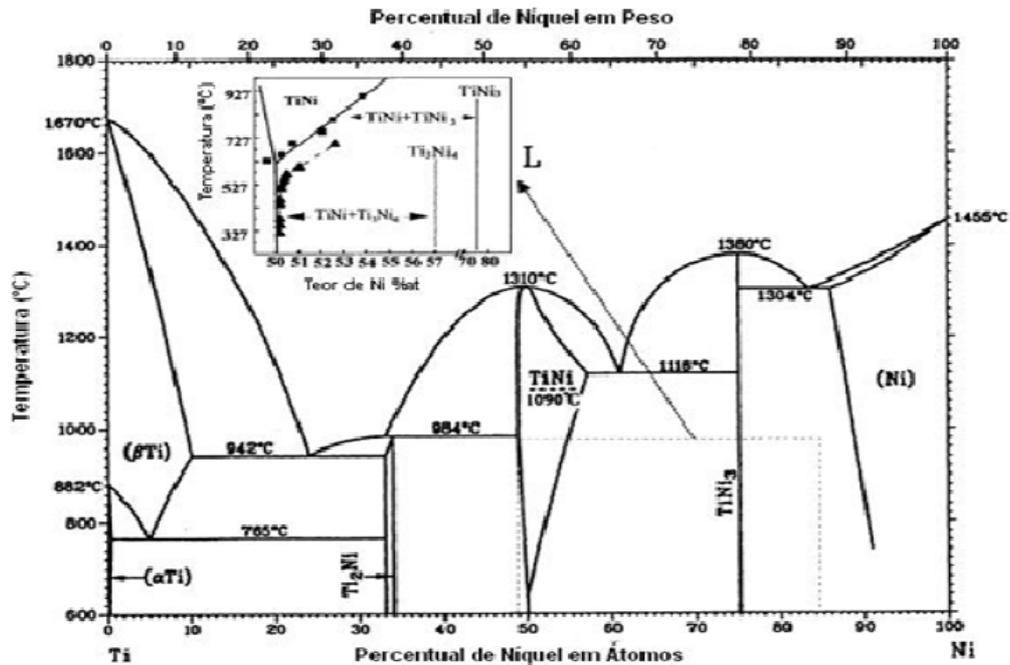


FIG. 2.8 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema Ni-Ti destacando o campo de interesse das ligas de NiTi (ASM International, 2000).

Na FIG. 2.9 é mostrada a representação das transformações de fase, sob ciclagem térmica, das ligas binárias de NiTi e na FIG. 2.10 as suas respectivas curvas típicas de calorimetria diferencial de varredura (“Differential Scanning Calorimeter” – DSC) em função das condições estruturais da liga para ocorrência da transformação em:

- 1 única etapa (único pico no DSC) pela transformação direta de B2→B19' e vice-versa (FIG. 2.10a);
- em múltiplas etapas (B2→R; B2→B19'; R→B2 no resfriamento e/ou de maneira reversa no aquecimento) devido ao intervalo de sobreposição das temperaturas (picos sobrepostos de DSC) de transformação das fases formadas no resfriamento e/ou aquecimento (FIG. 2.10b);
- em duas etapas (B2→R e R→B2 no resfriamento e/ou de maneira reversa no aquecimento) devido ao intervalo distintas das temperaturas (picos distintos) de transformação das fases formadas no resfriamento e/ou aquecimento (FIG. 2.10c).

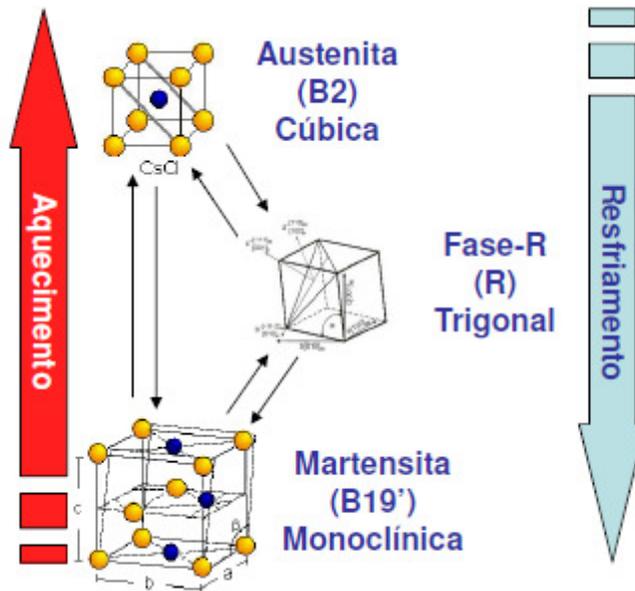


FIG. 2.9 Representação das transformações de fase, sob ciclagem térmica, nas ligas binárias -NiTi (adaptado de PAULA, 2006).

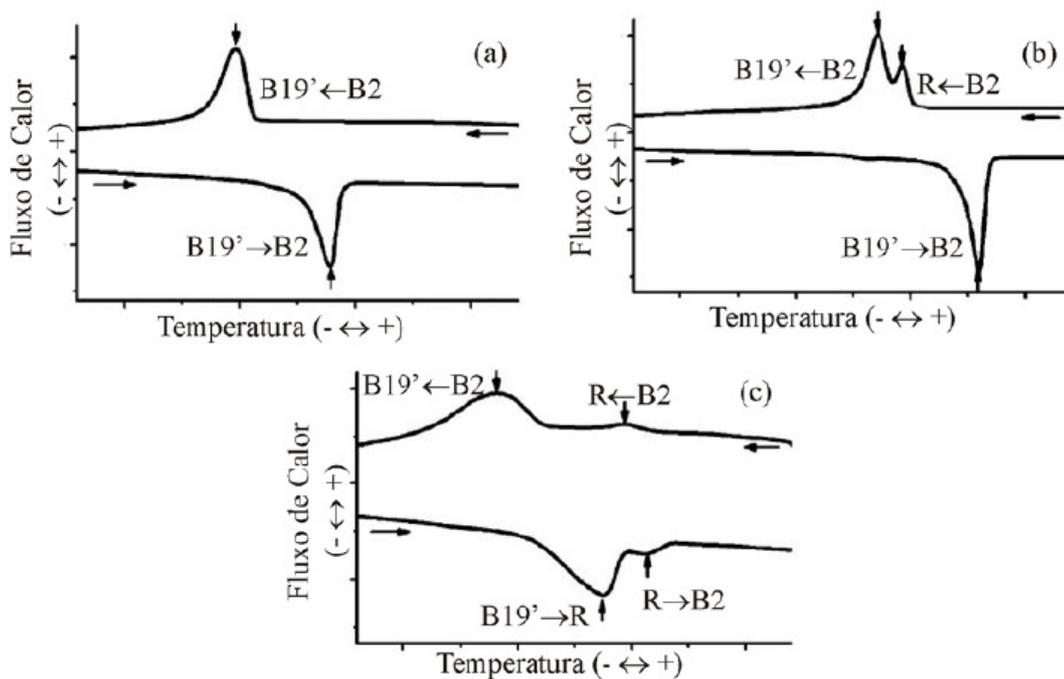


FIG. 2.10 Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) típicas para ligas binárias de NiTi com as respectivas transformações de fase (adaptado de OTSUKA, REN, 2005): (a) em uma única etapa no aquecimento e resfriamento, (b) em uma única etapa no aquecimento e em duas etapas com sobreposição parcial no resfriamento, (c) em duas etapas no aquecimento e resfriamento.

### 2.3.2 Elaboração das ligas

A produção de ligas de NiTi é feita principalmente pela fusão a vácuo, fusão por feixe de elétrons, fusão à arco ((MA e WU, 2000); (MENG, 2001)), fusão a vácuo de alta frequência em um cadinho de grafite ((NOH, 2001); (TSAI *et al.*, 1994), fusão por plasma, etc. Quando as ligas de NiTi são fundidas, podem haver efeitos desfavoráveis, especialmente de gases, tais como nitrogênio ou oxigênio. Outros problemas consistem nas condições adequadas para cristalização e minimização da micro e macro segregação ligadas a isso.

A liga pode também ser significativamente influenciada pelas impurezas incorporadas durante os processos de elaboração, conformação, tratamento térmico, etc. Como a destacar os gases ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) e carbono. Por isso a contaminação do material por inclusões não metálicas tem de ser evitada (SCHETKY e WU, 2005), como é o caso da formação de carboneto de titânio e óxido complexo de titânio e níquel na elaboração por fusão de ligas do sistema Ni-Ti. No caso das ligas a base do intermetálico NiTi, a concentração desses elementos metálicos individuais muda no intermetálico, em função do percentual de C e O presentes, assim como também sua temperatura de transformação para formação das fases R e B19' no resfriamento e R e B2 no aquecimento. Entre outros problemas decorrentes da fusão de Ni-Ti, existe a formação de fase NiTi<sub>2</sub> de baixo ponto de fusão, o que provoca uma forte tendência para a formação de trincas à quentes, e o carbeto e o óxido complexo em grande concentração/dimensão, que provoca redução no limite de resistência mecânica e fadiga do componente final (R. KOCICH *et al.*, 2013).

Resumindo, na estrutura resultante, inclusões do tipo Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>x</sub> e TiC (formados na fusão da liga), TiO<sub>2</sub> (formado na oxidação no estado sólido), etc., serão os responsáveis pela diminuição do teor de Ti na matriz. Há uma influência significativa dessas mudanças na composição das características de transformação da liga.

O requisito básico para a metalurgia destas ligas é a adesão estrita à composição química, condição principal para a obtenção da liga com o comportamento de transformação necessário. Outra condição, é a obtenção de uma excelente homogeneidade microestrutural da liga, que é também uma condição para confiabilidade funcional e garantia do comportamento de transformação. Um desvio de aproximadamente 0,1 % at. da composição química necessária, altera a temperatura de transformação em até 10 K.

Na FIG. 2.11 é possível observar a dependência da temperatura de transformação martensítica sobre o teor de níquel na liga, para além a incorporação de carbono na forma de TiC já sólido na liga (NiTi) ainda no estado líquido em função dos percentuais de Ni, Ti e C (R. KOCICH *et al.*, 2013).

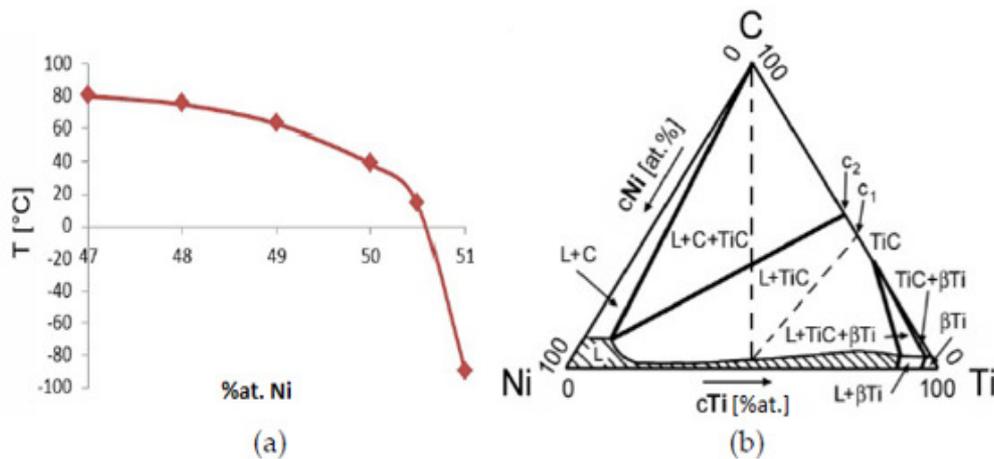


FIG. 2.11 (a) Dependência da temperatura da transformação martensítica (b) Sistema ternário Ni-Ti-C (R. KOCICH *et al.*, 2013).

Com base nos requisitos específicos de aplicações, tais como atuadores / sensores, controladores de temperatura, propriedades de fadiga, etc., várias ligas com a adição de um terceiro elemento resultando em uma liga ternária foram desenvolvidas (OTSUKA, WAYMAN, 1998; ZHANG *et al.*, 2006). Onde há uma possibilidade atenuada da dependência da concentração do Ni na temperatura de transformação martensítica da liga com outros elementos presentes, especialmente Cu, Fe, etc. No entanto não são descritos pormenores destes tipos de ligas, tendo em vista que o objeto de estudo deste trabalho são ligas binárias NiTi.

A citar como exemplo, comercialmente os nitinóis superelásticos contêm cerca de 350-500 ppm de oxigênio e 100-500 ppm de carbono. A pureza metalúrgica (estrutura do grão, presença de impurezas, etc.) depende do processo de preparação. As ligas de NiTi podem ser chamadas de ligas de alta pureza se contêm <100 ppm de oxigênio e <20 ppm de carbono. Estas ligas são preparadas em fornos de indução a vácuo (VIM) em cadinhos de grafite com a subsequente refusão repetida em fornos de arco a vácuo (VAR) e sistemas de filtros cerâmicos para tentar-se reduzir a incidência de inclusões pela retenção das mesmas (GRAHAM *et al.*, 2004).

### 2.3.2.1 VIM – Vacuum Induction Melting (Fusão por Indução a Vácuo)

O VIM é um dos processos utilizados na produção das ligas de NiTi. A tecnologia de fusão por indução a vácuo em cadinhos de grafite representa o principal método de preparação existente. A homogeneidade química dentro desta tecnologia pode ser obtida através do controle apropriado da energia (mistura da liga líquida). Quando se utiliza esta tecnologia, a qualidade da liga preparada dependerá fortemente do material do cadinho. Normalmente, o cadinho de grafite é o recomendado - onde o teor de oxigênio pode ser ausente; no entanto, a absorção de carbono deve ser considerada (há uma influência significativa do carbono sobre as características microestruturais e no comportamento da transformação). Durante a preparação do material num cadinho de grafite (FRENZEL *et al.*, 2004), verificou-se também que, no caso da utilização de pastilhas de Ni e barras / discos de Ti, era importante a disposição apropriada do material no cadinho. Mesmo a superfície interna do cadinho fosse coberta com discos de Ti, o teor de carbono na liga produzida era menor em comparação com o arranjo aleatório de carga. Este fenômeno é causado pela formação de uma camada de TiC, que atua como uma barreira de difusão. Verificou-se também que o teor de carbono depende fortemente da temperatura e do tempo de permanência da massa fundida no cadinho. Por esta razão, uma investigação mais intensiva desses efeitos foi realizada (ZHANG *et al.*, 2006). Foi estabelecido que com o aumento do tempo de permanência da fusão no cadinho o fundido fica enriquecido em carbono.

Na FIG. 2.11b (DU e SCHUSTER, 1998) é possível observar informações mais detalhadas sobre a secção isotérmica (a 1500°C - temperatura recomendada para a fusão de ligas à base de Ni-Ti) do sistema ternário Ni-Ti-C. A composição neste sistema é dada em % at. Mostra-se que existe uma região monofásica de líquidos estendendo-se desde a área de Ni puro até a área de Ti puro. Existe apenas uma estreita área de duas fases L + Ti $\beta$  que separa a área de material fundido da fase Ti $\beta$ . O diagrama também mostra que o material fundido dissolve certa quantidade de carbono (esta dissolução é limitada). O elemento fundido Ti e C não podem coexistir em estado de equilíbrio, devido a esta razão uma fase carbídica TiC é criada. O diagrama da FIG. 2.11b também prevê a existência de três fases no equilíbrio termodinâmico: carbono puro, fase carbídica TiC e Ni-Ti fundido empobrecido de Ti. As reações entre a massa fundida resultarão num material fundido

com maior teor de carbono e certa quantidade de TiC. Na prática, não se pode esperar esse equilíbrio.

Quando o NiTi fundido entra em contato com a grafite do cadinho, ocorre a interdifusão ocasionando um crescimento da camada de TiC crescendo a quantidade de carbono na liga fundida. Este processo inclui a difusão de carbono através de uma fina camada de TiC que cresce na fronteira entre TiC / NiTi fundido. Na fronteira entre grafite / TiC e o limite de TiC / material fundido espera-se equilíbrios termodinâmicos locais. Se utilizar um cadinho puro (novo) para preparar a liga, o primeiro lingote preparado terá um teor de carbono mais elevado que o seguinte. Este fato está de acordo com a criação da barreira de difusão de TiC acima descrita. Recomenda-se uma limpeza antes de iniciar a fusão de ligas em um cadinho não utilizado. Na FIG. 2.12 são apresentados exemplos de microestruturas de ligas fundidas dos tipos binária (Ni-Ti) e ternária (Ni-Ti-Co). Como consequência da preparação em cadinho de grafite, a presença de inclusões do tipo carbeto (TiC) é notoriamente visível nas microestruturas destas ligas.

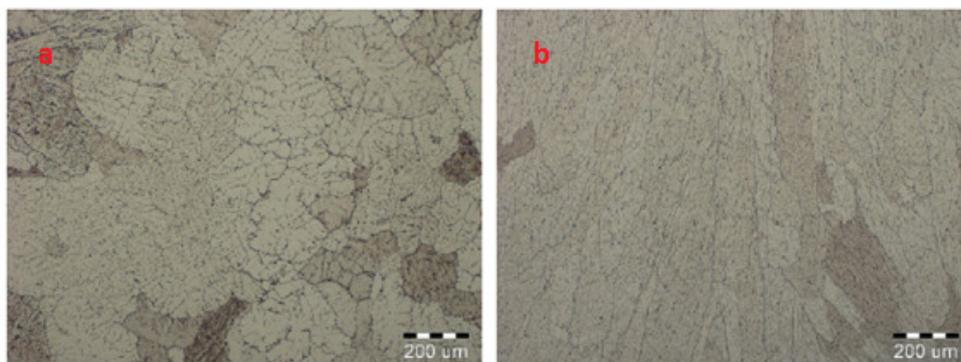


FIG. 2.12 Estado fundido da liga: (a) Ni<sub>50,6</sub>-Ti (%at.), (b) Ni<sub>46</sub>-Ti<sub>50</sub>-Co<sub>4</sub> (R. KOCICH *et al.*, 2013).

#### 2.3.2.2 VAR - Vacuum Arc Remelting (Forno a Arco de Refusão a Vácuo)

A tecnologia VAR é amplamente utilizada para aumentar a pureza metalúrgica de ligas preparadas utilizando procedimentos padrão, por exemplo, em fornos de indução a vácuo. Este procedimento é também conhecido como "eletrodos consumíveis".

A corrente contínua é utilizada para a formação do arco entre o eletrodo (material fundido) e um cadinho de cobre / molde resfriado à água. Como consequência, a ponta do eletrodo é fundida e é formado um novo lingote no interior do cadinho. Desta maneira,

a fusão durante a fusão do arco a vácuo não está em contato com o cadinho de grafite (tal como no caso da técnica VIM com um cadinho / molde de grafite), podendo assim obter um produto "mais puro" utilizando este método. De acordo com Dautovich e Purdy (1965) e Wu (2001), o teor de carbono geralmente não excede 200 ppm. Logo, para esta técnica é necessário um vácuo muito elevado.

No entanto, existem também inconvenientes desta técnica - pequeno volume da liga e baixa convecção na massa fundida que pode causar a falta de homogeneidade dos lingotes. Essa é também a razão pela qual este procedimento é geralmente repetido várias vezes. Muitas vezes, o processo VIM + VAR é aplicado para a preparação de ligas NiTi. A tecnologia VAR também é preferida para a preparação de material experimental para pesquisa básica de ligas NiTi.

Foram também desenvolvidos fornos para processo VAR em forno com cadinho de cobre refrigerado, com uso de eletrodo de tungstênio (não consumível) e utilização da carga metálica (liga previamente elaborada ou carga metálica individualizada de Ni e Ti de alta pureza), onde pela abertura de arco elétrico em função de uma atmosfera de argônio permite a fusão e elaboração da liga. A prática de múltiplas refusões permite a homogeneização do fundido, no entanto normalmente limita o volume de carga metálica a ser trabalhada. Este tipo de equipamento foi concebido na base do princípio do processo de soldagem com gás inerte e eletrodo de tungstênio não consumível (TIG). Neste trabalho foram utilizados 2 fornos seguindo esta tecnologia.

### 2.3.3 Processamento termomecânico

Várias pesquisas têm sido feitas sobre as influências de tratamentos termomecânicos e tratamentos térmicos (recozimento para homogeneização e recristalização, solubilização e envelhecimento) das ligas de NiTi ricas em Ni, já que as variáveis envolvidas nestes processamentos modificam as temperaturas de transformação direta e transformação reversa, assim como as características de superelasticidade e efeito memória de forma das mesmas. Para tanto, um lingote de NiTi no estado bruto de fusão, com pouca ductilidade, superelasticidade e efeito memória de forma inexistentes, terá sua estrutura homogeneizada e refinada por um processo adicional de deformação a quente (WANG, 2002). Com posterior deformação a quente ou a frio, estas propriedades são

modificadas. Na FIG. 2.13 é possível observar um esquema de distribuição básica de operações de conformação que são usualmente usadas para deformação plástica de Ligas com Memória de Forma.

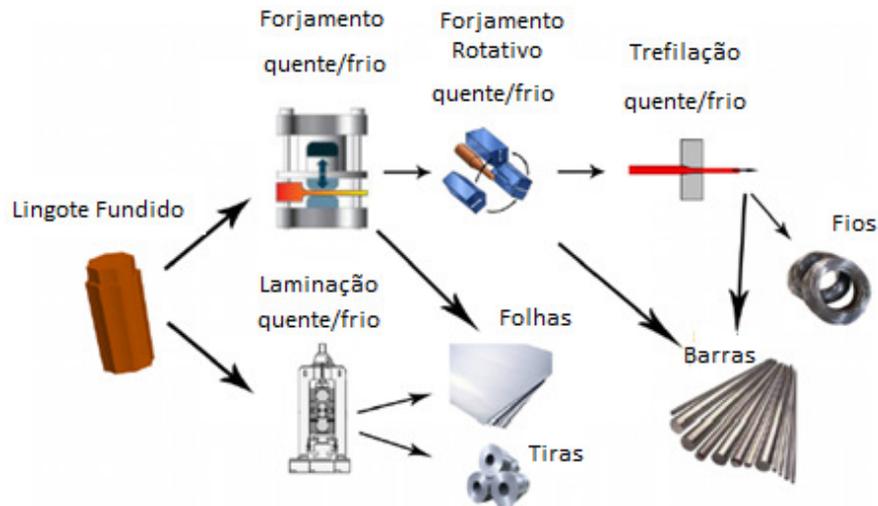


FIG. 2.13 Esquema de operações básicas de processamento utilizadas para deformação plástica para produção de ligas com EMF e SE (R. KOCICH *et al.*, 2013).

Os tratamentos termomecânicos podem implicar em três reações diferentes no estado sólido: (1) mudança local na composição química (redução ou eliminação da segregação); (2) redução dos defeitos (recristalização); e (3) transformação estrutural de fase. As temperaturas de transformação são muito sensíveis à composição química da liga. Tendo em vista a sensibilidade a contaminação pela formação de óxidos ( $Ti_4Ni_2O$ ) e carbeto ( $TiC$ ) no banho da liga fundida quando em atmosfera com presença de oxigênio e fundidos em cadinhos de grafite. Além do controle da origem do Ni e do Ti a ser adicionado para fusão quanto ao grau de pureza das fontes de matéria-prima destes metais individuais. Esse é um efeito indesejável na maioria dos casos, uma vez que é necessário um controle da composição química para se alcançar determinadas temperaturas de transformação e propriedades mecânicas sendo difícil em muitos casos. Existe uma boa forma de ajustar as temperaturas de transformação nas ligas de NiTi ricas em Ni que por meio de tratamentos térmicos como o de envelhecimento em diferentes temperaturas, a partir de uma estrutura previamente solubilizada (OTSUKA, REN, 2005).

### 2.3.3.1 Deformação a quente de ligas de NiTi

De acordo com Hornborg (1999), em particular para as ligas de NiTi, o processo de deformação a quente como objetivo deformar o material (lingote) e mudar a sua microestrutura (mudança em relação ao tamanho médio do grão austenítico e a substituição de uma textura austenítica bruta de fusão por uma textura de deformação quente). O lingote estando na forma como fundido, apresenta baixa ductilidade e não apresenta SE e EMF. Por isso, a microestrutura do lingote de Ni-Ti precisa ser refinada por um processo adicional de deformação (WANG *et al.*, 2002), visando a deformação a quente a obtenção de propriedades funcionais.

O trabalho de deformação a quente é importante para o tratamento termomecânico das ligas de NiTi com EMF e SE. Exemplos de trabalho a quente como: laminação, forjamento e extrusão são necessárias para transformar os lingotes de NiTi em barras, folhas, tiras, tubos e fios (MEHRABI *et al.*, 2008; FRICK *et al.*, 2005). Estes tratamentos são baseados na deformação plástica com grandes reduções, sendo de grande importância na obtenção de uma microestrutura desejada, resultando uma significativa influência sobre as propriedades mecânicas e funcionais da mesma (LI *et al.*, 2006; SADRNEZHAAD *et al.*, 2007). A ocorrência de recuperação dinâmica ou recristalização dinâmica é inevitável e até mesmo desejável durante o processo de deformação plástica a quente das ligas de NiTi com EMF. Compreender esse mecanismo de recuperação ou recristalização dinâmica nessa liga durante o processo de deformação a quente estabelece as bases para a obtenção da microestrutura desejada.

Um critério também importante para analisar os fenômenos que possam vir a ocorrer em função da temperatura de deformação ( $T_d^*$ ) é a partir da temperatura de fusão ( $T_f$ ) da liga em escala absoluta (em Kelvin), onde tem-se (PADILHA, SICILIANO, 2005):

- deformação a quente quando  $T_d^*$  é maior ou igual  $0,5T_f$ , fazendo presentes os processos de recuperação e recristalização da estrutura deformada;

- deformação a morno quando  $T_d^*$  está entre  $0,2T_f$  e  $0,5T_f$ , fazendo-se presente somente a recuperação da estrutura deformada. No caso de ligas de NiTi, resulta da deformação da austenita que irá simplesmente encruar e recuperar a estrutura de discordâncias;

- deformação a frio quando  $T_d^*$  é menor que  $0,2T_f$ , mantendo a estrutura encruada com a deformação. No caso das ligas de NiTi a modificação estrutural dependerá também

da fase prévia a deformação. No caso de ser a martensita B19' está irá demaclar inicialmente, e em função do percentual de deformação poderá ter deslizamento por movimentação de discordância para encruar ou até mesmo amorfizar. No caso de ser a austenita B2 esta transformar-se-á em martensita, e em função do percentual de deformação a martensita irá demaclar, poderá ter deslizamento por movimentação de discordâncias para encruar ou até mesmo tornar-se amorfa (PAULA, 2006). No entanto, se a deformação for acima da temperatura em que a tensão para induzir a transformação ou a tensão da indução da transformação maior que a de movimentação de discordâncias FIG. 2.6, a transformação de fase não será possível a partir da austenita e resultará apenas no encruamento da austenita presente.

Na FIG. 2.14 é mostrado que a resistência à tração do Nitinol decresce a 600 K, com o aumento da temperatura, mas esse decréscimo torna-se mais perceptível acima de 650 K. Com isso, a liga é mais facilmente deformada a quente acima de 800 K. Porém, com o aumento da temperatura, a superfície da liga passa a ser mais consumida pela oxidação podendo apresentar zonas de fusão localizada quando aquecida acima de 1173 K devido ao ponto baixo de fusão do eutetóide "NiTi+Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O". Com isso, a temperatura ideal para a deformação a quente situa-se aproximadamente a 1073 K (WU, 2002; WANG *et al.*, 2002). No entanto, após deformação a quente, a camada de óxido formada na superfície da liga precisa ser removida. Esta pode ser realizada por remoção mecânica ou química.

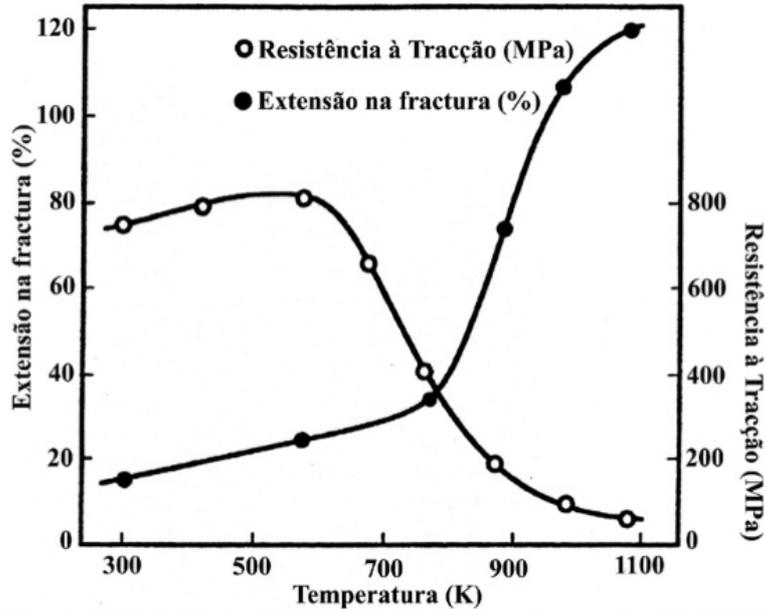


FIG. 2.14 Resistência à tração e extensão na fratura de uma Liga Ni-50%at.Ti a alta temperatura (adaptado de OTSUKA e WAYMAN,1998).

### 2.3.3.2 Deformação a frio

A deformação a frio tem como principal objetivo obter a forma final com precisão e qualidade superficial, e as devidas propriedades mecânicas na sua aplicação final.

Ao finalizar a etapa de deformação a quente e antes de iniciar a primeira etapa de deformação a frio, a liga possivelmente tem um encruamento residual, mas também possui alguma precipitação, principalmente em ligas ricas em Ni e equiatômica. Logo, é necessário ser feito um tratamento térmico de solubilização prévio a deformação a frio, pois o mesmo apresenta duas funções:

- Solubilizar para não ter a presença de precipitados e ter um material 100% austenítico para ser realizada a primeira etapa de deformação a frio;
- Recristalização da estrutura deformada a quente com vestígios de encruamento.

Ao comparar a deformação a quente com a deformação a frio, é possível perceber que a deformação a frio da liga NiTi é mais difícil, pois quando a estrutura martensítica (induzida térmica ou mecanicamente) encrua apresenta um elevado expoente de encruamento (OTSUKA, WAYMAN, 1998; M.HWU, 2002; WANG *et al.*, 2002). Com isso, faz-se necessário, em função da dimensão final almejada, que o material seja submetido a etapas intermediárias de tratamento térmico para recristalizar a estrutura encruada. Em ligas de NiTi equiatômica ou ricas em Ni este tratamento térmico de

recristalização deve se colocar na mesma faixa de temperatura da solubilização (maior ou igual a 850°C), a fim de evitar que ocorra formação de precipitados em temperaturas de encharque inferiores (RIBEIRO, 2015). Por outro lado, ligas de NiTi ricas em Ti, como são pouco sensíveis a precipitação, a temperatura de 500°C é suficiente para recristalizar a estrutura encruada e resultar em um material com transformação martensítica e reversa em uma única etapa ( $B2 \leftrightarrow B19'$ ) (PAULA, 2006).

### 2.3.3.3 Forjamento Rotativo

Um dos primeiros processos de conformação utilizados para a deformação plástica do lingote fundido é o forjamento rotativo.

O forjamento rotativo é um processo de deformação caracterizado por uma taxa de deformação muito elevada, isto é, as possibilidades para a produção são 4 à 6 peças por minuto. É um processo de redução da área da seção transversal de barras, tubos ou fios, mediante a aplicação de golpes radiais repetidos, com o emprego de um ou mais pares de matrizes opostas. A peça a ser forjada, geralmente, é de forma quadrada, circular ou apresenta qualquer forma simétrica em seção transversal. Outras formas, como as retangulares, podem também ser forjadas rotativamente (R. KOCICH *et al.*, 2013).

Existem muitas vantagens ao realizá-lo, por exemplo, uma possível elevada redução da seção transversal a custos energéticos relativamente baixos, peças forjadas de dimensões significativamente mais precisas, uma melhor qualidade de superfície e uma melhoria considerável das propriedades mecânicas destes produtos. Este processo tem sido conhecido relativamente há um longo tempo. O forjamento rotativo pode ser dividido em dois grupos principais. O primeiro grupo é o forjamento rotativo a quente; e o segundo é o forjamento rotativo a frio. Ambos os grupos designados são procedimentos caracterizados por alta eficiência e podem ser usados tanto para a produção de barras cheias quanto para tubos de diferentes formas. É um processo que pode ser descrito usando deformações graduais (incremento), e é amplamente aplicado para a produção de peças de engenharia, tais como discos, anéis, eixos de engrenagem, etc. A principal diferença entre forjamento rotativo a frio e a quente está na temperatura de trabalho do processo e também na lubrificação utilizada (em forjamento rotativo a frio).

#### 2.3.4 Tratamentos térmicos

Nas ligas de NiTi ricas em Ni, os tratamentos térmicos têm como objetivo a homogeneização da estrutura bruta de fusão, reduzir e/ou eliminar a deformação residual imposta pela deformação a frio ou a quente. Esses tratamentos podem ser: recozimento, solubilização e envelhecimento. Os tratamentos de solubilização e envelhecimento que visam controlar a presença/forma/distribuição de precipitados ricos em Ni na matriz (NISHIDA, WAYMAN, HONMA, 1986). Tal como já foi citado, estes processamentos irão possibilitar as transformações em uma única ou em múltiplas etapas durante o aquecimento e resfriamento (OTSUKA, WAYMAN, 1998; OTSUKA, REN, 2005). Foram aplicados neste trabalho os tratamentos térmicos com a função de promover a homogeneização, solubilização e recristalização da estrutura da liga em estudo a ser submetido a processamento termomecânico via forjamento rotativo a quente e a frio, os quais são descritos nesta revisão.

##### 2.3.4.1.1 Solubilização

Conceitua-se como tratamento de térmico de solubilização, o aquecimento controlado a uma temperatura, mantendo-a constante por tempo suficiente para que um material dissolva suas fases e resulte em um material monofásico durante o encharque, retendo esta condição a temperatura ambiente por meio de um resfriamento que impede a formação/precipitação de segunda fase (COSTA, 1988).

Para as ligas de NiTi o tratamento térmico de solubilização é realizado com a finalidade de obter apenas uma única fase, sendo esta a fase B2, e impedir a formação no resfriamento dos seus respectivos precipitados ( $\text{Ni}_3\text{Ti}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  para ligas ricas em Ni e equiatômica; e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  para ligas ricas em Ti). O mesmo é realizado em elevadas temperaturas em função do percentual atômico de Ni e Ti da liga associada à formação do intermetálico NiTi – na forma da fase B2. Ao observar o diagrama de fase da liga apresentado em campo selecionado na FIG. 2.15 é possível definir de acordo com o percentual de Ni e a temperatura de encharque mínima teórica.

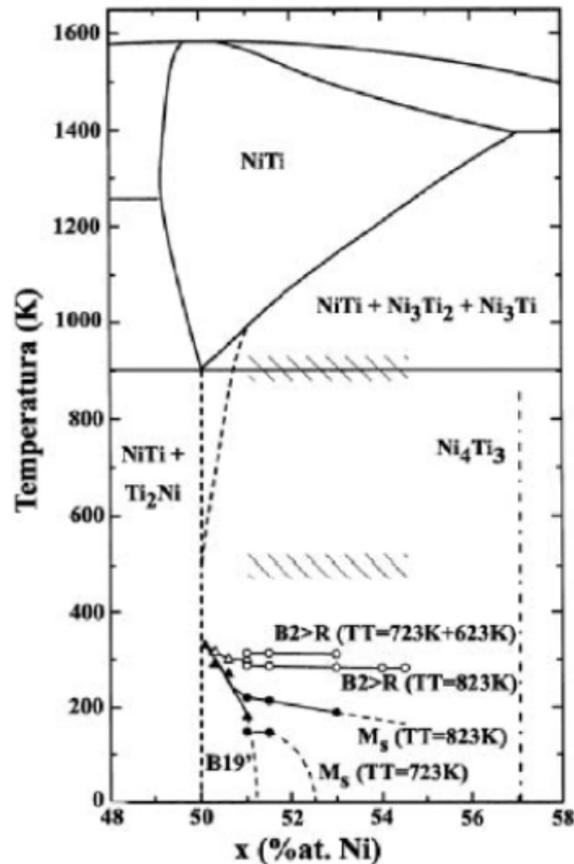


FIG. 2.15 Diagrama parcial de equilíbrio do sistema NiTi (adaptado de SABURI *et al*, 1999).

Segundo Ribeiro (2015), a qual fez uso da liga estudada nesta dissertação de mestrado, não é adequada a definição da temperatura de encharque da liga simplesmente em função do percentual global das ligas de NiTi, sem levar em consideração a presença de impurezas C e O na forma de carbeto e óxidos, o que pode levar a insucesso para a completa solubilização da liga. Tendo em vista que a presença de impurezas reduz o teor de Ti livre para a formação do intermetálico da matriz NiTi e na prática enriquece o teor de Ni da matriz NiTi. Ou seja, a temperatura de encharque exigida em função da presença de impurezas tenderá a ser superior àquela prevista somente em função dos teores de Ni e Ti individual.

#### 2.3.4.1.2 Recozimento para Recuperação e Recristalização

O termo recuperação refere-se às mudanças nas propriedades de um material, ou seja, processo de recombinação e rearranjo de discordâncias quando trabalhado a frio e em seguida aquecido (VIANA, 2005).

Durante a recuperação, uma parte da energia interna de deformação armazenada é liberada em virtude do movimento das discordâncias na ausência da aplicação de uma força externa, obtendo como resultado uma melhor difusão dos átomos a temperatura mais elevada (CALLISTER, 2007). A recuperação restaura parcialmente as propriedades do material através de mudanças microestruturais. Para temperaturas maiores que  $0,2 T_f$ , onde  $T_f$  é a temperatura de fusão absoluta, ocorre a aniquilação de discordâncias de sinais opostos assim como o rearranjo das mesmas, delineando subcontornos de grão, que são chamados de contornos de baixo ângulo (PADILHA, SICILIANO, 2005). Esse rearranjo das discordâncias é chamado de poligonização, conforme mostrado na FIG. 2.16 (VIANA, 2005).

A recristalização é a substituição da estrutura trabalhada a frio por um novo grupo de grãos livres de deformação. A recristalização é facilmente detectada por métodos metalográficos e é evidenciada por uma diminuição da dureza ou da resistência e um aumento na ductilidade. A densidade de discordâncias diminui consideravelmente na recristalização e todos os efeitos do encruamento são eliminados. A energia armazenada no trabalho a frio é a força motriz tanto para recuperação quanto para recristalização. Se os novos grãos livres de deformação forem aquecidos à temperatura maiores, ou tempos mais prolongados, que a requerida para causar a recristalização, ocorrerá um crescimento gradativo no tamanho de grão (DIETER, 1981). O processo de recristalização consiste na nucleação de uma região livre de deformação, cujo contorno pode transformar a matriz deformada em um material livre de deformação conforme vai se movendo. Seis importantes variáveis influenciam na recristalização. São elas: (1) quantidade de pré-deformação; (2) temperatura; (3) tempo; (4) tamanho de grão inicial; (5) composição; (6) grau de recuperação ou poligonização anterior ao início da recristalização.

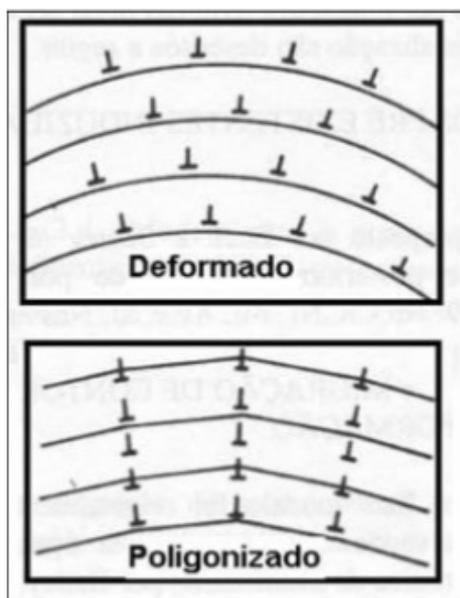


FIG. 2.16 Rearranjo esquemático de discordâncias na poligonização (adaptado de VIANA, 2005).

Já que a temperatura da recristalização depende das variáveis acima, esta não é uma temperatura fixa como a temperatura de fusão (DIETER, 1981). O crescimento das regiões recristalizadas continua até que os novos grãos se toquem mutuamente. Na FIG. 2.17 é mostrado esquematicamente o processo de recristalização (VIANA, 2005).

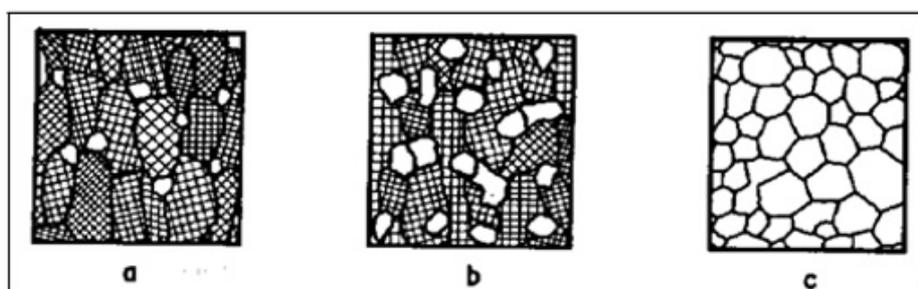


FIG. 2.17 Representação esquemática da recristalização: (a) início da recristalização; (b) recristalização parcial; (c) recristalização completa (adaptado de VIANA, 2005).

Em resumo, em materiais metálicos convencionais, depois da deformação a frio, o termo recuperação usualmente refere-se a uma reorganização de discordâncias no interior dos grãos (IG) iniciais que conduzem a uma poligonização da estrutura de discordâncias. Enquanto a recristalização ocorre a temperaturas mais altas pela nucleação e crescimento de novos grãos, livres de tensões, a partir de pontos de maior concentração de defeitos e a eliminação de defeitos pontuais.

No caso das ligas de NiTi, os termos recuperação e recristalização são atribuídos a processos que são diferentes daqueles usualmente aplicados a metais e ligas. Nas ligas de NiTi a martensita deformada transforma-se em austenita com evidências de encruamento no progresso da recuperação e somente em temperaturas mais altas, próximas a 350°C, tem início ao processo de recristalização na estrutura austenítica transformada. Sendo normalmente adotada uma temperatura mínima de 500°C para ter-se a completa recristalização do material (HORNBOGEN, 2004; PAULA, 2006).

No entanto, quando retratamos as ligas que apresentam encruamento em conjunto com a presença de precipitados, devido a processamentos prévios, e deseja-se obter uma matriz monofásica recristalizada, as temperaturas e tempos para o tratamento térmico refere-se a condições de solubilização (RIBEIRO, 2015). Bem como para ligas de NiTi equiatômica e ricas em Ni onde o resfriamento lento pode favorecer a precipitação, quando se deseja uma condição recristalizada para estas ligas é muito importante impor taxas de resfriamento elevadas. Assim, o tratamento térmico de solubilização pode ser utilizado para dupla função de recristalizar e solubilizar.

### 2.3.5 Fundição por Sucção a Vácuo

Uma opção de processo de obtenção de peças de ligas de NiTi que tem sido adotado também é a fundição por sucção a vácuo, no qual, torna-se possível a partir do vazamento em molde de cobre refrigerado e sob vácuo, do metal líquido refundido de ligas previamente obtidas pelo processo VIM ou VAR (eletrodo consumível) ou oriundo da elaboração/fusão direta a partir de Ni e Ti de alta pureza pelo processo VAR (eletrodo não consumível). O processo de rápida solidificação (ou fundida por sucção), a obtenção da liga de NiTi apresenta grãos muito mais finos e uma microestrutura homogênea. Em particular, apresentando uma distribuição uniforme de vários precipitados finos, comparado com o molde convencional. A liga resultante também exibe uma distribuição homogênea de Ni na matriz da liga, permitindo que a transformação martensítica ocorra simultaneamente em toda a matriz de liga NiTi resultando em picos de transformação mais nítidos em comparação com a liga de fundição convencional. Além disso, a liga NiTi fundida por sucção apresenta uma melhoria significativa em relação à liga convencional, em termos de possuir taxas de recuperação de deformação mais elevadas e

exibindo o aumento da resistência à compressão e da capacidade de amortecimento em 4 e 20%, respectivamente.

O uso da tecnologia de rápida solidificação pode efetivamente controlar a distribuição da composição química, microestrutura, distribuição de precipitados e propriedades mecânicas das ligas (H.HONES *et al.*, 2001; L.BATTEZZATI *et al.*,2007) porque a taxa de resfriamento (cerca de  $1 \times 10^4$  K/s) utilizada no processo de rápida solidificação é muito mais eficiente que a utilizada no processo de solidificação convencional (24 - 50 K/s) (J.LIU *et al.*,2007), levando a uma diferença significativa na microestrutura das ligas de NiTi produzidas nos dois processos.

Para exemplificar o processo, no estudo de HONGJIE JIANG *et al.* (2013) foram fabricadas ligas de NiTi pelo processo de rápida solidificação através da fundição por sucção a vácuo em molde de cobre resfriado em água. A microestrutura, distribuição do tamanho de grão e comportamento de transformação martensítica, foram estudados sistematicamente em comparação com a liga de NiTi produzida pelo processo de fundição convencional.

Para a elaboração da liga foram utilizados como matéria-prima pó de níquel (61  $\mu$ m, 99,9% de pureza) e pó de titânio (50  $\mu$ m, 99,9% de pureza) com uma relação atômica Ni / Ti nominal de 50,8:49,2. Depois dos pós serem misturados durante 12 h em um misturador automático motorizado, a mistura foi compactada a frio na forma de pastilhas (16 x 20 mm) (diâmetro x altura) sob uma tensão de compressão de 200 MPa. Estas pastilhas deram origem as amostras da liga de NiTi através da fusão das mesmas em um forno de fusão a vácuo com eletrodo não consumível. Após a fusão, algumas amostras do metal líquido foram resfriadas lentamente, e as amostras do metal líquido foram drenadas rapidamente para o molde de cobre, resfriado com água (VSC-CM) sob condições de vácuo, o que resultou que a mesma fosse resfriada rapidamente (a cerca de  $1 \times 10^4$  K/s) a fim de se obter a liga de NiTi rapidamente solidificada com uma geometria de 4 x 5 x 30 mm (espessura x largura x comprimento). A taxa de resfriamento durante o processo de vazão por sucção foi cuidadosamente controlado via VSC-CM para evitar amorfização da liga, a fim de manter o efeito memória de forma. Finalmente, ambas as amostras da liga de NiTi fundidas convencionalmente e por sucção foram seladas num forno de tubo de quartzo protegido pelo gás Argônio num fluxo de (99,99% de pureza) e submetidas a um recozimento a 800°C durante 8 h e depois resfriadas em forno até 450°C mantidas por durante 30 min seguida por têmpera em água.

As caracterizações microestruturais das amostras de liga NiTi foram realizadas via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As fases presentes a temperatura ambiente e o comportamento de transformação de fase das amostras de liga de NiTi foram analisados por DRX e DSC, respectivamente. Os resultados de DRX das ligas de NiTi fundidas convencionalmente e por sucção no estado fundido e após o recozimento são mostrados na FIG. 2.18. Claramente, as ligas de NiTi fabricadas por ambos os processos de fundição apresentam semelhança nas fases constituintes. De acordo com a FIG. 2.18, para as ligas NiTi fundidas e recozidas preparadas por ambos os processos, a matriz consiste em austenita (B2) e martensita (B19'). As fases Ti- $\beta$  e NiTi<sub>2</sub> normalmente geradas durante o processo de fundição e permaneceram como resíduo após o recozimento, como também indicado por outros estudos (GARAY *et al.*, 2003; J.MENTZ *et al.*, 2008). Por outro lado, foi revelada a presença de alguns precipitados tais como Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Ti, como mostrado pela análise de DRX na FIG. 2.18(c,d). Isto pode ser explicado pela elevada força de sucção durante o processo de fundição por sucção, induzindo orientação preferencial dos grãos nas ligas de NiTi fundidas e assim, alterando a intensidade dos picos de difração, ou seja, impondo uma textura preferencial a estas fases precipitadas.

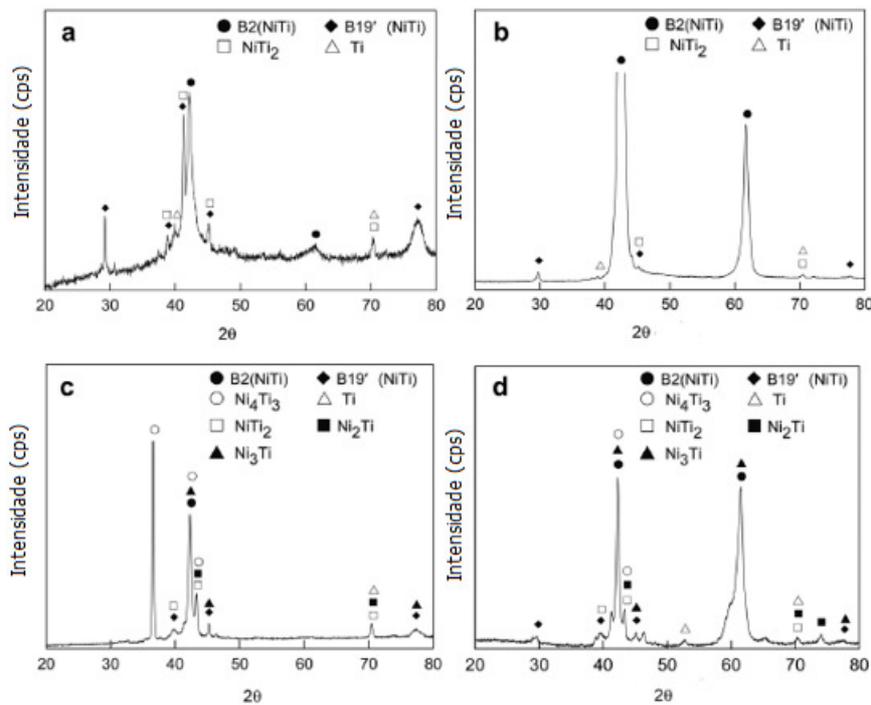


FIG. 2.18 Padrões DRX das ligas NiTi em diferentes estados: (a) como fundido por processo de fundição convencional; (b) Fundição por sucção a vácuo; (c) fundição convencional seguida por recozimento; e (d) fundição por sucção a vácuo seguida por recozimento (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Nas FIG. 2.19 e 2.20 são mostradas as imagens da microestrutura via microscopia óptica e os resultados da análise de distribuição de tamanho de grão para as ligas NiTi fundidas convencionalmente e por sucção no estado fundido e após o recozimento, respectivamente. Claramente, é possível observar que a liga de NiTi fundida por sucção exibe uma microestrutura homogênea e grãos mais finos em comparação com o molde convencional, como mostrado na FIG. 2.19(a,b). De acordo com os histogramas da distribuição do tamanho de grão mostrados na FIG. 2.19(c,d), pode-se verificar que o tamanho de grão na liga de NiTi no modo convencional está na faixa de 100 - 700  $\mu\text{m}$  com a média de  $322,13 \pm 114,91 \mu\text{m}$ . Enquanto, o tamanho de grão no molde de sucção é entre 10 e 160  $\mu\text{m}$  com a média de  $64,25 \pm 28,07 \mu\text{m}$ . O tamanho de grão médio da liga de NiTi fundida por sucção é apenas um quinto da liga fundida no molde convencional. Isto é uma consequência do processo de fundição de sucção, onde a forte força de sucção é capaz de quebrar as grandes dendritas e taxa de resfriamento rápido impede o crescimento do grão pela alta taxa de nucleação. Após o recozimento, as ligas de NiTi fabricadas pelos dois processos obtiveram um aumento de tamanho de grão até certo ponto mostrado na FIG. 2.20. A liga de NiTi fundida pelo método convencional apresenta características de grãos equiaxiais típico com o tamanho de grão na faixa de 100 - 800  $\mu\text{m}$  e o tamanho médio de  $403,86 \pm 101,57 \mu\text{m}$ , enquanto que a do molde de sucção apresenta grãos ligeiramente alongados com o tamanho de grão na gama de 20 - 270  $\mu\text{m}$  e o tamanho médio de  $98,41 \pm 22,30 \mu\text{m}$ .

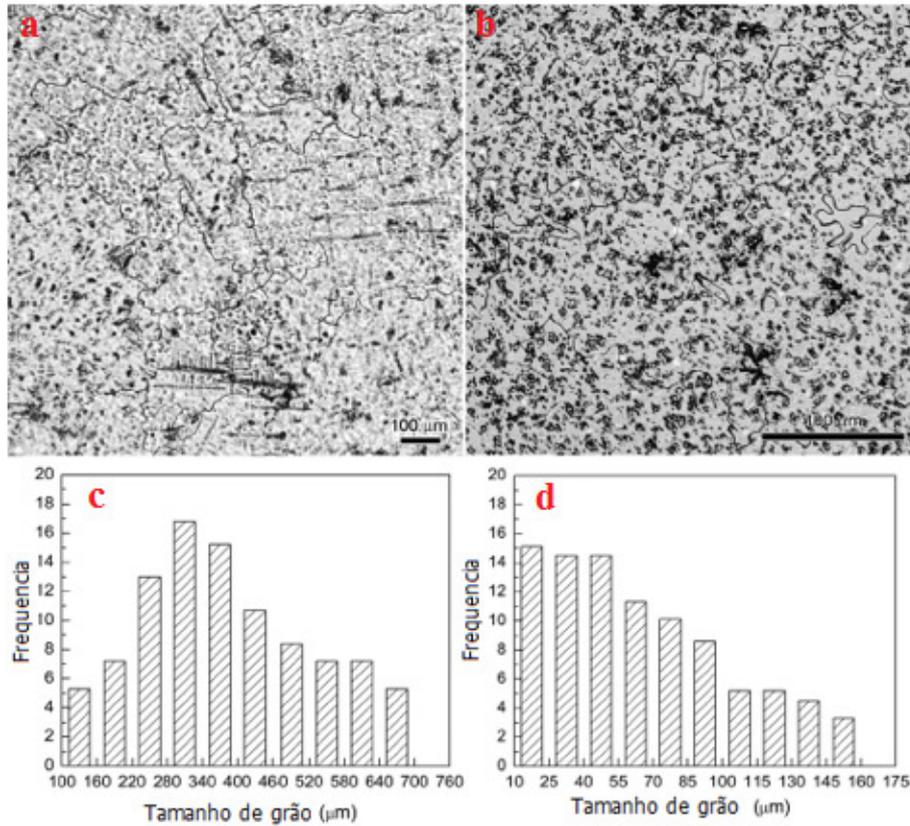


FIG. 2.19 Imagens de microscopia óptica das microestruturas das ligas NiTi (a) fundidas convencionalmente e (b) de sucção no estado fundido. Resultados do tamanho de grão e análise de distribuição para as ligas NiTi (c) fundidas convencionalmente e (d) sucção (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

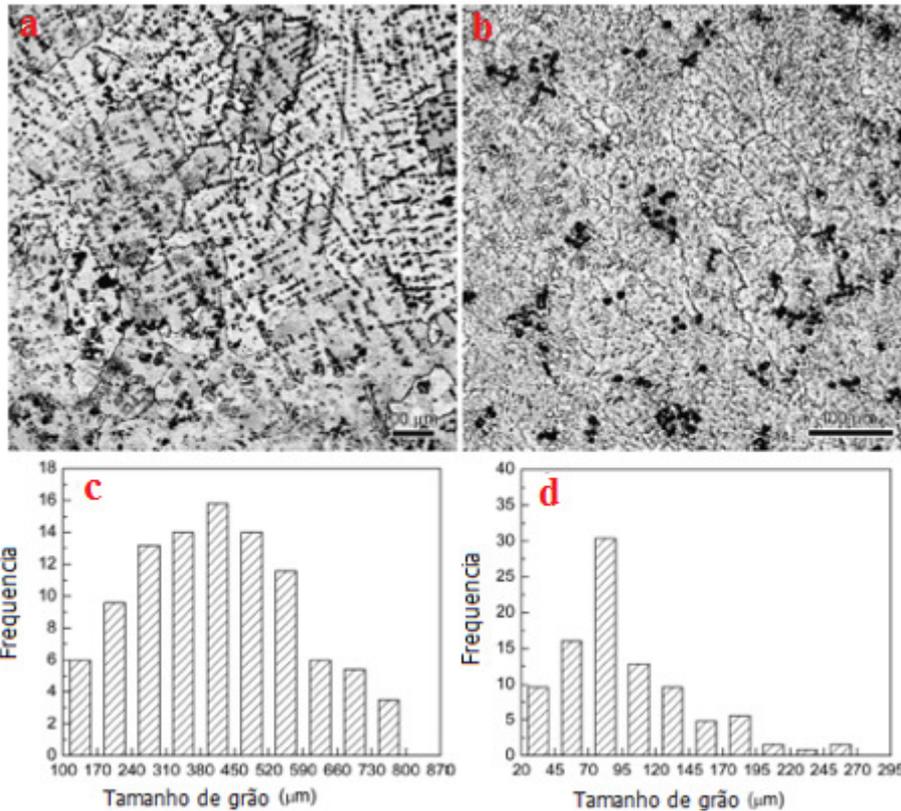


FIG. 2.20 Imagens de microscopia óptica das microestruturas de ligas NiTi (a) fundidas convencionalmente e (b) sucção após o recozimento. Resultados do tamanho de grão e análise de distribuição para as ligas NiTi (c) fundidas convencionalmente e (d) sucção após o recozimento (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Claramente é possível perceber que a liga de NiTi fabricada pelo processo de fundição por sucção a vácuo apresenta tamanhos de grão notavelmente menores do que os fabricados pelo processo de fundição convencional, independentemente do recozimento.

É possível afirmar que a taxa de resfriamento durante o processo de solidificação influencia significativamente a microestrutura de solidificação da liga fundida, especialmente para a liga NiTi, na qual a solidificação rápida durante a vazão de sucção altera grandemente o tamanho de várias fases e a sua distribuição na matriz da liga. Na FIG. 2.21 são mostradas as imagens de MEV oriundas do detector de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras de liga de NiTi fundidas convencionalmente e por sucção no estado fundido e após o recozimento, respectivamente.

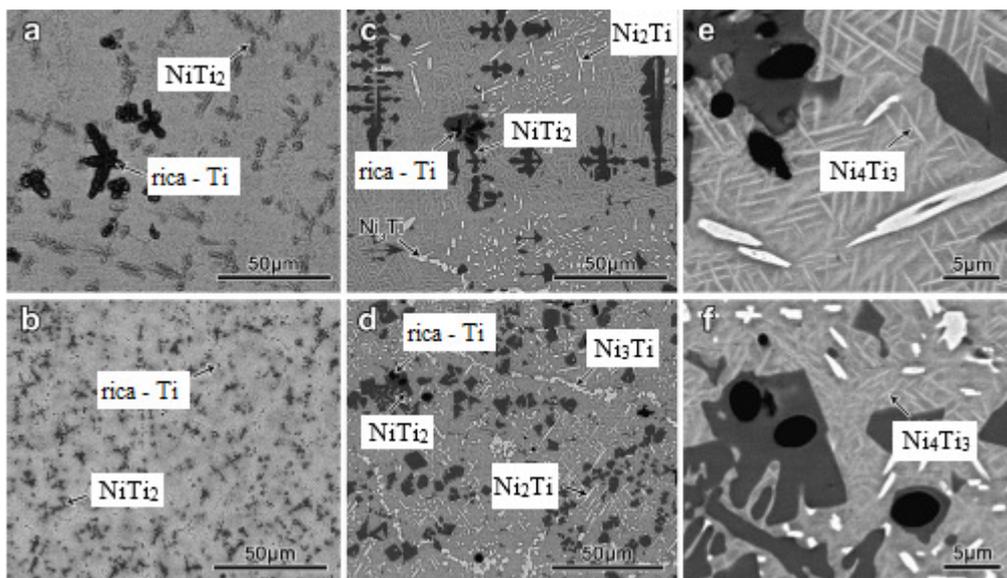


FIG. 2.21 Imagens de MEV via elétrons retroespalhados (BSE) das ligas de NiTi (a) fundidas convencionalmente e (b) fundidas por sucção no estado fundido, (c,e) fundidas convencionalmente e (d,f) e fundidas por sucção no estado recozido (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Os resultados da análise no MEV por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos distintos campos de fases observados na FIG. 2.21 para as ligas de NiTi fundidas convencionais e fundidas por sucção após recozimento estão listados na TAB. 2.2, enquanto que na TAB. 2.3 são mostrados os tamanhos médios e desvios padrão de grãos e precipitados.

TAB. 2.2 Resultados da análise de EDS dos distintos campos de fases observados na FIG 2.21 para as ligas de NiTi fundida convencional e fundida por sucção após recozimento (%at.) (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

AMOSTRA NiTi	Ti - $\beta$		NiTi <sub>2</sub>		Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>		Ni <sub>2</sub> Ti		Ni <sub>3</sub> Ti	
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
<i>Fundido convencional</i>	1,47	98,53	34,70	65,30	56,17	43,83	67,16	32,84	74,01	25,99
<i>Fundido por sucção</i>	3,28	96,72	33,18	66,82	55,85	44,15	65,88	34,12	76,09	23,91

TAB. 2.3 Tamanho médio e desvio-padrão de grãos e precipitados nas ligas de NiTi fundida convencional e fundida por sucção ( $\mu\text{m}$ ) (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Estado	NiTi fundido convencional			NiTi fundido por sucção		
	Grão	$\text{Ni}_4\text{Ti}_3$	$\text{NiTi}_2$	Grão	$\text{Ni}_4\text{Ti}_3$	$\text{NiTi}_2$
<b>Fundido</b>	322,13 $\pm$ 114,91	-	19,43 $\pm$ 6,27	64,25 $\pm$ 28,07	-	6,71 $\pm$ 2,77
<b>Recozido</b>	403,86 $\pm$ 101,57	7,79 $\pm$ 2,06	34,22 $\pm$ 5,73	98,41 $\pm$ 22,30	3,06 $\pm$ 1,17	13,28 $\pm$ 2,06

Com relação ao comportamento da transformação de fase, na FIG. 2.22 são mostradas as curvas de DSC das ligas de NiTi fabricadas pelos processos de fundição convencional e sucção após o recozimento. Em ambas a liga ocorreu uma transformação martensítica em duas etapas, como indicado pelos picos  $P_{R1}$  e  $P_{R2}$  nas curvas DSC durante o resfriamento e ocorreu uma transformação em uma etapa designada pelo pico  $P_{A1}$  durante o aquecimento. Durante o resfriamento, o pico  $P_{R1}$  representa a transformação  $B2 \rightarrow R$  a uma temperatura de transformação de  $14,6^\circ\text{C}$  e o pico  $P_{R2}$  representa a transformação  $R \rightarrow B19'$  a  $7,3^\circ\text{C}$ . No aquecimento, o pico  $P_{A1}$  corresponde a transformação  $B19' \rightarrow B2$  a uma temperatura de transformação de  $28,1^\circ\text{C}$ . Para a liga de NiTi fundida convencionalmente, as faixas de temperaturas das transformações correspondentes às transições  $B2 \rightarrow R$ ,  $R \rightarrow B19'$  e  $B19' \rightarrow B2$  são  $16^\circ\text{C}$ ,  $27^\circ\text{C}$  e  $31^\circ\text{C}$ , respectivamente, e para a liga de NiTi fundida por sucção as faixas de temperatura são  $10^\circ\text{C}$ ,  $12^\circ\text{C}$  e  $17^\circ\text{C}$ , respectivamente.

De acordo com os resultados da análise de DRX e a caracterização microestrutural (MEV), pode-se concluir que as ligas de NiTi fabricadas pelos dois processos de vazamento não apresentam diferença no percurso de transformação e nas temperaturas de pico das transformações. No entanto, a liga de NiTi fundida por sucção apresenta picos de transformação mais nítidos e intervalos de temperatura de transformação mais estreitos em comparação com a liga fundida pelo modo convencional.

O comportamento da transformação em duas etapas em ambas as ligas pode ser atribuído ao precipitado  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  que normalmente induz um campo de deformação na matriz e assim eleva a transformação da fase R (W. TIRRY *et al.*, 2008). Por outro lado, o crescimento e a segregação de partículas secundárias ricas em Ni ( $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ) e ricas em Ti ( $\text{NiTi}_2$ ), com as correspondentes áreas de redução de elementos que as rodeiam (YANG *et al.*, 2005), na liga de NiTi fundida convencional conduzem ao Ni homogêneo à uma concentração na matriz da liga.

Conseqüentemente, as diferentes microrregiões na matriz da liga têm temperaturas de início de transformação martensíticas distintas, conduzindo ao alargamento da gama de temperatura de transformação e diminuindo assim, a altura dos picos de transformação.

Além disso, nos casos de precipitados nanométricos que impedem a transformação martensítica e, portanto, aumentam a histerese (LOVEY *et al.*, 1994; SHI *et al.*, 2012) no presente estudo os precipitados de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> desempenham um papel muito mais importante na influenciando a histerese da transformação martensítica. Além do efeito da redução de Ni, tem sido relatado que os precipitados Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> de quatro variantes de cruzamento dividem a matriz em pequenas "câmaras" para a martensita crescer durante a transformação (CAO *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2011).

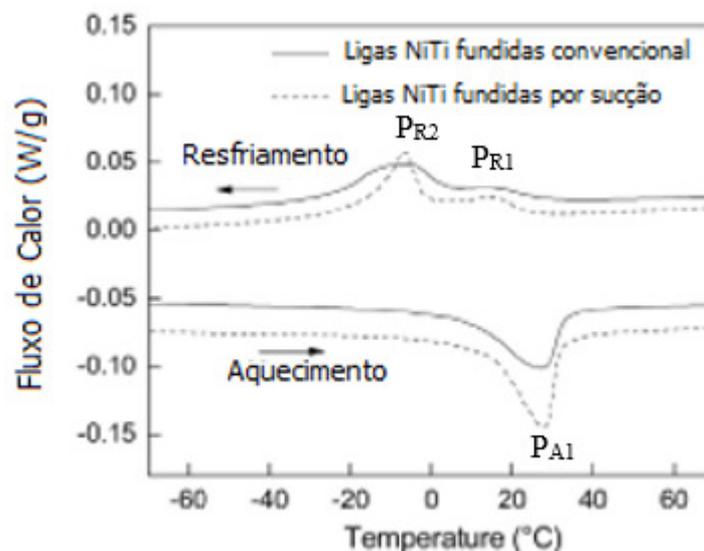


FIG. 2.22 Curvas de DSC das ligas NiTi fundidas convencional e de sucção após o recozimento (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Com isso os autores concluíram que a liga de NiTi rapidamente solidificada apresenta:

- microestrutura de grãos finos, incluindo a distribuição uniforme de várias fases finas de precipitado na matriz da liga. Os constituintes da fase principal são B2, B19' e NiTi<sub>2</sub>, juntamente com algumas partículas de Ti-β;

- o tamanho de grão é muito menor, os precipitados tais como Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> e NiTi<sub>2</sub> são muito mais finos e se distribuem de forma mais homogênea na matriz da liga, em comparação com o molde convencional;

- precipitados mais uniformemente distribuídos e a composição homogênea da matriz na liga de NiTi rapidamente solidificada resultam em intervalos de temperatura de

transformação mais estreitos e picos de transformação diferente do que no sistema convencional.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho visou avaliar as modificações estruturais promovidas por duas rotas de processamento (forjamento rotativo e fundição por sucção a vácuo) na obtenção de barra/arame de uma liga de NiTi rica em Ni elaborada por processo VIM e refundida pelo processo VAR (com eletrodo não consumível). Para alcançar os resultados previstos foram avaliadas as propriedades termofísicas (análises de DSC), estruturais (MEV) e composicionais (análises de MEV/EDS) e DRX, e mecânicas (análises de ultramicr dureza Vickers instrumentada), a partir de amostras coletadas nas seguintes condições associadas a elaboração da liga (VIM), processo de fusão (VAR), após forjamento rotativo a quente e a frio, e fundição por sucção a vácuo.

#### 3.1 MATERIAL

O material a ser analisado foi uma liga de NiTi rica em Ni com possibilidade de apresentar característica superelástica à temperatura ambiente, produzida no ITA, pelo Grupo do Pesquisador Professor Jorge Otubo, através do processo de fusão em forno de indução a vácuo (VIM). Uma fatia do lingote denominado de VIM51 foi destinada a este estudo. Segundo informações cedidas pelo professor Otubo a composição química nominal da liga é 55%Ti, 0,05%C, 0,084%O em peso (p/p) .

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Processamento do material

Conforme descrito nos trabalhos prévios de Teixeira (2013) e Ribeiro (2015), uma fatia do lingote proveniente do processo (VIM) foi subdivida em amostras menores, com aproximadamente 90 g, por meio de corte por eletroerosão (Empresa Elevolt em Volta Redonda / RJ), para serem refundidas no forno de fusão a arco – VAR (com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado com água)

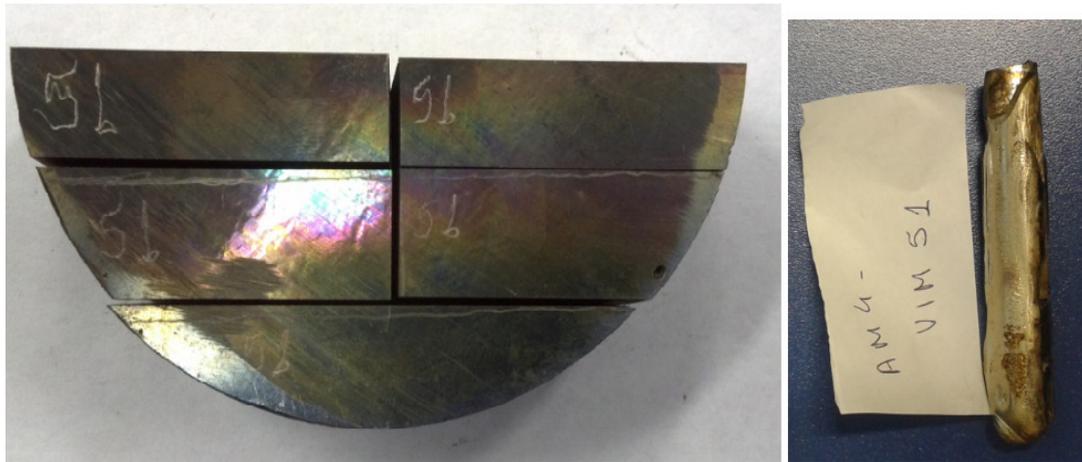
do ITA. A liga em estudo, após ser refundida, foi submetida ao processamento termomecânico de forjamento rotativo, inicialmente com sequência de conformação mecânica a quente e na sequência final a frio, precedido por etapa de tratamento térmico de recozimento para recristalização, onde foi possível deformar a frio até obtenção de uma barra de 5,5 mm. Não sendo possivelmente prosseguir ao forjamento rotativo para obtenção de diâmetro menor, devido a grande incidência de trincas no produto forjado abaixo do diâmetro em estudo.

Amostras do lingote refundido no forno de ITA, de aproximadamente 20 g, foram novamente refundidas em outro forno VAR (com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado com água, instalado nos laboratórios da Escola de Engenharia da Universidade Politécnica de Timisoara (UPT) na Romênia) e dotado de sistema de fundição para sucção a vácuo com molde de cobre (refrigerado com água) com diâmetro interno de 3 mm para obtenção de arame de 3 mm.

#### 3.2.1.1 Da Refusão ao Forjamento Rotativo

As amostras provenientes do corte da fatia do lingote VIM51 via corte por eletroerosão, continham aproximadamente 90g, (FIG. 3.1a) e foram submetidas individualmente a refusão (FIG. 3.1b) utilizando um forno de fusão a arco elétrico, FIG. 3.2.

O processo de refusão no forno a arco, foi realizado sob atmosfera de argônio, utilizando corrente contínua de aproximadamente 230 A com a polaridade direta e um eletrodo não consumível de tungstênio. O equipamento utilizado foi projetado nos laboratórios do ITA, FIG. 3.2.



(a) (b)  
 FIG. 3.1 Lingote VIM51: (a) Amostra antes da refusão – pedaços cortados por eletroerosão, e (b) Lingote após a refusão.



FIG. 3.2 Forno de Fusão a Arco Elétrico com detalhe do lingote fundido ao rubro no interior da câmara de fusão.

Com base nos resultados de composição obtidos por Ribeiro (2015), a liga foi definida como rica em Ni em função dos teores de Ni e Ti livres para formação do intermetálico NiTi. Ribeiro (2015) procedeu a sua análise química com uso de um espectrômetro de comprimento de onda dispersiva de Raio-X (WDS) acoplado a um MEV de filamento de emissão de campo (FEG), detectando em média:

- 55,54%p.Ni (49,50%at.Ni), 43,69%p.Ti (47,73%at.Ti), 0,52%p.O (1,70%at.O) e 0,25%p.C (1,07%at.C) para condição bruta de fusão (VIM);

- 56,02%p.Ni (50,10%at.Ni), 43,31%p.Ti (47,48%at.Ti), 0,51%p.O (1,68%at.O) e 0,17%p.C (0,74%at.C) para condição refundida.

Ribeiro (2015), procedeu a cálculos, em função da presença de carbono e oxigênio na forma de carbetos e óxido (TiC e  $Ti_4Ni_2O$  – identificados por DRX), do teor de Ni e Ti livre para formação do intermetálico, resultou em média de:

- 51,27%at.Ni e 48,72%at.Ti para condição bruta de fusão (VIM);
- 51,54%at.Ni e 48,46%at.Ti para condição refundida.

Indicando dessa forma que o processo de refusão não foi prejudicial à liga do ponto de vista de incorporar mais oxigênio a mesma.

O processamento termomecânico adotado foi o forjamento rotativo a quente e a frio, com etapas intermediárias de tratamentos térmicos de solubilização / recozimento para recristalização. As forjas de 4 martelos e 2 martelos (FIG. 3.3 e 3.4), o forno Mufla FIG. 3.5 para os tratamentos térmicos destinados ao processamento estão instalados no laboratório de processamento termomecânico da Divisão de Engenharia Mecânica (DEM) do ITA.



FIG. 3.3 Forja de 4 martelos (F4M) com o detalhe dos 4 martelos.



FIG. 3.4 Forja de 2 martelos (F2M) com o detalhe dos 2 martelos.



FIG. 3.5 Forno Mufla utilizado nas etapas iniciais de reaquecimento para o forjamento a quente e nas etapas finais de tratamentos de solubilização prévios ao forjamento a frio.

O lingote refundido no ITA da liga em estudo foi submetido a uma rota de processamento, conforme fluxograma de processo apresentado na FIG. 3.6, onde foram realizados 5 passes de forjamento rotativo.

O primeiro e o segundo passe de processamento termomecânico em uma forja rotativa de 4 martelos (FIG. 3.3) e os três passes restantes na forja rotativa de 2 martelos (FIG. 3.4). Os diâmetros internos dos martelos utilizados para cada passe foram, para o primeiro passe 10,411 mm, para o segundo passe 9,525 mm, para o terceiro passe

8,763 mm, para o quarto passe 7,620 mm (arame de 8,0 mm de diâmetro), para o quinto passe 6,350 mm (arame de 5,50 mm), conforme FIG. 3.6.

Ao final dos 5 passes obteve-se uma barra de 5,5 mm de diâmetro. No entanto não foi possível prosseguir e executar mais passes para alcançar o diâmetro próximo a 3 mm (como foi no caso da fundição por sucção a vácuo) devido ao excesso de trincas gerado na barra em questão.

Conforme mostrado na FIG. 3.6, a fim de reduzir a resistência e permitir a deformação a quente antes de cada um dos 4 passes forjamento rotativo a quente, o material foi reaquecido a 800°C (30 minutos para o primeiro passe, e 10 minutos para os 3 passes seguintes), sendo retirado do forno e seguindo diretamente à conformação por forjamento rotativo a quente. Este reaquecimento teve como intuito buscar a redução da resistência mecânica do material para alcançar as grandes reduções propostas no forjamento rotativo a quente, além de promover a homogeneização microestrutural do material fundido.

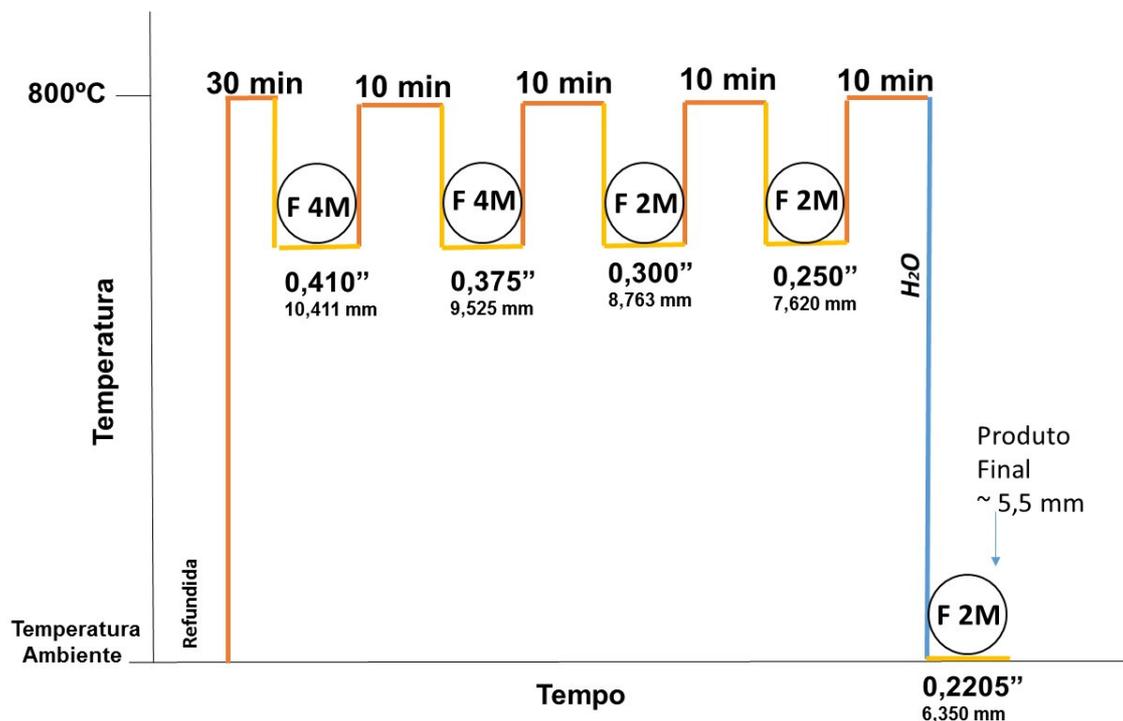


FIG. 3.6 Representação do processamento termomecânico do lingote VIM51, com etapas de forjamento, tempos de encharque e diâmetros das amostras.

Após o quarto passe de deformação a quente o material foi reaquecido a 800°C por 10 min, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente, para realizar um tratamento térmico de solubilização. O tratamento foi realizado com o intuito de permitir

a dissolução de precipitados que possam ter sido formados no resfriamento natural pós-deformação a quente em conjunto com uma matriz completamente recristalizada.

A partir desta estrutura solubilizada/recristalizada foi realizado o quinto passe de deformação, sendo este o primeiro e único passe de forjamento rotativo a frio, com redução final a 5,5 mm de diâmetro.

O produto final obtido ao final dos passes foi um arame forjado com diâmetro de 5,5 mm, classificado como final de forjamento (FF) da primeira rota proposta para o processamento termomecânico.

Para melhor entendimento do processamento e rastreamento do mesmo, foram selecionadas amostras desde a fusão (bruta de fusão – AM1), uma amostra referente a refusão do lingote, amostras das etapas de processamento termomecânico, sendo ao final do forjamento a quente na etapas iniciais e duas amostras após cada etapa do forjamento à frio seguido as etapas de resfriamento, como mostrado na TAB. 3.1.

TAB. 3.1 Amostras selecionadas para análise associadas ao primeiro processamento termomecânico, VIM 51.

Amostras	Processamento (Forja – diâmetro interno)	Diâmetro da Amostra (mm)
AM1	Bruta de fusão, forno VIM	90,0
AM3	Refundida, forno VAR ITA	12,0
AM4	Após 4 etapas de forjamento a quente, sendo 2 delas na forja de 4 martelos e 2 na de 2 martelos	8,0
AM5	Conforme amostra AM4 acrescida de uma etapa final de forjamento a frio em forja de 2 martelos	5,5

### 3.2.1.2 Da Refusão a Fundição por Sucção

A refusão do material fundido no ITA para a fundição para sucção foi realizada em um equipamento instalado nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Mecânica de Universidade Politécnica de Timosoara (UPT) da Romênia (FIG. 3.7a). O forno conta com uma base de cobre (refrigerada a água) com 4 cavidade para fusão, sendo que no fundo da cavidade central existe uma válvula que conecta ao interior do molde de cobre utilizado para fundição para sucção a vácuo, FIG. 3.7b).

O procedimento foi realizado da seguinte forma:

- Após o carregamento da liga a ser refundida (aproximadamente 20 g), nas cavidades periféricas para refusão (FIG. 3.8a), foi estabelecido o vácuo (da ordem de  $10^{-5}$  mbar) no interior da câmara do forno como no do molde para fundição por sucção. Ao se

estabelecer o vácuo almejado foi fechada a válvula que separa a câmara do interior do molde, então foi introduzido de argônio. Repetiu-se esta operação de vácuo e purga de argônio por 2 vezes.

- Quando a pressão de argônio para abertura do arco elétrico foi estabelecida, iniciou-se a operação de fusão (com uma fonte de tensão variável – até 400 A).

- Após a primeira refusão da amostra da liga localizada em uma das cavidades periféricas do cadinho, fez-se a transferência da mesma para a cavidade central. Repetiu-se o processo de refusão e com o metal ainda líquido acionou-se o botão de abertura da válvula para o vazamento para o molde de fundição para sucção a vácuo (FIG. 3.8b). Com isto obteve-se um arame de 3,0 mm conectado ao lingote refundido que na forma de metal líquido não foi sugado para o molde (FIG. 3.8c). Na TAB. 3.2 são apresentadas as amostras oriundas do processo.



(a) (b)  
FIG. 3.7 Forno de Fusão a arco elétrico com sistema de fundição por sucção direta e detalhe do cadinho e suas cavidades (central com válvula que separa do interior do molde de fundição para sucção a vácuo).



FIG. 3.8 Do carregamento a fusão / fundição por sucção a vácuo para obtenção do arame de 3,0 mm a partir da liga refundida no Forno VAR da UPT da FIG. 3.7.

TAB. 3.2 Amostras selecionadas para análise associadas ao processamento fundição por sucção a vácuo, VIM 51.

Amostras	Processamento - Fundição por Sucção	Diâmetro (mm)
AM6	Refundida, forno VAR da UPT	-
AM7	Fundida por Sucção a Vácuo	3,0

### 3.2.2 Caracterização

Para avaliar a variação estrutural do material após as duas rotas de processamentos a que a liga em estudo foi submetida foram adotadas as técnicas de: calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise elementar via energia dispersiva de Raio-x (EDS), difração de raios-x e ultramicrodureza instrumentada.

#### 3.2.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a realização das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizado o equipamento DSC 204 F1 Phoenix – Calorimetria Exploratória Diferencial e Proteus Phoenix, instalado em um dos laboratórios do Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/i3N) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), Caparica – Portugal.

As amostras foram preparadas a partir do corte de precisão com disco diamantado e posteriormente decapadas (Solução: 45 mL H<sub>2</sub>O, 45 mL HNO<sub>3</sub>, e 10 mL HF) para remover a camada de óxido e deformada gerada no corte. Os ciclos térmicos foram realizados da seguinte forma:

- amostras bruta de fusão, refundidas (fornos VAR do ITA e da UPT) e forjamento rotativo a quente: dois ciclos de aquecimento/resfriamento no intervalo de temperatura de -150 a +150°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso;

- amostras extraídas após a etapa de forjamento rotativo a frio, e da fundição por sucção a vácuo: primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento de -150 a +150°C (presente de encruamento), segundo ciclo de aquecimento/resfriamento de -150 a 500°C (para avaliar potencial de recristalização para o forjamento rotativo e cristalização caso tenha ocorrido alguma amorfização durante a solidificação via fundição por sucção a vácuo), e terceiro ciclo de aquecimento/resfriamento de -150 a +150°C (no caso de recristalização ou cristalização, avaliar mudanças estruturais e possibilidade de precipitação pelo aquecimento prévio a 500°C e seu posterior resfriamento). Todos os ciclos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso, sendo que os até +150°C foram realizados com taxa de 10°C/min, enquanto os de até +500°C com taxa de 50°C/min.

### 3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Elementar via EDS

As análises no MEV/EDS foram realizadas com o objetivo de avaliar a evolução microestrutural ao longo das etapas de processamento do material em estudo em função das duas rotas de processamento adotadas.

A seção transversal, associada ao diâmetro das amostras, foram inicialmente lixadas (220, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 2500 mesh) e posteriormente submetidas ao polimento eletrolítico com solução 20% de ácido sulfúrico e 80% de metanol a temperatura ambiente, a tensão adotada, definida objetivando densidade de corrente de 0,8 A/cm<sup>2</sup> e o tempo estão descritos na TAB. 3.3 para cada amostra. Posteriormente as amostras foram atacadas com solução para revelar os contornos de grão da austenita e das agulhas das martensitas (R e B19'), conforme tempo descrito na TAB. 3.3. Após o contraste, em função da película de filme que se deposita na superfície da amostra contrastada, a

superfície das mesmas foi lavada e esfregada com chumaço de algodão com água corrente, e posteriormente secas com sopro de ar quente.

As análises microestruturais foram conduzidas nas superfícies simplesmente polidas (onde fez as análises de EDS) e posteriormente contrastadas (amostras forjadas e fundida por sucção a vácuo). Para isto foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV FEI Quanta 250 FEG com filamento de emissão de campo (FEG) e espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X (EDS) da Bruker, instalado no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME). As análises foram conduzidas com uso dos detectores de elétrons secundários (SE) e de elétrons Retroespalhados (BSE), com uso de tensão de 20 kV, spot size de 4,5, distância de trabalho de aproximadamente 10 mm, e abertura 5.

TAB. 3.3 Condições de tensão e tempo para o polimento eletrolítico, e tempo para contraste da microestrutura.

Amostras	Polimento Eletrolítico		Tempo para contraste (min)
	Tensão (V)	Tempo (s)	
AM1	20	3	26
AM3	20	2	13
AM4	20	2	8
AM5			
Seção Transversal	20	2	16
Seção Longitudinal	20	3	14
AM6	20	3	10
AM7			
Seção Transversal	20	2	10
Seção Longitudinal	20	3	19

### 3.2.2.3 Difração de Raio-X

As análises de difração de raios-x para identificação das fases presentes, a temperatura ambiente, após cada etapa de processamento selecionada para este estudo foram realizadas em difratômetro instalado no laboratório de difração de Raios-x do IME.

Utilizou-se o difratômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD da PANalytical, com o software Data Colector – Absolute Scan, com o detector X'Celerator. Utilizou-se a configuração foco linha para a obtenção de difratogramas com boas intensidades. Os

parâmetros de medida foram ângulos iniciais e finais de 30° e 95°, respectivamente, para o ângulo de 2 $\theta$ , com acoplamento  $\theta/2\theta$ , passo de 0,03° e tempo por passo de 300 s. A identificação dos picos das distintas fases foi feita com uso das fichas descritas nos anexos deste trabalho.

Na configuração adotada, a ótica incidente consistiu em máscara de 5 mm, *Soller Slit* 0,04 rad, *divergence slit* 1/2° e *anti-scatter slit* 1°, tubo de Cobalto (Co  $K_{\alpha}$  = 1,780Å), filtro de ferro voltagem e corrente de 40 kV e 45 mA, respectivamente; monocromador e detector PIXcel. Durante a medição, a amostra permaneceu no modo estático.

Com exceção da amostra bruta de fusão, processo de fusão VIM – AM1, que a análise foi conduzida em difratômetro instalado no laboratório de difração de Raios-x do CENIMAT/i3N/FCT/UNL. Onde fez-se uso de um difratômetro da Rigaku, com tubo de cobre (Cu  $K_{\alpha}$  = 1,5473Å), no intervalo de 2theta de 15 a 85°, passo de 0,08 e tempo de aquisição de 2 segundo por ponto.

A superfície de análise das amostras foi preparada via sequência de lixamento adotada para as amostras de MEV e posteriormente serão submetidas a polimento químico em solução de 45 mL H<sub>2</sub>O, 45 mL HNO<sub>3</sub> e 10 mL HF. Em todos os casos a superfície de análise foi a transversal, onde objetivou um mínimo de 1 cm<sup>2</sup> de área de amostra para esta análise.

#### 3.2.2.4 Ultramicrodureza Vickers Instrumentada

A ultramicrodureza instrumentada é definida no princípio do controle da carga aplicada e o resultante deslocamento de um penetrador, uma vez que este é acionado para dentro e para fora de um material, na aplicação e remoção da carga, respectivamente.

A técnica de ultramicrodureza instrumentada além de permitir medir a dureza convencional Vickers ou Berkovich, por exemplo, possibilita obter valores de propriedades que se correlacionam com módulo de elasticidade, limite de escoamento e ductilidade dos materiais a partir de tratamentos dos dados extraídos de uma curva gerada no ensaio que relaciona a força aplicada e a profundidade de penetração do indentador na amostra.

O ensaio de indentação instrumentada é realizado em um equipamento que consiste em três componentes principais: sistema de indentação, atuador para aplicar a força e

sensor para medir o deslocamento do penetrador. No processo de medição desta técnica, o penetrador é acionado para dentro do material, como demonstrado na FIG. 3.9. Processos de deformação tanto elástica quanto plástica começam a ocorrer, provocando uma impressão com uma projeção ( $A_p$ ) sobre uma área de contato ( $A_s$ ) a qual tem a forma da superfície de contato entre o indentedor e a amostra dependente da forma do penetrador, até uma profundidade de contato ( $h_c$ ) e profundidade máxima ( $h_{m\acute{a}x}$ ).

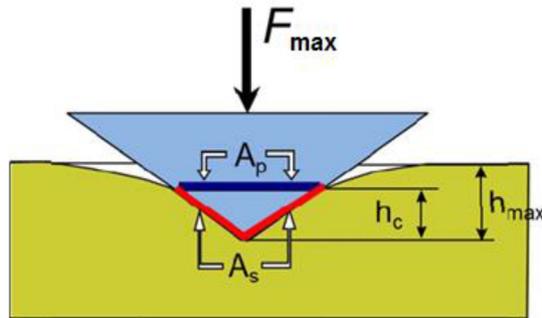


FIG. 3.9 Indentedor deformando o material e respectivas áreas de contato ( $A_s$ ) e projeção ( $A_p$ ) associadas à profundidade de contato ( $h_c$ ) para uma força máxima ( $F_{max}$ ) que resulta numa profundidade máxima ( $h_{max}$ ) de indentedação (Adaptado de TAYLOR, 2010; GURGEL, 2016).

A medição da indentedação instrumentada, entre várias possibilidades de medida, inclui um ciclo de carga e descarga. Na FIG. 3.10 é apresentado o gráfico típico de carga ( $F$ ) de indentedação *versus* o deslocamento ( $h$ ) relativo à superfície antes da deformação, onde os dados são obtidos através de um ciclo completo de indentedação. As informações principais são a máxima penetração ( $h_{max}$ ), o pico de carga ( $F_{max}$ ) e a profundidade final após a descarga - indentedação permanente ( $h_p$ ) após a completa remoção da carga ( $F=0$ ), além da profundidade de contato ( $h_c$ ) e a  $h_r$  que é obtida pela interseção da reta tangente a curva de descarregamento com origem na carga máxima (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009; GURGEL, 2016).

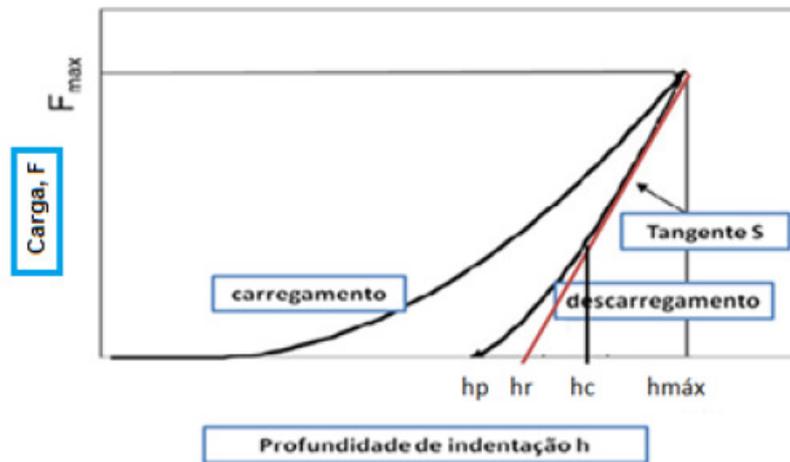


FIG. 3.10 Curva da carga aplicada *versus* profundidade de indentação sob condição de carga e descarga em ensaio de ultramicrodureza instrumentada (adaptado de TAYLOR; FRANCIS, 2010; GURGEL, 2016).

A indentação instrumentada é utilizada para caracterizar uma variedade de propriedades mecânicas de um material que poderiam ser medidas num teste de tração uniaxial ou teste de compressão. Este ensaio é mais frequentemente utilizado para medir a dureza dinâmica (DH), mas também é possível estimar o módulo de elasticidade o qual está relacionado com o módulo de indentação com os dados recolhidos no teste. O módulo de indentação pode ser calculado a partir da inclinação da tangente utilizada para o cálculo da dureza de indentação, e é comparável com o módulo de Young ou módulo de elasticidade do material, como dito anteriormente (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009; GURGEL, 2016). Além de outras propriedades que são descritas a seguir.

A dureza dinâmica (DH) é obtida a partir da força máxima aplicada durante o processo de indentação e a profundidade resultante, onde pode se relacionar a profundidade máxima –  $h_{\max}$  (dureza dinâmica elasto-plástica – DH-1) ou a profundidade associada ao perfeito retorno elástico - c (dureza dinâmica plástica – DH-2). Sendo está uma propriedade que relaciona a deformação plástica e elástica de uma amostra conforme representada pela EQ. 3.1 e EQ. 3.2, representada como DHV em função do uso do indentador Vickers.

$$DH - 1 = \frac{a \cdot F_{\max}}{h_{\max}^2} \quad \text{EQ. 3.1}$$

$$DH - 2 = a \cdot \frac{F_{\max}}{h_{r,2}} \quad \text{EQ. 3.2}$$

Onde:

$a = 3,8584$ , para indentador Vickers;

$F_{\max}$  = força/carga máxima aplicada (mN);

$h_{\max}$  = profundidade máxima da indentação ( $\mu\text{m}$ );

$h_r$  = Ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento (FIG. 3.10) a partir da força máxima ( $F_{\max}$ ) com o eixo horizontal vinculado a profundidade de indentação ( $\mu\text{m}$ ).

Pode ocorrer uma mudança na profundidade de indentação quando está sendo medida a uma força constante, que pode ser calculada. Este é um valor para a fluência da indentação ( $C_{it}$ ) relativa ao material como mostrado na EQ. 3.3:

$$C_{it} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 (\%) \quad \text{EQ. 3.3}$$

Onde:

$h_1$  = profundidade da indentação início da aplicação da carga máxima ( $F_{\max}$ );

$h_2$  = profundidade da indentação ao fim do tempo de espera na carga máxima.

Os dados de fluência da indentação ( $C_{it}$ ) podem ser significativamente influenciados pelas variações térmicas. Sendo importante que as medidas sejam sempre feitas em ambientes climatizado com temperatura constante (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009; GURGEL, 2016).

A razão elástica da indentação ( $\eta_{it}$ ) é dada através da EQ. 3.4 relacionada com o cálculo entre a parte elástica e total do trabalho, este último calculado com base nos valores médios porção elástica e total, conforme a EQ. 3.5. O trabalho plástico ( $W_{\text{plástico}}$ ) é somente parcialmente consumido durante a indentação, pois a outra parte é consumida pelo trabalho elástico ( $W_{\text{elástico}}$ ). De acordo com a definição de trabalho mecânico ( $W = \int Fdh$ ) ambas as partes aparecem em áreas distintas, ou seja,  $W_{\text{elástico}}$  é a área abaixo da curva de descarregamento, e o  $W_{\text{plástico}}$  é a área entre as curvas de carregamento e descarregamento.

$$\eta_{it}(\%) = \frac{W_{\text{elástico}}}{W_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{EQ. 3.4}$$

$$W_{total} = W_{elástico} + W_{plástico} \quad \text{EQ. 3.5}$$

A dureza de indentação ( $H_{it}$ ) é a medida da resistência à deformação permanente, ou seja, momento no qual o esforço associado à penetração da ponta do indentador sobre a superfície do material deixa de ser simplesmente de natureza elástica e tem-se início a deformação plástica (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009; GURGEL, 2016). A correspondência da dureza da indentação ( $H_{it}$ ) com a escala de dureza Vickers ( $HV^*$ ) pode ser feita para uma ampla gama de materiais utilizando uma escala funcional adequada, e associada através da EQ. 3.6.

$$HV^* = 0,0924 \cdot H_{it} \quad \text{EQ. 3.6}$$

A dureza da indentação ( $H_{it}$ ) estaria associada qualitativamente a tensão no limite de escoamento plástico e é calculada conforme a EQ. 3.7. Em termos numéricos o valor  $HV^*$  relacionado a  $H_{it}$  será superior aos valores da dureza Vickers (HV) e intermediário aos valores das durezas dinâmicas (DHV-1 e DHV-2). Na medida da dureza dinâmica, a profundidade de contato da indentação ( $h_c$ ), relacionado com a área de projeto da indentação ( $A_p$ ), ser intermediário aos valores da profundidade máxima da indentação ( $h_{max}$ ) e profundidade recuperável ( $h_r$ ).

$$H_{it} = \frac{F_{máx}}{A_p} \quad \text{EQ. 3.7}$$

Sendo  $A_p$  a área da projeção do indentador associada a profundidade de contato do indentador na superfície do material em análise, calculada conforme a EQ. 3.8:

$$A_p = b \cdot hc^2 \quad \text{EQ. 3.8}$$

Onde,  $b$  é igual a 24,50 para um indentador Vickers.

O módulo  $E_{it}$  tem valores similares ao módulo de Young e é calculado pela EQ. 3.9:

$$E_{it} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\left(\frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot A_p}\right) - \left(\frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}\right)} \quad \text{EQ. 3.9}$$

Onde os sub-índices  $i$  e  $s$  são correspondentes ao indentador e a amostra, respectivamente, tais como o módulo de Elasticidade ( $E_i$ ) e os coeficientes de Poisson ( $\nu_i$  e  $\nu_s$ ). O termo  $S$  é a rigidez do contato entre o indentador e a amostra, sendo calculado pela derivada ( $dF/dh$ ) da curva de descarregamento (FIG. 3.10).

Na FIG. 3.11 é apresentado um gráfico com uma curva típica de indentação instrumentada conforme explorado no trabalho de GALL *et al.* (2001) relacionado a um estudo em liga de NiTi em distintas condições estruturais. Assim pode-se associar evoluções estruturais, conforme descrito na FIG. 3.11, durante o ensaio em função do carregamento e as áreas abaixo da curva de carregamento e entre as curvas de carregamento e descarregamento.

A superfície de análise das amostras foi preparada via sequência de lixamento e polimento eletrolítico, como descrito nas análises no MEV. As condições de análise, em função de carga máxima, foram definidas ao longo dos experimentos de modo a buscar se perceber, para além das propriedades descritas anteriormente, a possibilidade de presença de comportamento superelástico nas condições estruturais analisadas.

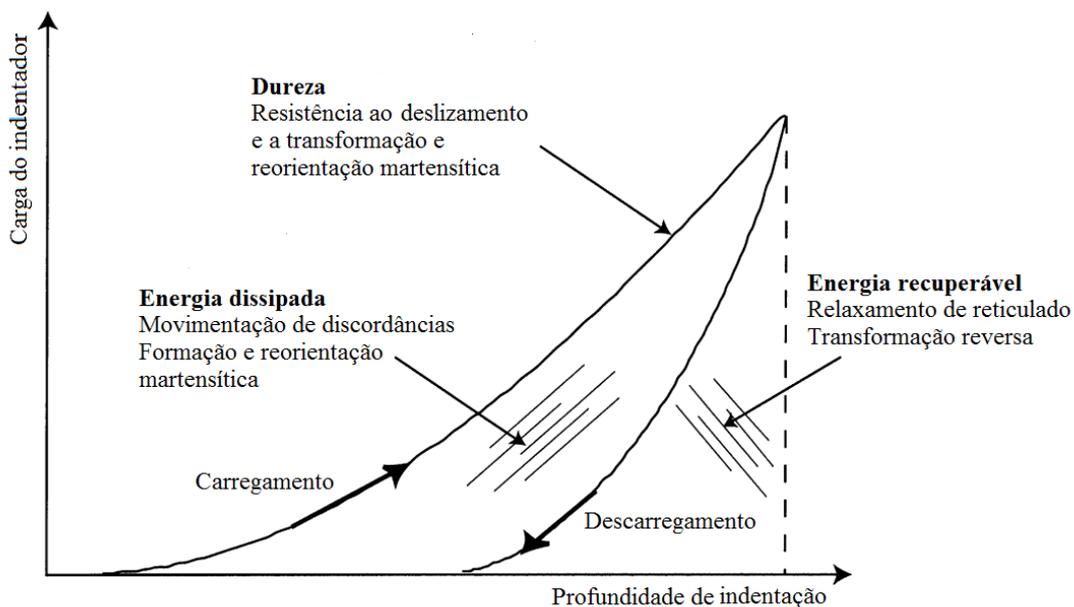


FIG. 3.11 Variação da carga com a profundidade de indentação obtida no ensaio de dureza instrumentada em uma liga de NiTi (GALL *et al.*, 2001).

Foi utilizado um ultramicrodurômetro instrumentado com indentador Vickers (marca Shimadzu, modelo DUH-211S), para a análise de ultramicrodureza nas amostras. Foram

realizadas 10 medidas nas cargas de 1 e 20 gf. Nas amostras AM5 e AM7 foram realizadas medidas em  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{2}$  espessura na condição de seção longitudinal. O equipamento está instalado no laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da Universidade Federal Fluminense (UFF) em Volta Redonda / RJ. Tendo em vista os valores baixos de carga máxima aplicados, não foram possíveis medir as diagonais da indentação para todas as amostras, estes valores não são abordados nos presentes trabalho para retratar a dureza HV medida pelo modo clássico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados os resultados e sua respectiva discussão, do estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado, agrupados por etapas de processamento e técnicas de caracterização, conforme descrito a seguir:

- Comparação das condições refundidas via os fornos VAR do ITA – Brasil (AM3 – lingote prévio ao forjamento rotativo) e da UPT – Romênia (AM6 – lingote prévio a fundição por sucção a vácuo) em relação ao lingote de partida oriundo da elaboração da liga via forno VIM do ITA (AM1 – lingote inicial);

- Evolução estrutural no forjamento rotativo através da comparação das duas amostras submetidas a seqüência inicial de forjamento rotativo a quente (AM4) e final de forjamento a frio (AM5);

- Homogeneidade ao longo do comprimento do arame obtido por fundição por sucção a vácuo (AM7);

- Comparação entre os produtos finais do forjamento rotativo (AM5) e fundição por sucção a vácuo (AM7).

### 4.1 PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

A seguir, nas FIG 4.1, FIG 4.2 e FIG 4.3 são mostradas as curvas de DSC das amostras na condição bruta de fusão (AM1), proveniente de um lingote de 20 kg em que foi fundido via processo VIM em cadinho de grafite, condição refundida para o forjamento rotativo (AM3) e condição refundida para a fundição por sucção a vácuo (AM6), as quais são provenientes de um pedaço de aproximadamente 90g e 20g da amostra bruta de fusão (AM1), respectivamente, e que passaram pelo processo de refusão a arco elétrico (VAR), com eletrodo não consumível em um cadinho de cobre com atmosfera controlada de gás argônio e resfriado com água. Devido à diferença do tamanho dos lingotes, (20 kg, 90 g e 20 g) pode-se considerar que a taxa de resfriamento a que foram submetidos incrementou com o decréscimo da massa.

É possível observar nas curvas de DSC, das três amostras da liga de NiTi em estudo, que não há presença de picos de transformação martensítica e reversa. As amostras são resultantes do processo de solidificação da liga e posterior resfriamento até a temperatura ambiente. Segundo a literatura (OTSUKA e WAYMAN, 1998), comportamento esperado

pela possível heterogeneidade composicional resultante de taxas de resfriamento lentas a moderadas que resultam numa significativa heterogeneidade composicional associada à formação de distintas formas estequiométricas relacionadas a intermetálicos de Ni e Ti, para além daquele de natureza equiatômica (NiTi) que é responsável pelas transformações martensítica e reversa nestas ligas. Com isto, somente adoção de taxas de resfriamento mais aceleradas desde a solidificação (que permitam que ocorra a cristalização) ou um processamento termomecânico posterior associado ou não a um tratamento prévio para homogeneização microestrutural seriam capazes de resultar em condições estruturais adequadas a exibir as transformações em voga no produto somente fundido (WANG *et al.*, 2002; HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

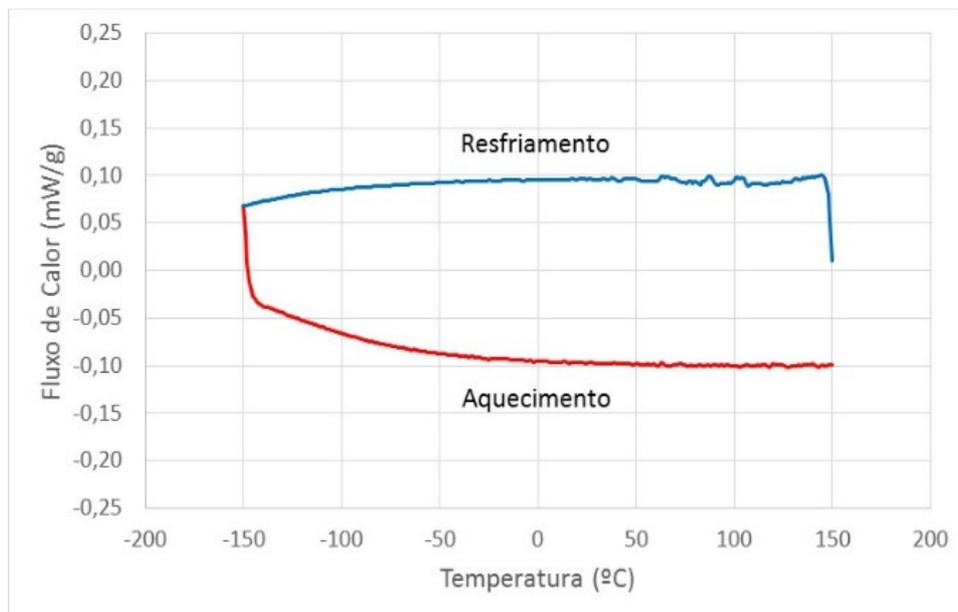


FIG. 4.1 Curva de DSC da condição inicial Bruta de Fusão (AM1).

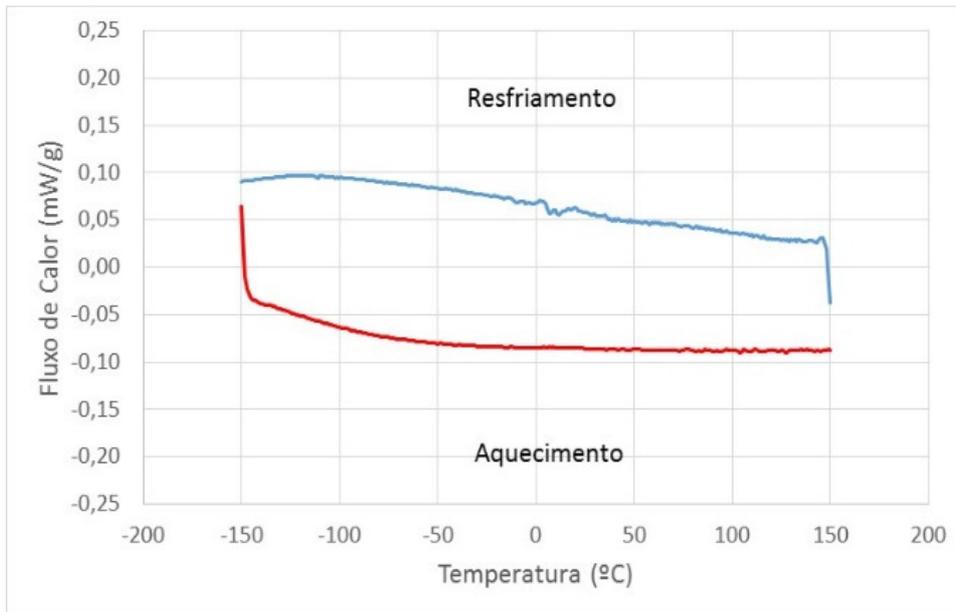


FIG. 4.2 Curva de DSC da condição Refundida para o Forjamento Rotativo (AM3).

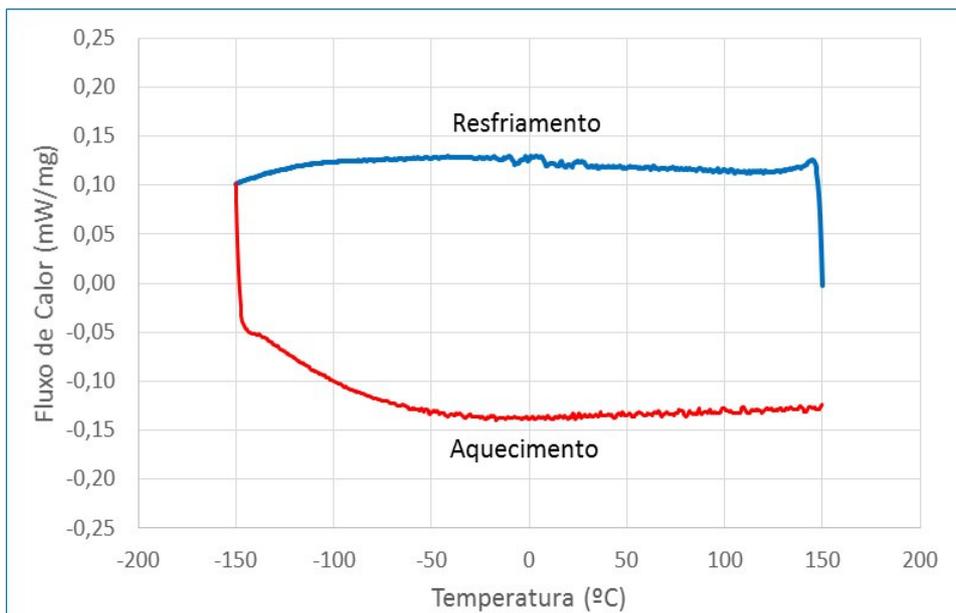


FIG. 4.3 Curva de DSC da condição Refundida para a Fundição por Sucção a Vácuo (AM6).

Nas FIG 4.4 (a), (b) e (c) são mostrados os difratogramas de DRX das amostras bruta de fusão (AM1), refundida para o forjamento rotativo (AM3) e refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), respectivamente.

É possível observar que para as três amostras se fez presente a fase B2 (austenita) a temperatura ambiente. Mas para cada uma, além do pico de B2, foi apresentado fizeram-se presentes picos de difração particulares, possivelmente devido a característica

peculiares da condição bruta de fusão (inicial ou refundidas). Para a amostra bruta de fusão (AM1), se fez presente picos de óxidos ( $Ti_4Ni_2O$  e  $TiO_2$ ) por ser uma amostra proveniente de fusão no forno VIM, onde provavelmente o nível de vácuo não era tão alto para minimizar a incorporação de oxigênio ou a matéria prima utilizada para fusão continha óxido pré-existentes em nível significativo, causando a incorporação de oxigênio durante a elaboração da liga no estado líquido (SCHETKY e WU, 2005). Na amostra refundida para o forjamento rotativo (AM3), por ser proveniente de um pedaço de 90g aproximadamente da bruta de fusão (AM1), proveniente do processo VIM, apresentou picos de inclusão do tipo carboneto de Ti ( $TiC$ ) e precipitados de  $Ni_4Ti_3$ . Além disso, evidenciou-se picos que podem tanto estar associados ao  $Ti_4Ni_2O$  e ao  $Ti_2Ni$ , e outros 2 picos de difração que não puderam ser associados sistema Ni-Ti-O-C. Com base na literatura (ZHANG *et al.*, 2006; R.KOCICH *et al.*, 2013), quando ocorre a fusão da liga de NiTi em forno VIM, a mesma entra em contato com o cadinho de grafite ocasionando a interdifusão e promovendo a formação de  $TiC$  devido a afinidade que o carbono tem de se combinar com titânio. Devido ao alto ponto de fusão do  $TiC$ , este faz-se presente sólido no metal líquido, o qual tem um limite de solubilidade muito baixo ao carbono presente (quase nulo). Por outro lado, a formação de precipitados na matriz da liga de NiTi, conforme literatura (Z. YANG *et al.*, 2005) ocorre de acordo com a concentração que são difundidos o Ni e o Ti pelo metal líquido durante o processo de solidificação podendo ser formado  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$ ,  $Ni_3Ti$  e  $Ti_2Ni$ . Havendo principalmente neste material uma segregação de partículas rica em Ni na matriz da liga. Por outro lado, a evidencia prévia (amostra AM1) de contaminação por oxigênio justificaria a existência do  $Ti_4Ni_2O$  na amostra AM3. Na amostra refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), proveniente de aproximadamente 20 g da bruta de fusão (AM1), se fez presente um pico de DRX alargado de baixa intensidade que pode estar associado a um dos precipitados,  $Ni_3Ti_2$  ou  $Ti_2Ni$ , e/ou óxidos,  $Ti_4Ni_2O$  ou  $Ti_2O$ , junto a matriz austenítica de B2. Para ambas as amostras refundidas, forjamento rotativo (AM3) e fundição por sucção a vácuo (AM6), foi realizado o processo de refusão a arco elétrico, com atmosfera controlada, com vácuo prévio seguido de purga de gás argônio. Com isso, não se fez presente nenhuma forma ou capacidade de remoção de inclusões pré-existentes. Apenas reduz a possibilidade de formação de novos óxidos no metal líquido. No entanto, qualquer óxido e até mesmo carbeto presente na matéria prima (lingote VIM) a ser refundida por um dos fornos VAR (ITA ou UPT) resultaram em lingotes refundidos com as mesmas

contaminações, podendo apenas haver uma alteração na distribuição na macro/microestrutura devido a taxa de resfriamento a que cada um dos lingotes foi submetido em função da sua massa e taxa de extração de calor dos materiais do cadinho (grafite e cobre) e respectivo sistema de refrigeração, caso estes últimos se façam presentes. A justificativa para os picos distintos de segunda fase (precipitados ou inclusões) presentes em cada um dos lingotes analisados, pode estar associada a macroestrutura formada em cada um com aspectos texturais distintos para cada produto fundido nestas etapas. Baseada na literatura (J.TALONEN *et al.*, 2004; P.ROZENAK *et al.*, 1984) a análise de DRX analisa um volume restrito de material, por ser um feixe com baixa penetração e dependendo de sua radiação( Cu K $\alpha$ , Co K $\alpha$ , Cr K $\alpha$  e Mo K $\alpha$ ) a penetração é inferior a 10  $\mu$ m. Fatores estes que poderiam vir a justificar as diferenças entre os difratogramas das 3 amostras (AM1, AM3 e AM6).

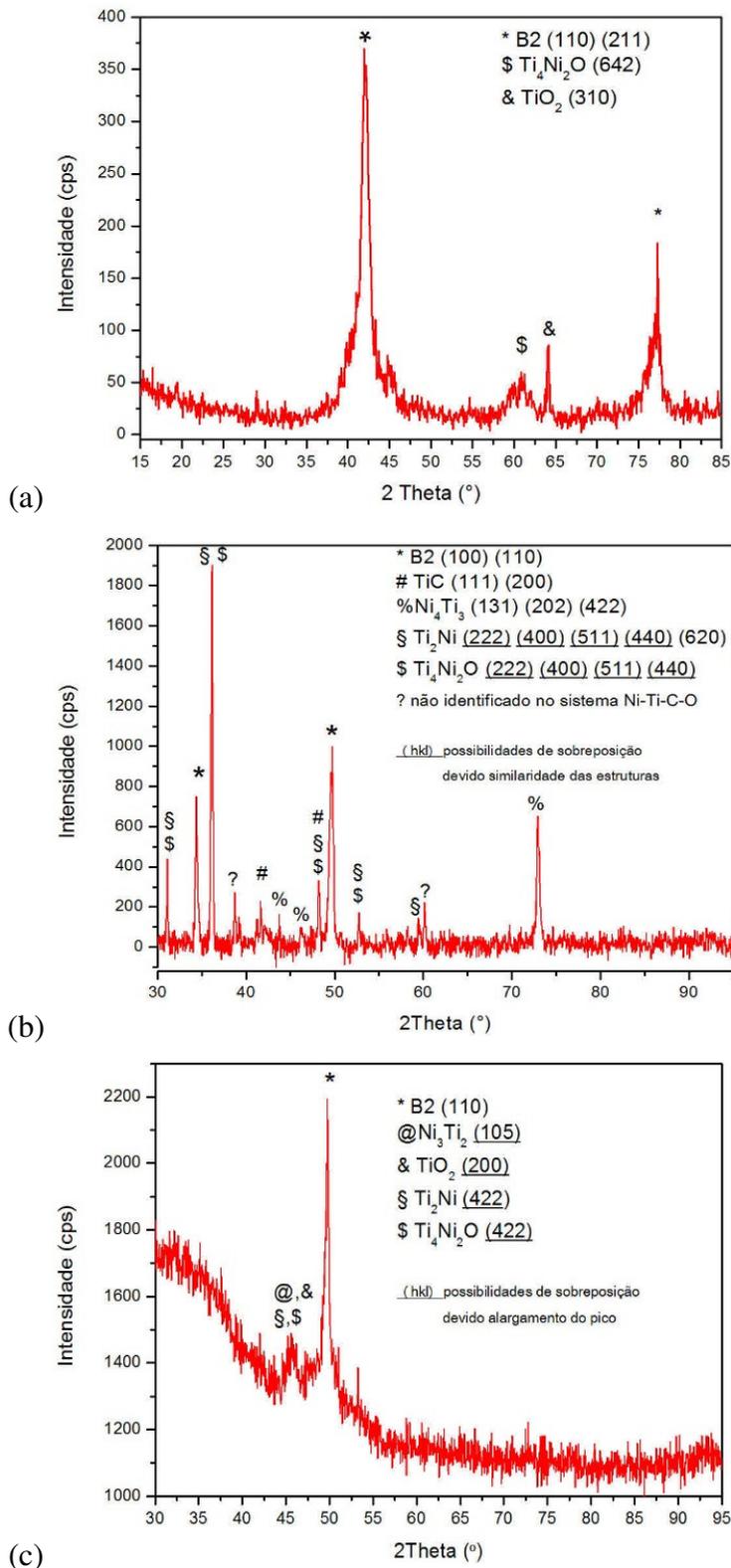


FIG. 4.4 Difratoograma de DRX das amostras: (a) bruta de fusão (AM1), Radiação Cu K $\alpha$ ; (b) refundida para o forjamento rotativo (AM3), Radiação Co K $\alpha$  e (c) refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), Radiação Co K $\alpha$ .

Nas FIG 4.5 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) foram observados os aspectos microestruturais quanto à morfologia / distribuição de inclusões junto a matriz metálica, após polimento eletrolítico com uso do MEV (detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE)), nas amostras bruta de fusão (AM1), refundida para o forjamento rotativo (AM3) e refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6). Foi possível observar num aspecto geral, a presença de uma matriz metálica de NiTi representada pela região mais escura e presença de inclusões representada por pontos e/ou regiões mais clara. De acordo com o trabalho de J. FRENZEL *et al.*, 2007, a solidificação em ambos os processos (VIM e VAR) começa a partir do fundo do lingote, onde a massa fundida está em contato com o cadinho de grafite e/ou com cobre refrigerado com água. Logo, a formação de óxidos pelo processo VIM está relacionada a captação de oxigênio durante a etapa de fusão, uma vez que a atmosfera não é tão bem controlada. Assim como as diferenças significativas de Ni e Ti, o baixo coeficiente de difusão do Ti e a afinidade que o carbono tem de se combinar, são as razões para a microsegração e formação de carbonetos (TiC).

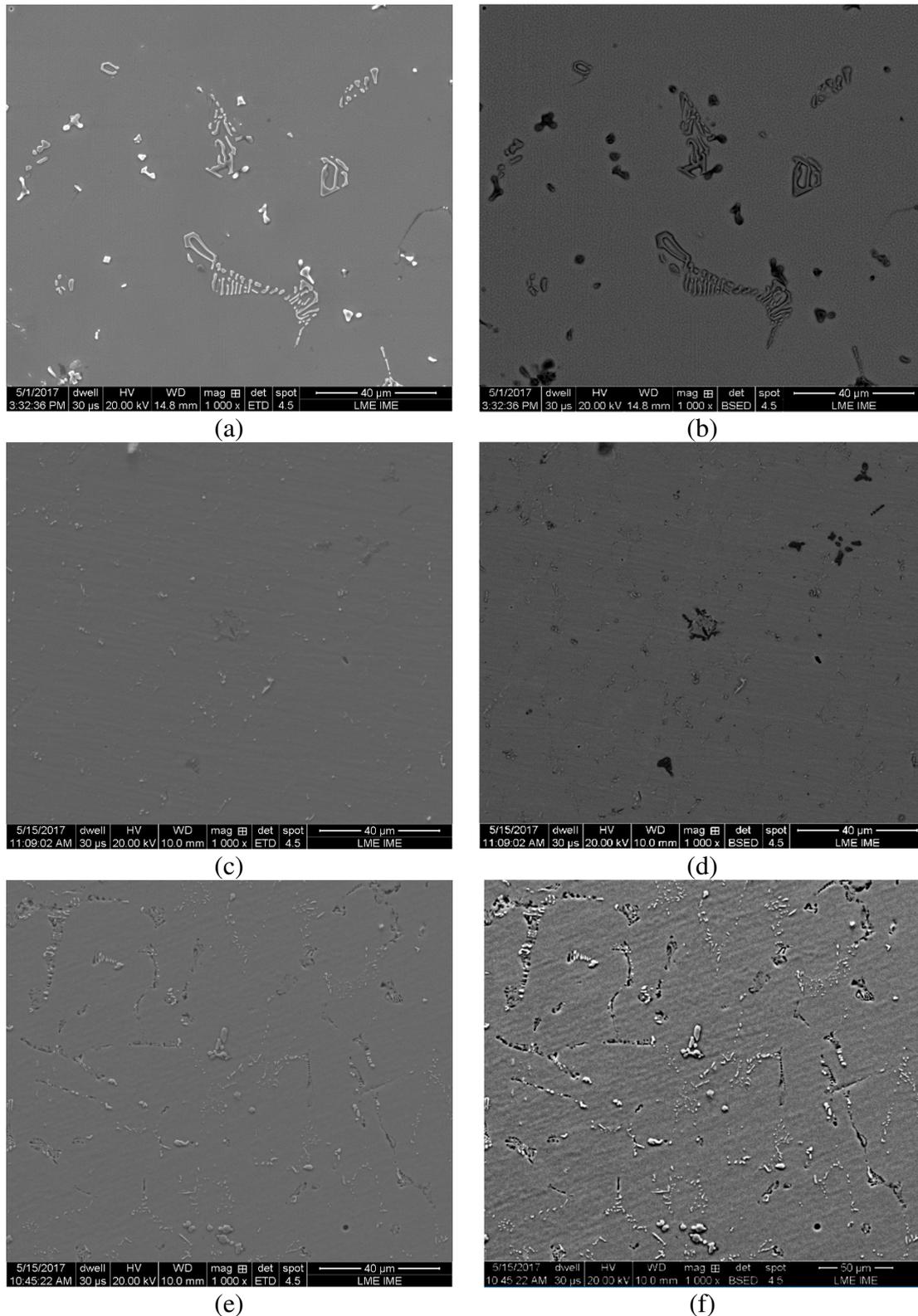
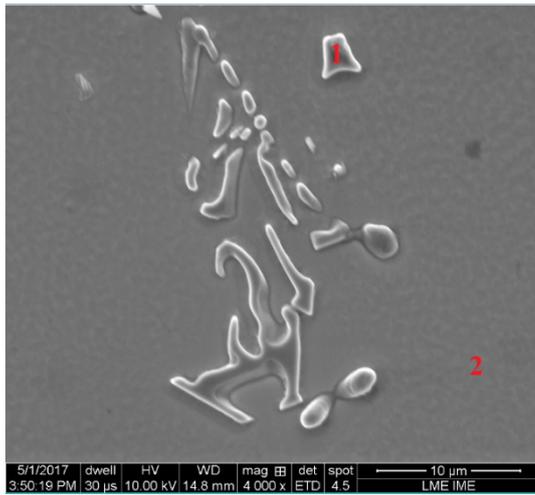
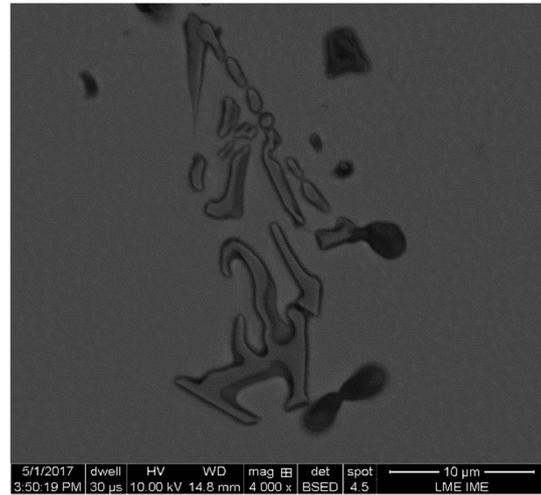


FIG. 4.5 Imagens de MEV das amostras no estado bruto de fusão (AM1), refundida para o forjamento rotativo (AM3) e refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), somente polidas. Detectores de (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE.

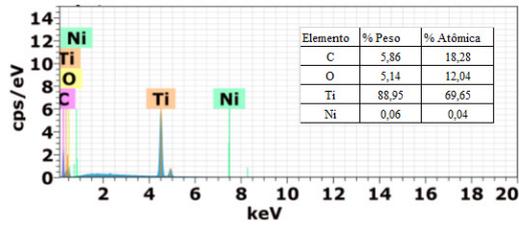
Pela análise de EDS/MEV, com uso de uma tensão de aceleração mais baixa (10 kV) para prover um menor volume de interação amostra/feixe de elétrons, apresentada nas FIG 4.6, FIG 4.7 e FIG 4.8 foi possível observar que as regiões/pontos mais claros evidenciados nas imagens apresentadas na FIG 4.5 indicam a presença de Ni, Ti, C e O possivelmente associados à presença de carbonetos (TiC), óxidos (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O) e/ou precipitados (p.ex. Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, identificado anteriormente na análise de DRX – FIG. 4.4). Além da região mais escura de fundo, constituída de uma matriz metálica de NiTi associada possivelmente à fase B2. Conforme mencionado na literatura, amostra AM1 (oriunda de um processo VIM) com uma atmosfera não controlada, que p causando a incorporação de oxigênio durante a elaboração da liga no estado líquido (SCHETKY, WU, 2005). Além disso, a carga metálica fundida entra em contato com o cadinho de grafite ocasionando a interdifusão e promovendo a formação de TiC devido a afinidade que o carbono tem de se combinar com titânio, (ZHANG *et al.*, 2006; R.KOCICH *et al.*, 2013). As amostras AM3 e AM6 (processo VAR) que foram produzidas a partir da AM1, com uma atmosfera melhor controlada, em termos de nível de vácuo prévio e purga posterior de gás argônio, mantêm o mesmo nível de contaminação originada da matéria prima (amostra AM1). Parte desse carbono é dissolvido e o restante permanece incorporado ao material devido seu ponto de fusão ser bem mais elevado. Por fim, a formação de precipitados na matriz da liga de NiTi, ocorre de acordo com a concentração que são difundidos o Ni e o Ti pelo metal líquido durante o processo de solidificação (Z. YANG *et al.*, 2005), em função da taxa de resfriamento imposta e o valor de material. Podendo tais fases serem confirmadas pela análise de DRX mostrada anteriormente (FIG. 4.4).



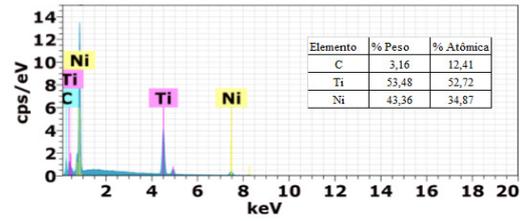
(a)



(b)

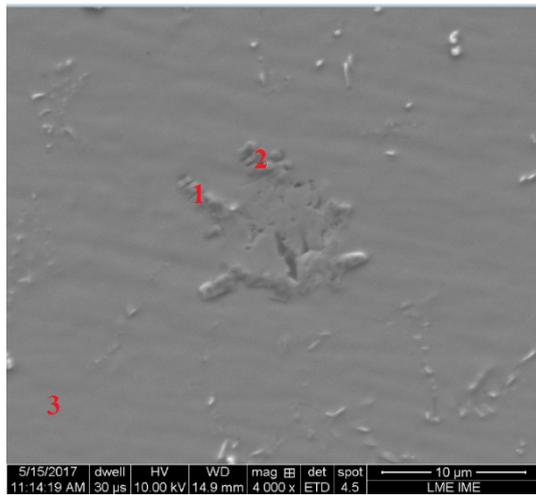


(c) ponto 1 de (a)

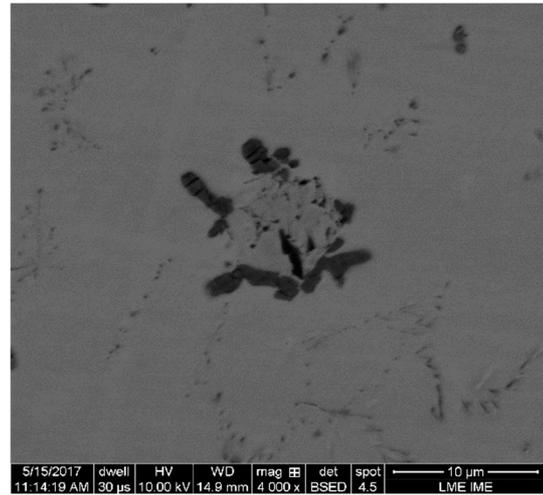


(d) ponto 2 de (a)

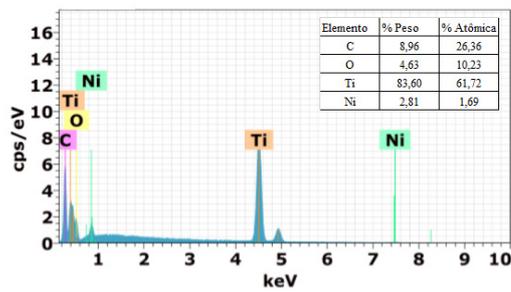
FIG. 4.6 Detalhamento da imagem da amostra bruta de fusão (AM1) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c e d) referente aos pontos 1 e 2, respectivamente destacado em (a).



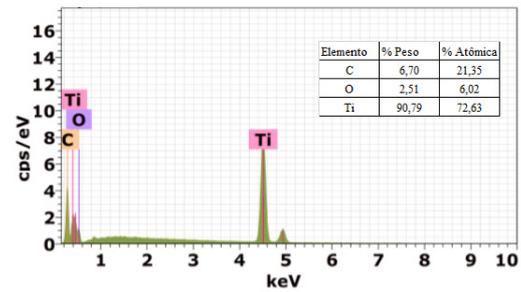
(a)



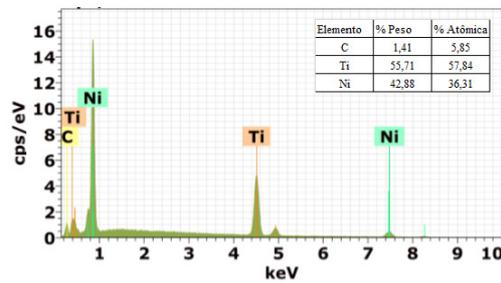
(b)



(c) ponto 1 de (a)



(d) ponto 2 de (a)



(e) ponto 3 de (a)

FIG. 4.7 Detalhamento da imagem da amostra refundida para o forjamento rotativo (AM3) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d,e) referente aos pontos 1,2 e 3, respectivamente destacado em (a).

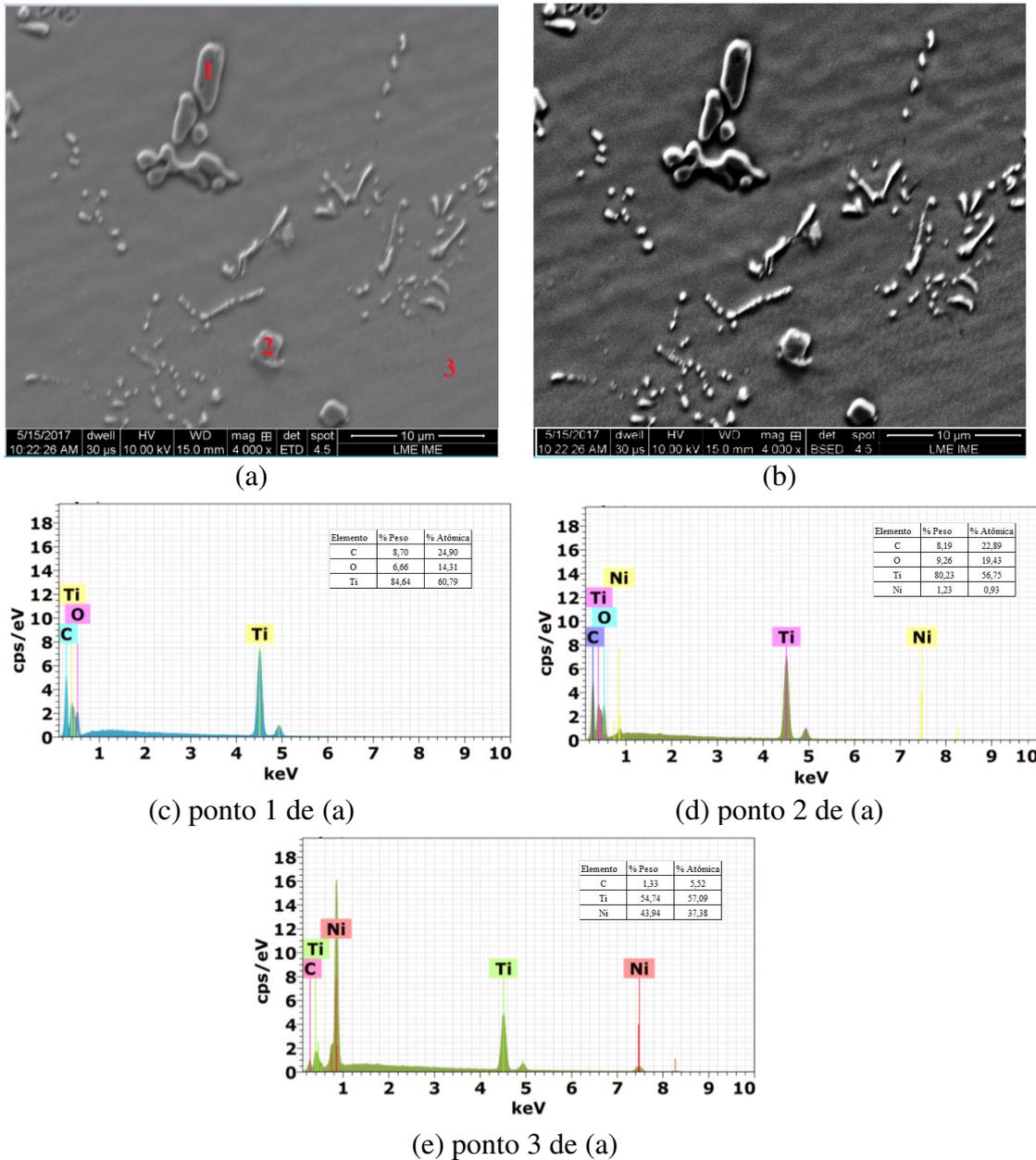


FIG. 4.8 Detalhamento da imagem da amostra refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d,e) referente aos pontos 1,2 e 3, respectivamente destacado em (a).

Para o ensaio de ultramicrodureza, os dados numéricos e as curvas típicas de carga/descarga das respectivas amostras analisadas se encontram no capítulo final de Anexos. Com o objetivo de melhor apresentar os resultados e discutí-los, estes foram dispostos na forma de gráficos em função das propriedades mecânicas selecionadas para este estudo, os quais são apresentados a seguir para as cargas de 1gf (9,81mN) e 20 gf (196,33mN), respectivamente. Na FIG 4.9 (a) é mostrado um comparativo entre a variação da dureza dinâmica elasto-plástica (DHV-1), associada a profundidade de indentação máxima ( $h_{máx}$ ), e a dureza dinâmica plástica (DHV-2), associada a

profundidade de indentação recuperável ( $h_r$ ). É possível observar em função da diferença de magnitude dos valores das durezas DHV-1 e DHV-2, que os valores de DHV-1 para as amostras AM1, AM3 e AM6 são muito próximos, ou seja, não há uma diferença significativa na profundidade máxima de indentação nas medidas realizadas nas distintas regiões destas amostras. Já os valores de DHV-2 são distintos entre as amostras, onde as amostras refundidas (AM3 e AM6) apresentam valores superiores ao da AM1, sendo maiores os valores de AM6 tanto em termos de média com erro experimental. Estas diferenças podem ser justificadas tanto pelo refinamento microestrutural que se faz presente nas amostras refundidas quando comparada a condição inicial (AM1), conforme elucidado pelas imagens de MEV (FIG. 4.5). Onde tal refinamento microestrutural, principalmente para amostra AM6 (FIG. 4.5 (e), (f)) pode ter resultado numa maior influencia da presença de óxidos e/ou carbetos junto a matriz metálica frente a resistencia mecânica a deformação pela penetração do indentador e posterior recuperação, tendo em vista que os espaços entre as regiões de microsegregação (regiões com inclusões) são muito menores para esta amostra. Na FIG 4.9 (b) é mostrado o incremento do valor da dureza de indentação ( $H_{it}$ ), que se comporta com a mesma tendencia em termos de valores médios que a dureza DHV-2, reforçando a hipótese que uma maior fração de partículas de maior dureza (óxidos e/ou carbetos) em conjunto com a matriz metálica resultam numa maior tensão necessária para o início da deformação plástica na região a que está sendo deformada pelo indentador.

Os valores de  $C_{it}$  apresentaram-se nulos para os ensaios realizados na carga de 1gf para as amostras (AM1, AM3 e AM6), significando que não houve variação da profundidade de indentação medida ao longo do tempo de permanência da indentação para este nível baixo de carga máxima (1 gf).

O andamento do valor de  $E_{it}$  mostrado na FIG 4.9 (c) está relacionado a capacidade de recuperação elástica. Quanto maior o valor de  $E_{it}$ , menor a rigidez elástica da região de análise. O que ocorre com a amostra AM3 revelou possuir um maior valor médio comparado com a amostra AM1 e AM6. No entanto, com as evidencias apresentadas torna-se difícil inferir o que porque de tal comportamento. Por outro, lado observando a amplitude do erro experimental das medidas, pode-se afirmar que os valores de  $E_{it}$  para a amostra AM6 na realidade se apresentam na faixa inferior da amostra AM3 da sua amplitude tendo como base a sua média. Talvez este comportamento possa ser devido a uma maior heterogeneidade microestrutural na amostra AM3 resultante do resfriamento

um pouco mais lento de uma massa de 90 g quando comparada a massa de 20 g da amostra AM6, ambos resfriadas em sistemas similares (cadinho de cobre refrigerado com água).

Com o valor de  $\eta_{it}$  mostrado na FIG 4.9 (d) que é a razão elástica, verifica-se que ocorre um comportamento similar as propriedades anteriores (DHV-2 e Hit) - mostrando ser maior para a amostra AM6. Sendo o  $\eta_{it}$  associado a capacidade de recuperação elástica com remoção do indentador, verifica-se também através da evolução do trabalho elástico (FIG 4.9 (e)) que este incrementa de forma similar entre as amostras, em conjunto com o incremento da diferença entre os trabalhos total e plástico. Este comportamento novamente pode ser explicado por um incremento na homogeneidade microestrutural entre os produtos fundidos das distintas amostras, resultante de uma maior taxa de resfriamento em função do decréscimo da massa dos lingotes associados as mesmas.

Para a carga aplicada de 20gf, foi possível observar comportamento semelhante a carga de 1gf para as amostras AM1, AM3 e AM6 conforme mostrado na FIG 4.10 (a), (b), (d), (e) e (f). No entanto, a amplitude dos erros experimentais associadas a cada propriedades aparentemente decresce em função dos valores médios apresentados para estas. Como também, os valores da fluência da indentação deixaram de ser nulas, conforme mostrada na FIG 4.9 (c) pelos valores de  $C_{it}$ , que revelaram haver uma pequena variação da profundidade de indentação medida ao longo do tempo de permanência da indentação. Onde verifica-se um decréscimo do mesmo em função do que se espera ser um incremento da taxa de resfriamento e grau de homogeneidade microestrutural, sendo menor para amostra AM6. Estes comportamentos (menor amplitude dos erros e valores de  $C_{it}$ ) devem ser devido a estrutura de grosseira presente em materiais fundidos convencionalmente, e que torna-se muito sensível a comportamentos distintos em pontos distintos das sua microestrutura para medidas de ultramicrodureza com cargas de valores reduzidos (como por exemplo 1 gf).

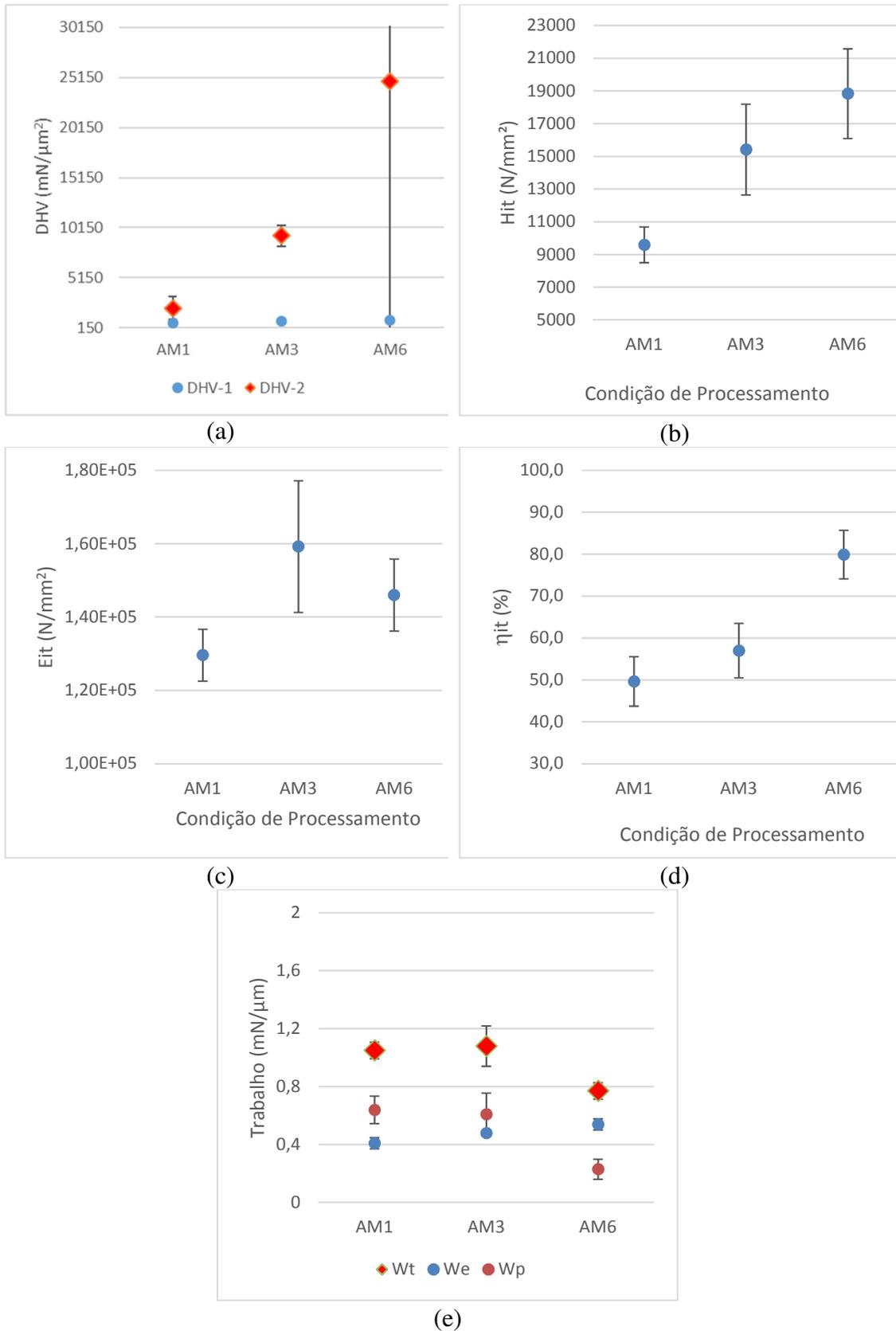


FIG. 4.9 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicr dureza para as amostras AM1, AM3 e AM6, com base em 10 medidas na carga de 1gf (9,81 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $E_{it}$ ; (d)  $\eta_{it}$  e (e) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

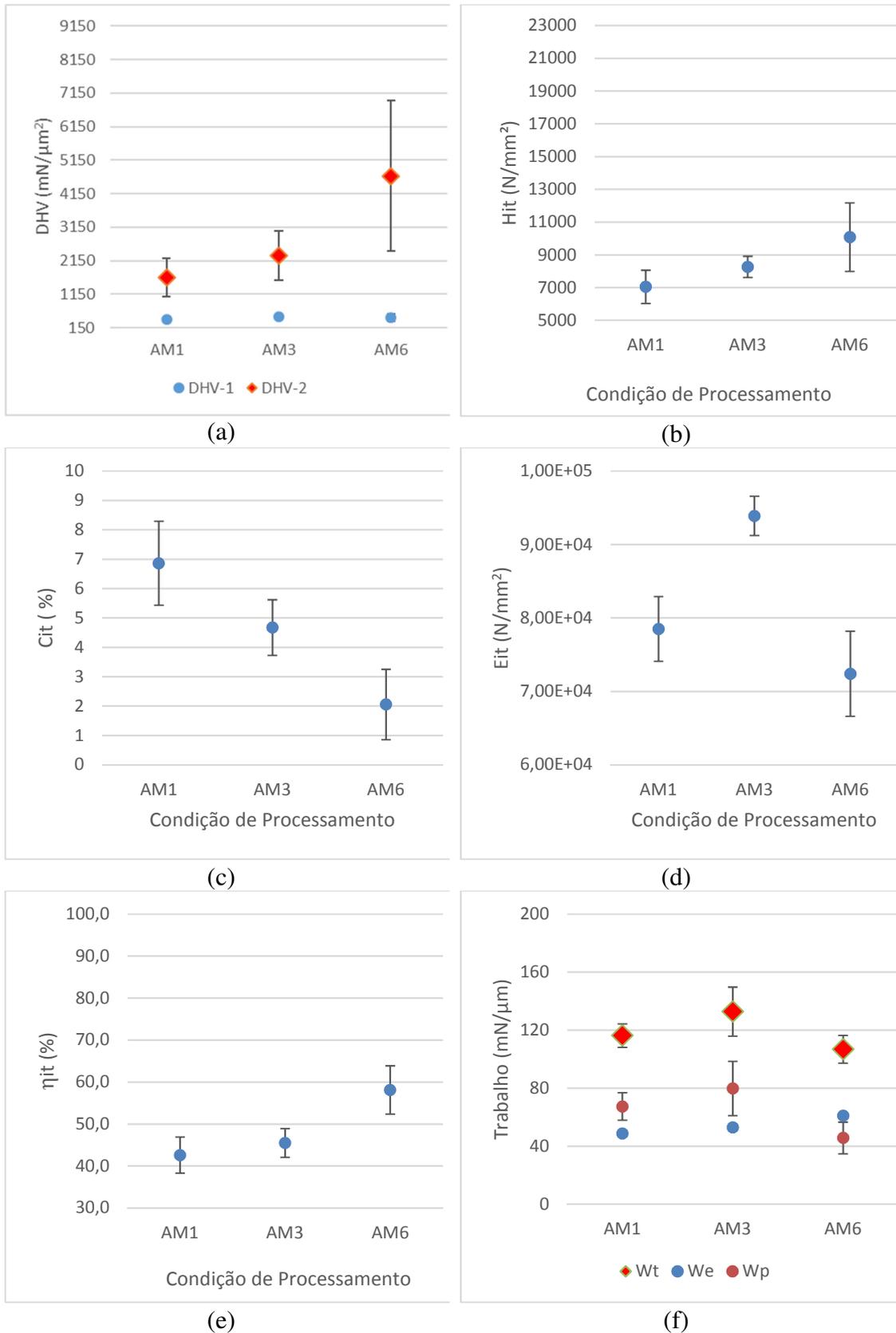


FIG. 4.10 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM1, AM3 e AM6, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $C_{it}$ ; (d)  $E_{it}$ ; (e)  $\eta_{it}$  e (f) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

## 4.2 FORJAMENTO ROTATIVO

Nas FIG 4.11 e FIG 4.12 são apresentadas as curvas de DSC das amostras que foram submetidas as etapas iniciais de forjamento rotativo a quente (AM4) e por fim de forjamento rotativo a frio (AM5), respectivamente.

Na curva de DSC da amostra na condição do forjamento rotativo a quente (AM4 – FIG 4.11), não foi possível observar picos de transformação de fase evidentes. É importante ressaltar o histórico de processamento dessa amostra, como descrito em Material e Métodos, a mesma é proveniente do lingote que foi refundido no forno VAR do ITA (AM3), o qual foi submetido a quatro passes de deformação a quente (Forjamento Rotativo com reaquecimento antes de cada passe a 800°C) para redução progressiva do diâmetro. Embora a amostra tenha passado por um processo termomecânico, ou seja, por quatro etapas consecutivas de deformação a quente, com intuito de promover a homogeneização da microestrutura, que deveria resultar em exibir picos de transformação martensítica e reversa no DSC, este comportamento não foi possível de ser observado (como aconteceu com sua condição prévia refundida – AM3 – FIG. 4.2). Sabendo que havia uma distância próxima a 2 metros entre o forno mufla (onde ocorreu a etapa de reaquecimento a 800°C) e as forjas (4 e 2 martelos), e que o diâmetro da barra reduzia a cada etapa de deformação no forjamento. Assim, o material após 4 passes de forjamento pode estar no estado encruado, mesmo por ter passado por quatro etapas de deformação em alta temperatura (PADILHA, SICILIANO, 2005; OTSUKA, WAYMAN, 1998). Pois mesmo com o decréscimo do diâmetro da barra a cada etapa, pode resultar numa extração de calor quando retirada do forno e até a inserção na forja. Isto pode ter resultado que a cada etapa de forjamento a quente a temperatura de deformação tenha sido menor que na etapa anterior. Como isto na quarta etapa de forjamento rotativo a quente com uma temperatura muito inferior a 800°C, não houve força motriz para recristalização da estrutura encruada da austenita (WU, 2002; WANG *et al*, 2002) fazendo-se presente apenas o fenômeno de recuperação. Ou seja, como níveis altos de tensão residual provenientes de deformação plástica podem suprimir as transformações de fases martensítica e reversa neste tipo de liga, seria justificativa viável para não ter sido possível de detectar por DSC os picos exotérmico e endotérmico relacionados as mesmas.

Na curva de DSC da amostra na condição de forjamento rotativo a frio (AM5 – FIG 4.12) observa-se picos pouco definidos tanto no resfriamento como no aquecimento, e

uma sobreposição na faixa de temperatura de ocorrência desses picos. Esta amostra tem como histórico de processamento, ter sido submetidas as 4 etapas de forjamento rotativo a quente (AM4), seguido tratamento térmico de solubilização a 800°C com o intuito de possibilitar a dissolução de precipitados, que possam ter sido formados no resfriamento lenta após cada etapa de deformação a quente, e promover a recristalização, da possível estrutura encruada na última etapa de forjamento rotativo a quente. Somente a após o tratamento de solubilização que o material foi submetido a uma etapa de redução no forjamento a frio. Com base na redução do diâmetro da barra do quarto para o quinto passe, acredita-se que a deformação a frio promoveu no material uma deformação permanente resultando no encruamento, ou seja, no incremento da densidade de discordância que foi capaz de suprimir parcialmente a capacidade do material apresentar transformações de fases martensítica e reversa após esta etapa de forjamento rotativo a frio. Com isso, caso o material fosse submetido a outra etapa de forjamento rotativo a frio para redução contínua do diâmetro, far-se-ia necessário que o material fosse submetido a etapas intermediárias de tratamento térmico para recristalizar a estrutura encruada fruto da deformação a frio (OTSUKA, WAYMAN, 1998; M.HWU, 2002; WANG *et al.*,2002).

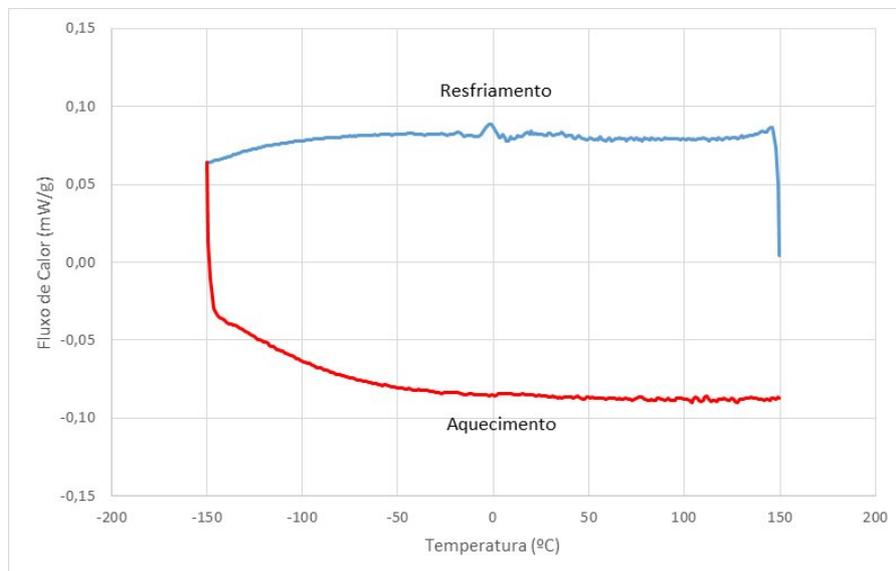


FIG. 4.11 Curva de DSC da condição do Forjamento Rotativo a Quente (AM4).

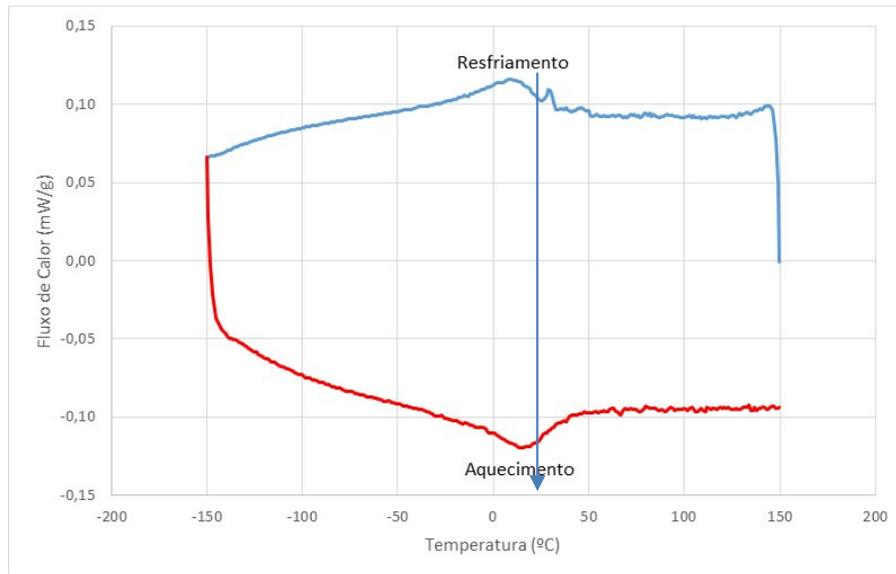
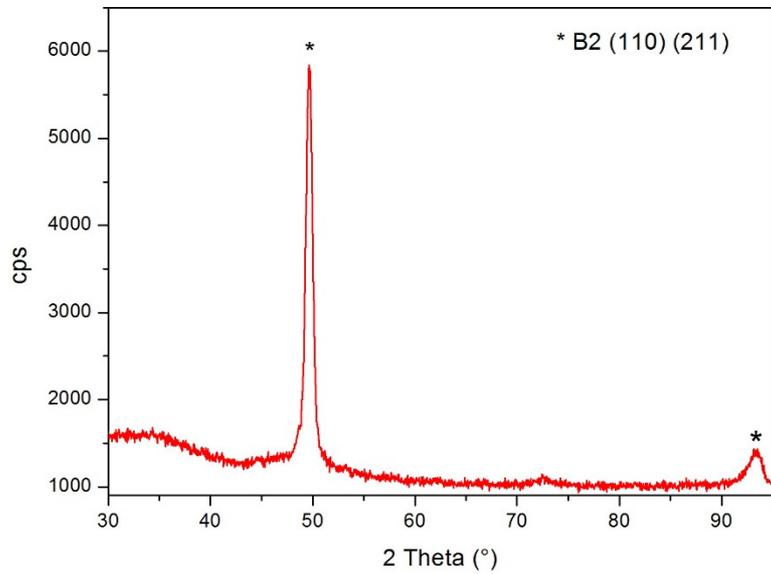


FIG. 4.12 Curva de DSC da condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5).

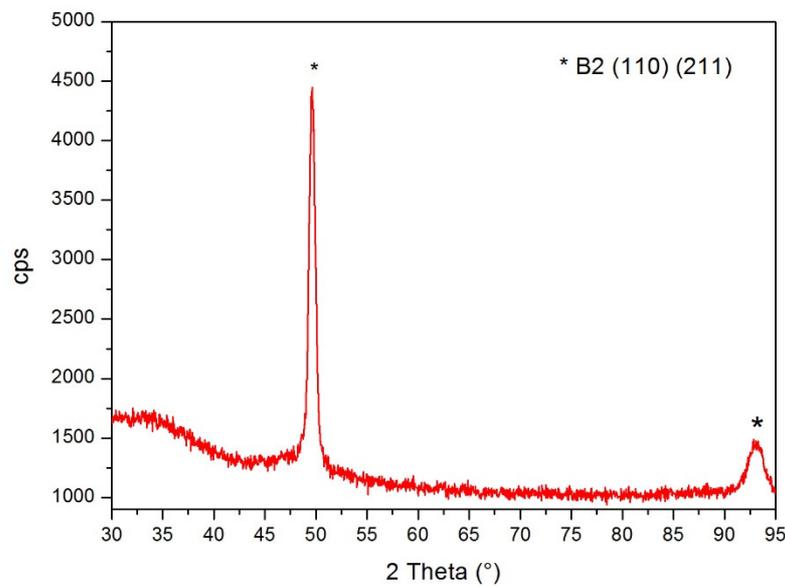
Nas FIG 4.13 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de DRX das amostras na condição de forjamento rotativo a quente (AM4) e na condição de forjamento rotativo a frio (AM5), respectivamente.

Em ambas as amostras se fazem presentes apenas os picos de difração da fase B2 (austenita). Como mostrado anteriormente na análise de DSC, a amostra AM4 não apresentou pico de transformação martensítica e por consequência também não da reversa. Reforçando a hipótese de que a última etapa de forjamento rotativo a quente se deu numa temperatura baixa resultando na manutenção do encruamento na fase B2. Conforme literatura (PADILHA, SICILIANO, 2005) deformação a morno quando  $T_d^*$  ( $T_d^*$  - temperatura de deformação) está entre  $0,2T_f$  e  $0,5 T_f$  fazendo-se presente somente a recuperação da estrutura deformada. No caso das ligas de NiTi, resulta da deformação da austenita que irá simplesmente encruar e recuperar a estrutura de discordâncias. Para amostra AM5, em que foi submetida a quatro passes de deformação a quente, um tratamento térmico de solubilização seguido de um passe de deformação a frio. Picos de DSC não tão pronunciados devido ao encruamento na etapa de deformação a frio, pode ser a evidência que somente parte da austenita encruada mantém a capacidade de transformar-se de fase. Com base na curva de resfriamento no DSC (FIG. 4.12), o arame forjado a frio deve apresentar a temperatura ambiente um misto de fase B2 e alguma martensita. Como não foram detectados picos de B19' no DRX, é bem provável que esta martensita seja a fase-R, pois a mesma apresenta picos com baixa intensidade de difração

na mesma faixa angular dos picos de B2. Não sendo assim possível evidenciar os picos de fase R quando a fração de B2 é muito significativa.



(a)



(b)

FIG. 4.13 Difratoograma de DRX das amostras (a) forjamento rotativo a quente (AM4) e (b) forjamento rotativo a frio (AM5). Ambas realizadas a temperatura ambiente. Radiação Co  $K\alpha$ .

Nas FIG 4.12 (a), (b), (c) e (d) foram observados os aspectos microestruturais quanto à morfologia (grãos e fases) e distribuição de inclusões com uso do MEV (detector de elétrons secundário (SE)), após polimento eletrolítico e ataque para contraste dos

contornos de grãos / fases presentes nas amostras para o forjamento rotativo a quente (AM4) e forjamento rotativo a frio (AM5). Como resultado do uso do reagente para contraste da microestrutura ocorreu a dissolução de parte das inclusões (principalmente as mais grosseiras), evidenciadas pelas cavidades apresentadas nas imagens. Foi também possível observar nas amostras AM4 e AM5 (secção transversal), os grãos da matriz metálica constituída pela fase B2 (conforme detectado por DRX – FIG. 4.13), alguns com uma superfície lisa e outros com pequenas cavidades (as quais devem estar associadas a regiões da prévia estrutura bruta de solidificação com uma concentração maior de pequenas inclusões, que foram removidas pelo ataque e a presença de inclusões finas ainda dispersas.

Na imagem da FIG 4.15, secção longitudinal da amostra AM5, foi possível observar o aspecto equiaxial dos grãos de B2, alinhamento na direção de forjamento das regiões com cavidade (que supostamente continham uma maior fração de pequenas inclusões) e ainda evidências de pequenas inclusões que não foram dissolvidas pelo ataque.

Tanto nas imagens de maior aumento das amostras AM4 e AM5 (seção transversal e longitudinal desta última), é possível observa que no interior dos grãos da matriz metálicas a superfície com aspecto rugoso associados a linhas paralelas no interior dos grãos. Provavelmente essa rugosidade pode representar uma austenita encruada, seja na amostra AM4 (FIG. 4.14b) proveniente de uma possível deformação a quente ou a morna, onde se fez presente apenas a recuperação da estrutura, ou seja, na amostra AM5 (FIG. 4.14d) proveniente da deformação a frio que resultou no encruamento da austenita ao final do forjamento rotativo (PADILHA, SICILIANO, 2005; OTSUKA, WAYMAN, 1998).

Em relação a seção longitudinal das amostras AM5 (FIG. 4.5), observa também na imagem de maior aumento uma estrutura agulhada com linhas curtas que fazem ângulos entre si de 90°. Provavelmente essa estrutura pode estar relacionada a presença de martensita associada a fase R (que não foi possível detectar por DRX – FIG 4.13b), mas que pelo histórico de processamento da amostras ao final do processo (deformação a frio) e pela análise de DSC (relativa a temperatura ambiente estar abaixo do início do pico de transformação no resfriamento – FIG 4.12), suportariam esta suposição de B2 e R coexistindo.

Na análise de EDS, conforme resultados de ambas as amostras apresentados anexos, as partículas claras reveladas nas imagens de MEV somente polida e também com ataque,

estão associadas as mesmas inclusões que se fizeram presentes na condição inicial (AM1 – bruta de fusão do forno VIM) e prévia ao forjamento (AM3 – refundida no forno VAR do ITA). Mantém-se a presença do que seriam possivelmente carbonetos (TiC) e óxidos (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O) representados por regiões e/ ou pontos mais claros e uma matriz de NiTi representada pela região mais escura associada a fase B2 (austenita) conforme resultado de DRX. Embora as amostras AM4 e AM5 tenham passado por processamentos termomecânicos e tratamento térmico, não foi possível a retirada desses carbonetos e óxidos, pois já são provenientes do processo de solidificação onde já se fazem sólido enquanto o metal está líquido. Ou seja, a temperatura de dissolução deste se faz presente numa temperatura muito acima da temperatura de fusão da liga. Os detalhes da análise se encontram em anexo.

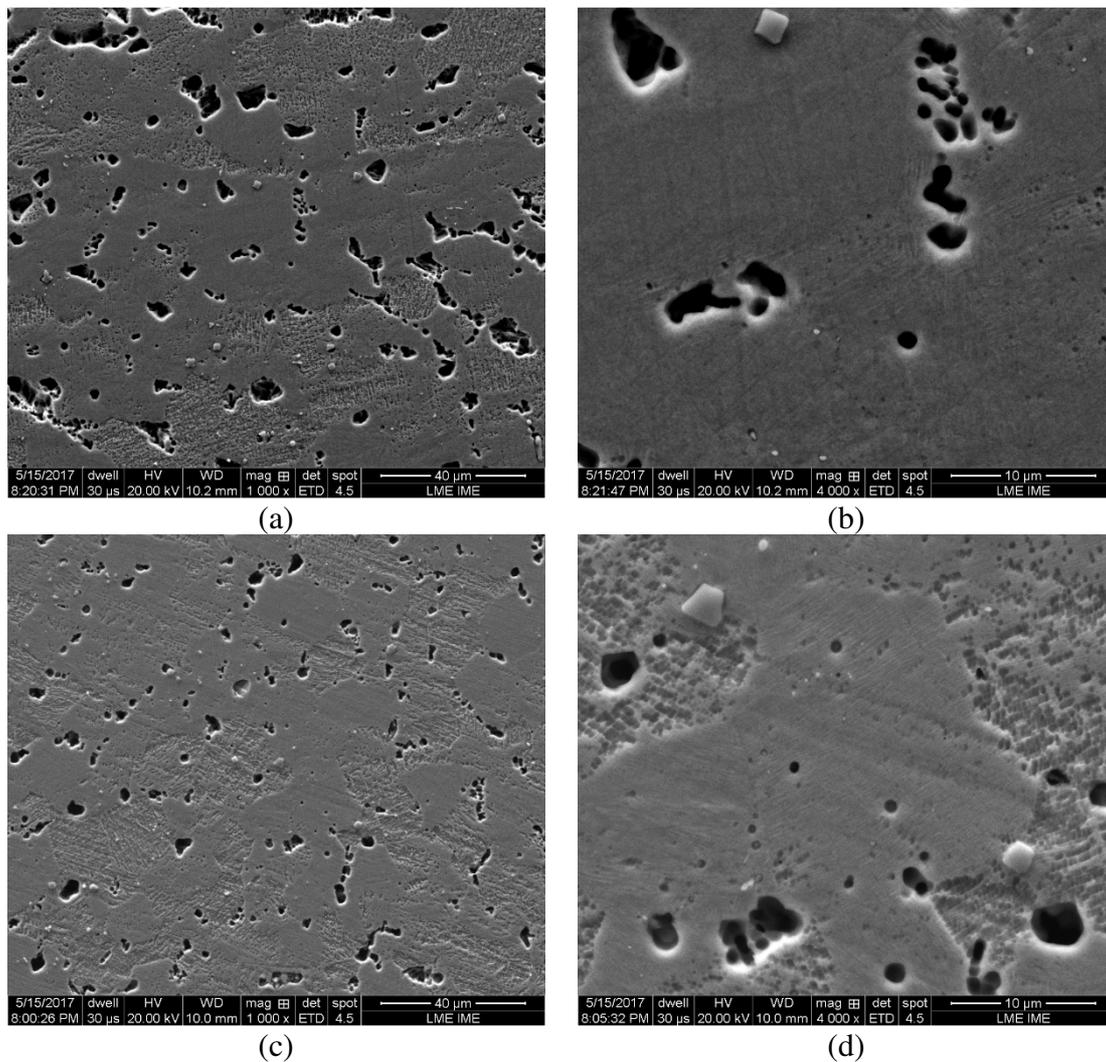


FIG. 4.14 Imagens do detalhamento das amostras (a e b) do forjamento rotativo a quente (AM4) e (c e d) do forjamento rotativo a frio (AM5) seção transversal. Com ataque.

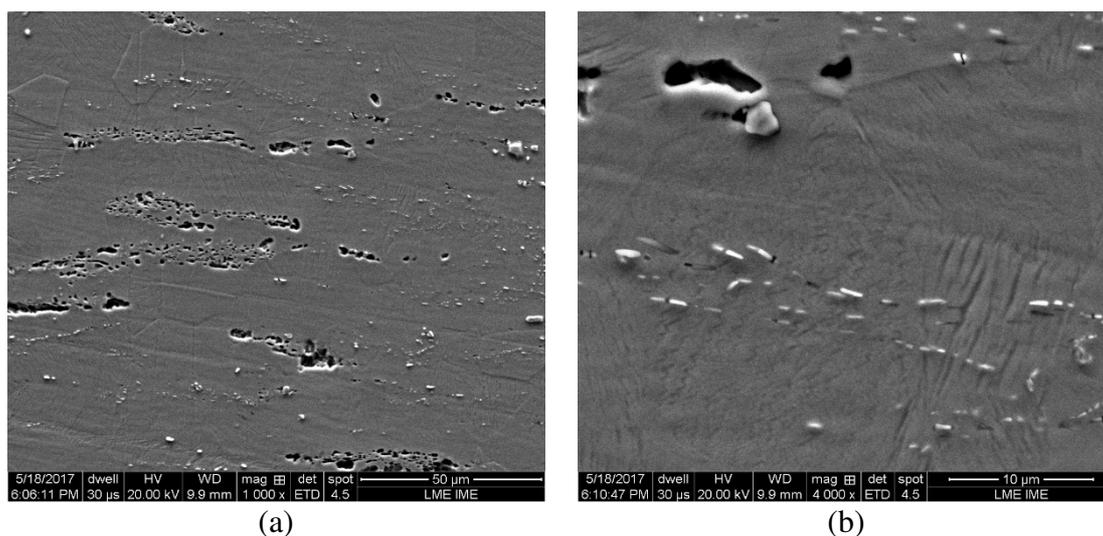


FIG. 4.15 Imagem do detalhamento da amostra submetida ao forjamento rotativo a frio (AM5). Seção longitudinal. Com ataque

Na análise de ultramicrodureza, os dados numéricos e as curvas típicas dessas amostras (AM4 e AM5) se encontram em anexo. No caso da amostra AM5 foram realizadas medidas na transversal e longitudinal obtendo resultados equivalentes entre as seções, enquanto para AM4 somente na transversal. Para melhor apresentar os resultados e discuti-los, os mesmos foram dispostos na forma de gráfico fazendo um comparativo entre as amostras AM4 e AM5 (seção transversal). No caso da seção longitudinal da amostra AM5 estes resultados são apresentados e discutidos em confronto com os resultados da seção longitudinal da amostra AM7 associada ao arame resultante da fundição por sucção a vácuo.

Na FIG 4.14 (a) é mostrado um comparativo entre DHV-1 e DHV-2 entre as amostras AM4 e AM5. É possível observar que o valor de DHV-1 se mantém constante para ambas amostras. Porém, o valor de DHV-2 é maior para amostra AM4, em que somente houve deformação a quente, resultando ainda em um material encruado. A partir deste ponto, o material passou por um tratamento térmico de solubilização, e em seguida foi deformado a frio, resultando na amostra AM5. Com isso foi possível observar um decréscimo em DHV-2 de  $6150 \text{ mN}/\mu\text{m}^2$  (AM4) para  $3601 \text{ mN}/\mu\text{m}^2$  (AM5). Este comportamento deve ser devido ao incremento da capacidade de deformação recuperação pelo aumento da profundidade de indentação  $h_r$  para amostra AM5, a qual pelas evidências de DRX que sua matriz metálica é basicamente B2, porém pela análise de DSC indica que sua matriz metálica é constituída da B2 com algum vestígio de provavelmente fase R. Onde esta mistura de fases (B2 e R) resulta em melhor comportamento quanto ao retorno elástico.

Na FIG 4.14 (b) são apresentados os valores de  $H_{it}$  em que se observa um decréscimo em termos de média em função da evolução do processamento, no entanto, a amplitude do erro menor de AM5 se coloca na faixa inferior da amostra AM4. Isto provavelmente deve estar associado a um maior grau de homogeneidade microestrutural conjugado a uma menor contribuição do encruamento devido à deformação a frio (AM5) do que aquele residual da deformação a quente (AM4). O que seria justificado pelo fato de na análise de DSC a não exibição de picos de transformação para amostra AM4 devido à completa supressão da mesma ocasionada por um nível superior de encruamento.

Na FIG 4.14 (c) é apresentado o valor de  $E_{it}$  em que se observa um menor valor em termos de média para amostra AM5 resultado numa maior rigidez elástica da região de análise. No entanto, novamente, os valores da faixa do erro experimental se colocando na faixa inferior da faixa da amostra AM4. O mesmo ocorre com o valor de  $\eta_{it}$  mostrado na FIG4.14 (d) que é a razão elástica, ocorre um pequeno decréscimo do valor médio mostrando ser menor para a amostra AM5, porém a faixa do erro experimental tende a se colocar principalmente na porção inferior do da amostra AM4. O que deve ser justificando pela evolução no processamento termomecânico (solubilização previa e deformação a frio) resultando em grãos mais refinados e uma microestrutura mais homogênea, comparado a amostra AM4.

A variação do valor de  $C_{it}$  foi nulo para a carga de 1 gf, refletindo que para este nível baixo de carga máxima que a permanencia neste patamar tende a ser estável em termos de acomodação de deformação como ocorrido com as amostra com estrutura bruta de solidificação de processamento prévio a estas (AM1 e AM3).

Na FIG 4.14 (e) foi possível observar a evolução dos trabalhos (total, elástico e plástico), em que houve um incremento para ambas as amostras (AM4 e AM5). Contudo dois fatos importantes precisam ser destacados: o trabalho elástico da amostra AM5 passa ser ligeiramente superior ao da amostra AM4, porém este torna-se inferior ao valor do trabalho plástico resultante da indentação com carga de 1 gf. Isto deve refletir um incremento na capacidade de retorno elástico da microestrutura em conjunto com um nível menor de encruamento prévio que permite que o nível de deformação plastica atingido pela penetração do indentedor seja maior.

Para a carga aplicada de 20 gf, foi possível observar comportamento semelhante a carga de 1 gf para as propriedades DHV-1e DHV-2,  $H_{it}$ ,  $\eta_{it}$  e  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ , como observado na FIG 4.15 (a), (b), (d) e (f). Enquanto que o valor de  $E_{it}$ , FIG 4.15 (d), sofreu

um incremento – comportamento oposto ao que ocorreu para a amostras analisadas na carga de 1 gf. Esta oposição de comportamento deve retratar alguma transformação de fase que se faz presentes durante a deformação resultante da penetração do indentador para este nível maior de carga máxima (20 gf comparado com 1 gf).

O valor de  $C_{it}$  na FIG 4.15 (c) para carga máxima pode ser observado havendo um pequeno incremento para a amostra AM5, mas os valores apresentados são de pouca expressividade em termos da acomodação de carga e ligeiramente inferiores aos apresentados para as amostras que antecedem esta rota de processamento (AM1 e AM3 – FIG. 4.10c).

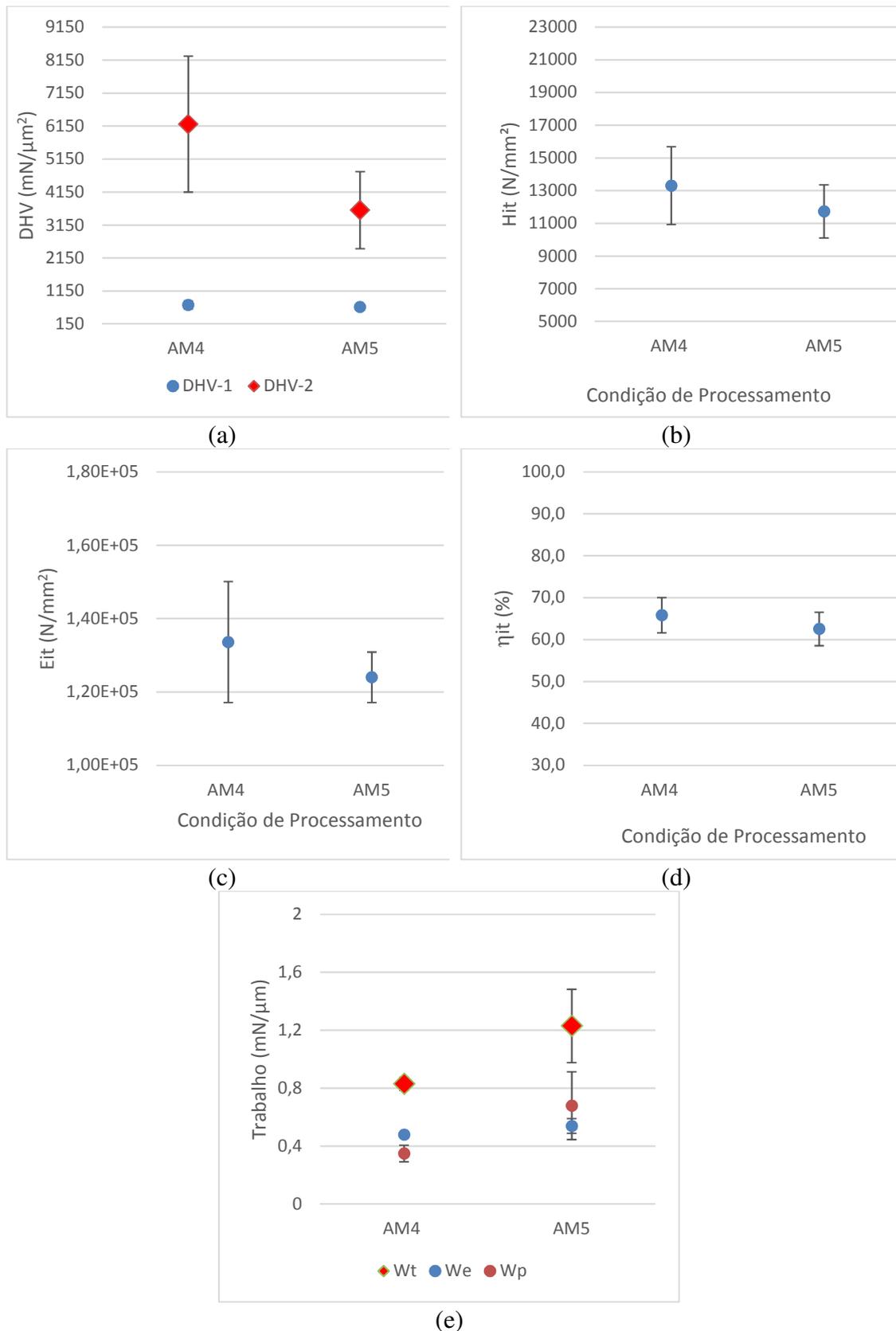


FIG. 4.16 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM4 e AM5, com base em 10 medidas na carga de 1 gf (9,81 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $E_{it}$ ; (d)  $\eta_{it}$  e (e) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

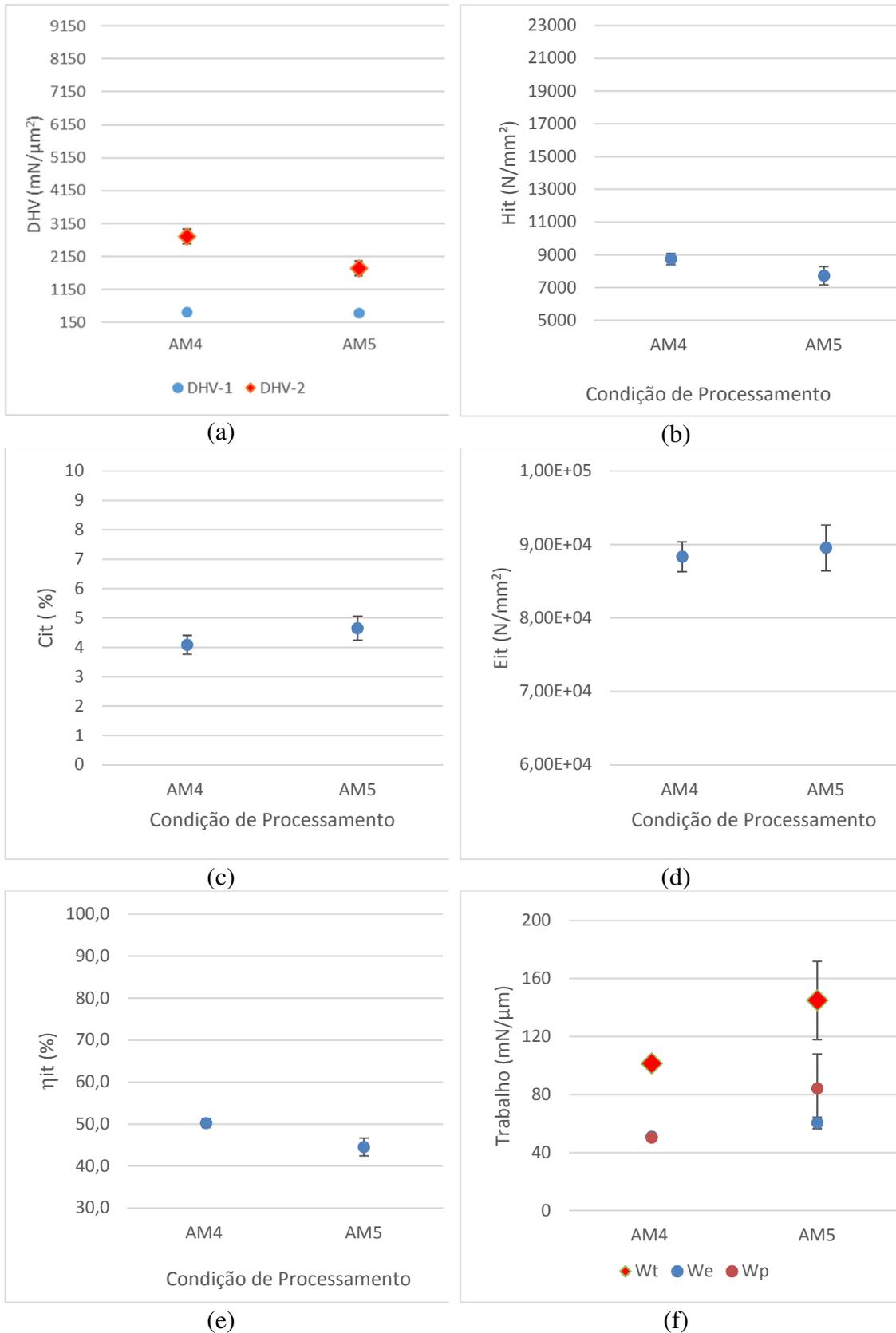


FIG. 4.17 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM4 e AM5, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). Valores médios e erro experimental da: (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $C_{it}$ ; (d)  $E_{it}$ ; (e)  $\eta_{it}$  e (f) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

### 4.3 FUNDIÇÃO POR SUCCÃO A VÁCUO

Na FIG 4.18 são apresentadas as curvas de DSC de 3 regiões distintas ao longo do comprimento do arame de 3 mm na condição fundida por sucção a vácuo. Foi realizada a análise em amostras extraídas em diferentes pontos ao longo do comprimento para avaliar a homogeneidade do comportamento de transformação de fase no arame, produto final da condição citada anteriormente, na região próxima a cabeça do lingote (FIG 4.18 (a)), ao meio do comprimento (FIG 4.18 (b)) e na sua ponta (FIG 4.18 (c)).

É possível observar de maneira geral, que as 3 amostras apresentam picos de transformação poucos pronunciados tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Como é um material oriundo de fundição por sucção a vácuo, onde o resfriamento foi muito mais rápido e existe uma menor massa de material por área de seção transversal comparado a sua condição prévia (amostra do lingote de 20 g refundido no forno VAR da UPT – AM6). Como isso, supõe-se que a taxa de resfriamento resultante da fundição por sucção a vácuo promoveu uma maior homogeneidade microestrutural e composicional no produto fundido, pelo fato de apresentar picos de transformação distintamente da ausência de transformação na condição refundida simplesmente resfriada/solidificada no cadinho de cobre refrigerado com água. Além disso, por ter picos pouco pronunciados imagina-se que a taxa de resfriamento imposta pode ter sido suficiente para gerar uma microestrutura semicristalina, ou seja, a presença de regiões cristalinas comitantemente a amorfas. Estas suposições podem ser suportadas pelo trabalho de LIU *et al.* (2007), onde comparou a influência da taxa de resfriamento na fundição por sucção a vácuo a fim de obter amostras completamente cristalina, mas com microestrutura refinada, quando comparada a condições de fundição convencional.

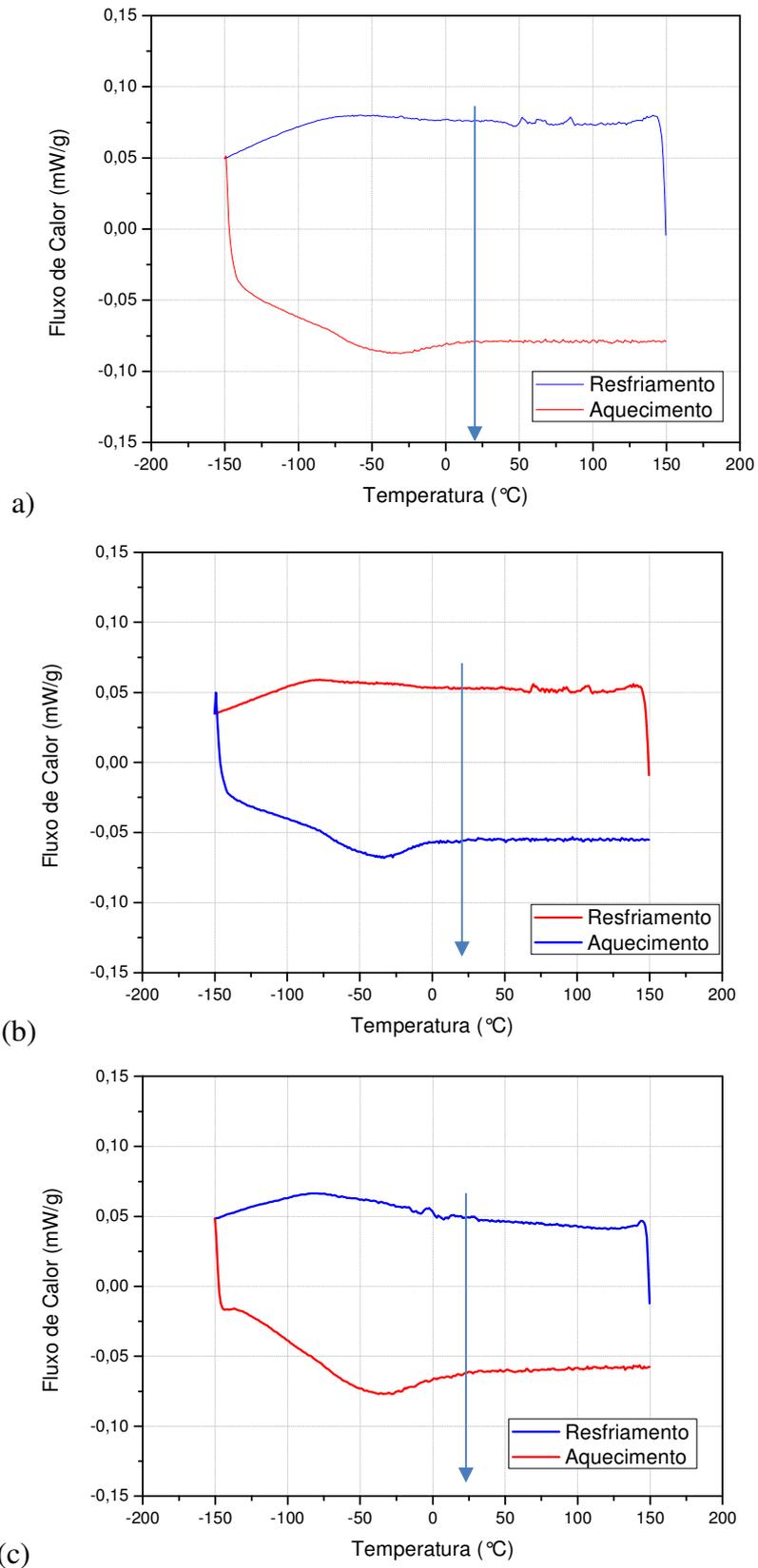


FIG. 4.18 Arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7). Amostras do arame extraídas (a) junto ao lingote – cabeça, (b) meio e (c) ponta.

Na FIG 4.19 é mostrado o difratograma de DRX da amostra da seção transversal do arame de 3 mm na condição fundida por sucção a vácuo (AM7) a temperatura ambiente. É possível observar que se fez presente apenas picos de B2 (austenita). Como mencionando anteriormente pela análise de DSC, em que o início da transformação no resfriamento aparentemente se deu um pouco abaixo da temperatura ambiente para as três regiões analisadas do arame, revelando ainda ser completamente estável a fase B2 nesta temperatura. O que estaria de acordo com os resultados de DRX.

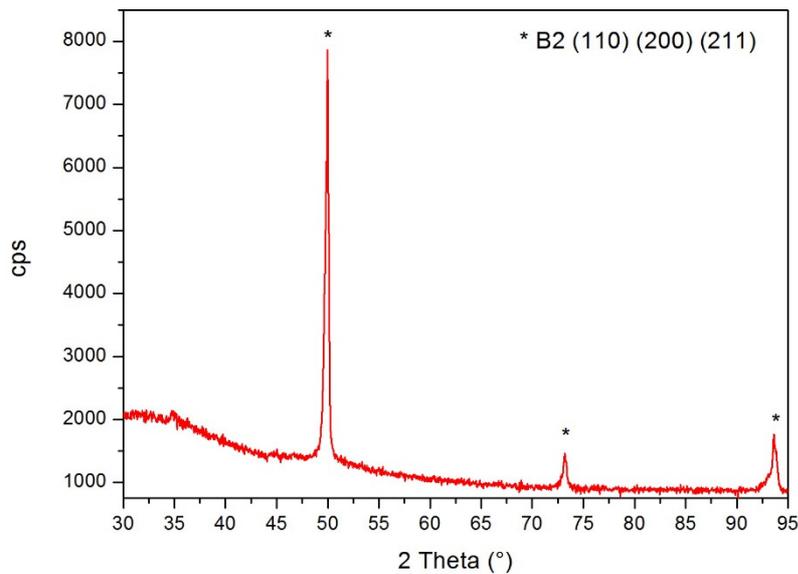


FIG. 4.19 Difratograma de DRX da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por sucção a vácuo (AM7) a temperatura ambiente. Radição Co K $\alpha$ .

Nas FIG 4.20 e FIG. 4.21 foram observados detalhes quanto a morfologia (grãos e inclusões) após polimento eletrolítico e ataque com o uso do MEV para a amostra do arame de 3mm na condição fundida por sucção a vácuo na seção transversal e longitudinal, respectivamente. Foi possível observar uma microestrutura de grãos muito refinados na matriz metálica associada a B2 e o que aparenta ser inclusões (pontos claros) também muito finas. Este refinamento microestrutural seria justificado por ser um material oriundo de uma solidificação de fundição por sucção a vácuo e o resfriamento foi muito mais rápido comparado às amostras associadas à rota de forjamento rotativo (AM4 e AM5) e das condições bruta de solidificação convencional (AM1, AM3 e AM6).

Na análise de EDS/MEV, da amostra do arame de 3mm na condição fundida por sucção a vácuo, confirma-se que os pontos claros presentes na microestrutura estariam associados a Ti, Ni, C e O, ou seja, as mesmas inclusões detectadas nas análises das

condições prévias (AM1 e AM6) por MEV/EDS e DRX, possivelmente vinculadas a carbeto ( $TiC$ ) e óxido ( $Ti_4Ni_2O$ ). Os detalhes da análise se encontram em anexo.

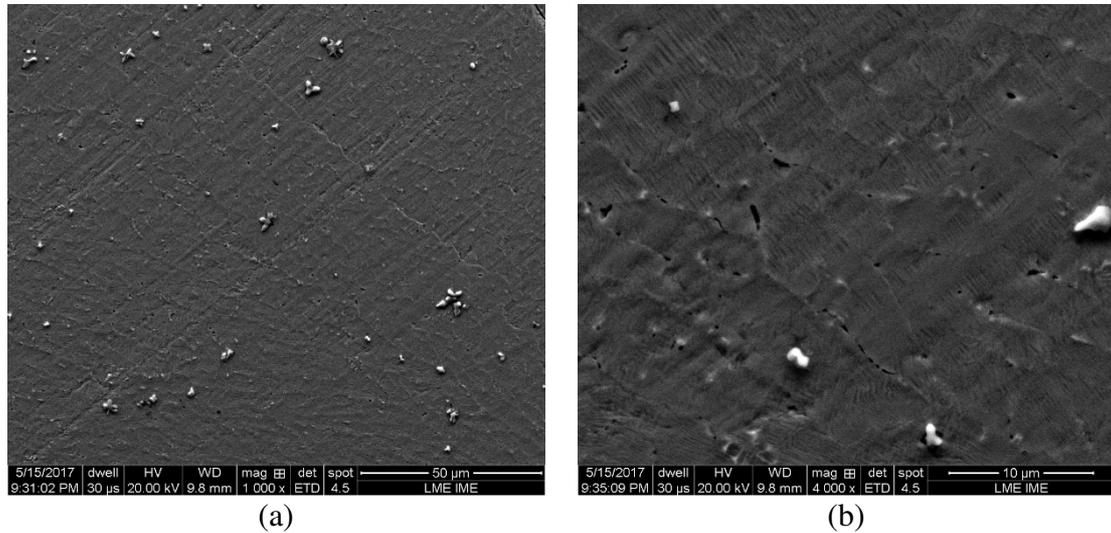


FIG. 4.20 Imagem do detalhamento microestrutural da amostra do arame de 3mm para fundição por sucção a vácuo. Seção transversal.

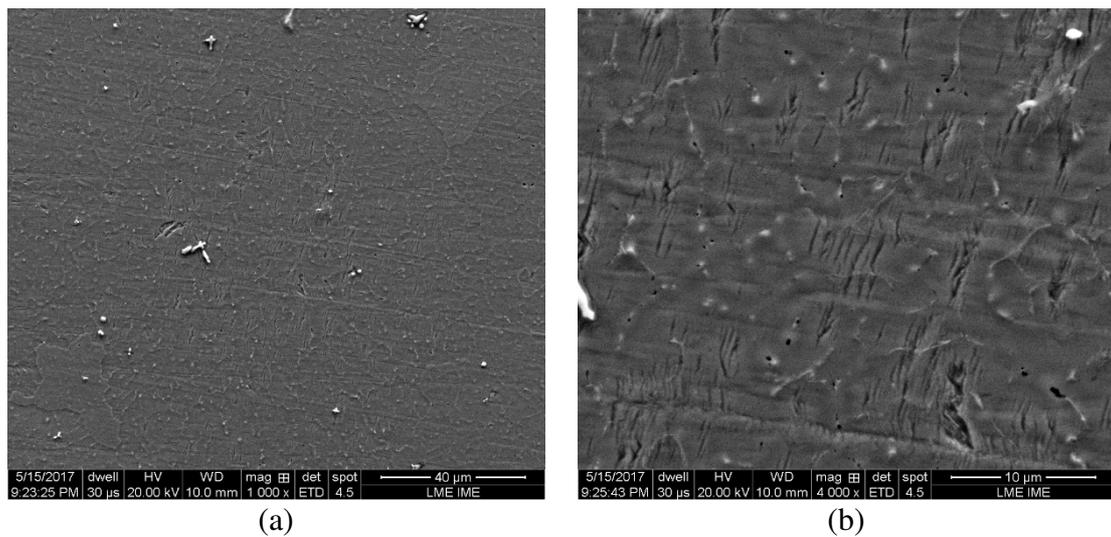


FIG. 4.21 Detalhamento microestrutural da amostra do arame de 3 mm para fundição por sucção a vácuo. Seção longitudinal.

Para a análise de ultramicr dureza, os dados numéricos e as curvas típicas dessas amostras se encontram em anexo. No caso da amostra AM7, foram realizadas medidas na transversal e longitudinal obtendo equivalência nos resultados entre as seções. De maneira a apresentar melhor os resultados e discutí-los, estes foram dispostos na forma de gráfico que são apresentado na próxima seção entre as amostras AM5 e AM7 seção transversal.

#### 4.4 COMPARAÇÃO ENTRE PRODUTOS FINAIS DO FORJAMENTO E FUNDIÇÃO POR SUÇÃO A VÁCUO

Com intuito de avaliar o comportamento e propriedades obtidas nos produtos finais do forjamento rotativo e por fundição por sucção a vácuo, resultados das análises de ultramicrodureza instrumentada e comportamento dos dois materiais (amostras AM5 e AM7) durante o aquecimento e após ciclagem térmica simulando um recozimento a 500°C por 30 minutos com taxas de aquecimento/resfriamento controladas.

Na FIG 4.22 é apresentado um comparativo das propriedades de ultramicrodureza das amostras AM5 e AM7, com base nas medidas da seção transversal, referentes as medidas com carga máxima de 1 gf. Na FIG 4.22 (a) é observado um comparativo entre DHV-1 e DHV-2 para as amostras AM5 e AM7, ambas são oriundas de final de processamento – AM5 (Final de Forjamento) e AM7 (arame de 3 mm da fundição por sucção a vácuo). É possível observar que o valor de DHV-1 permanece constante entre as amostras e o valor de DHV-2 apresenta ser menor para a amostra AM7. Por outro lado, o valor de  $H_{it}$  na FIG 4.22 (b) apresenta um pequeno incremento para a amostra AM7. Esta oposição de comportamento entre DHV-2 e  $H_{it}$ , entre as amostras AM5 e AM7, pode estar associado ao refinamento de grão e homogeneidade microestrutural provida pela fundição por sucção a vácuo, resultando em uma maior profundidade recuperável de indentação ( $h_r$ ) e uma maior resistência ao início da deformação plástica durante a indentação.

Com o valor de  $E_{it}$  observado na FIG 4.22 (c) em que é relacionado com a capacidade de recuperação elástica, ocorre um incremento para amostra AM7. O valor de  $\eta_{it}$  observado na FIG 4.22 (d) permaneceu constante e a evolução dos trabalhos (elástico, plástico e total), apresentado na FIG 4.22 (e) em que o trabalho elástico permanece constante entre as amostras AM5 e AM7, enquanto o trabalho plástico e o total sofrem decréscimo. Estes comportamentos de  $E_{it}$  e  $\eta_{it}$  seriam perfeitamente justificados pela maior capacidade de recuperação elástica da amostra em função do trabalho total exercido para deformar a amostra até aplicação de carga máxima (1 gf), em que ambos os casos verificou-se valores nulos para a fluência da indentação ( $C_{it}$ ).

Para a análise de ultramicrodureza na carga de 20 gf, foi possível observar semelhança no comportamento de algumas propriedades quando comparado com a carga

de 1 gf. As propriedades que obtiveram resultados semelhantes foram: DHV-1 e DHV-2, observado na FIG 4.23 (a), o valor do  $\eta_{it}$  na FIG 4.23 (d) e a evolução dos trabalhos (elástico, plástico e total), FIG 4.23 (f).

Para as propriedades  $H_{it}$ ,  $E_{it}$  e  $C_{it}$  foi observado pequenas diferenças de comportamento entre as amostras quando comparadas a carga de 1 gf. O valor de  $H_{it}$ , FIG 4.23 (b) sofre um pequeno incremento para amostra AM7 comparada a AM5. O que pode estar associado a região deformada ao redor da indentação ser muito maior para a carga de 20 gf, e isso resultar num efeito mais significativo do endurecimento do material pela redução do tamanho de grão. O que pode ter contribuído para o decréscimo do valor médio de  $E_{it}$  para amostra AM7, que indica uma maior rigidez elástica. No entanto ao observar a faixa de amplitude do erro das medidas, pode-se considerar os valores entre as amostras muito semelhantes.

Por fim, o valor  $C_{it}$  foi possível obtê-lo na carga de 20 gf podendo ser observado na FIG 4.21 (c) seu decréscimo. Indicando que uma redução no tamanho de grão pode ter contribuído para uma maior estabilidade na acomodação de carga máxima nesta magnitude (20 gf) no material.

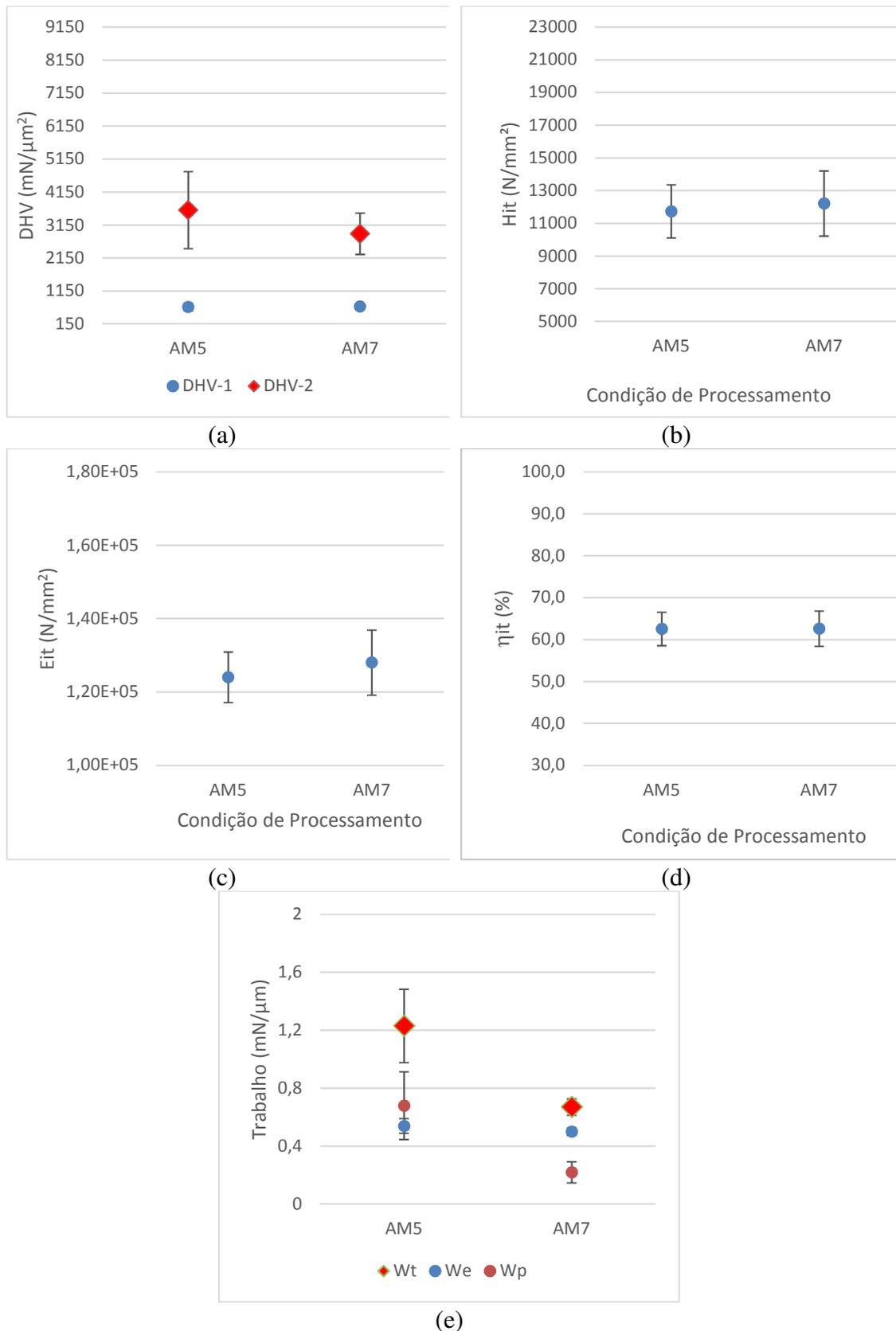


FIG. 4.22 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM5 e AM7, seção transversal, com base em 10 medidas na carga de 1gf (9,81 mN). (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $E_{it}$ ; (d)  $\eta_{it}$  e (e) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

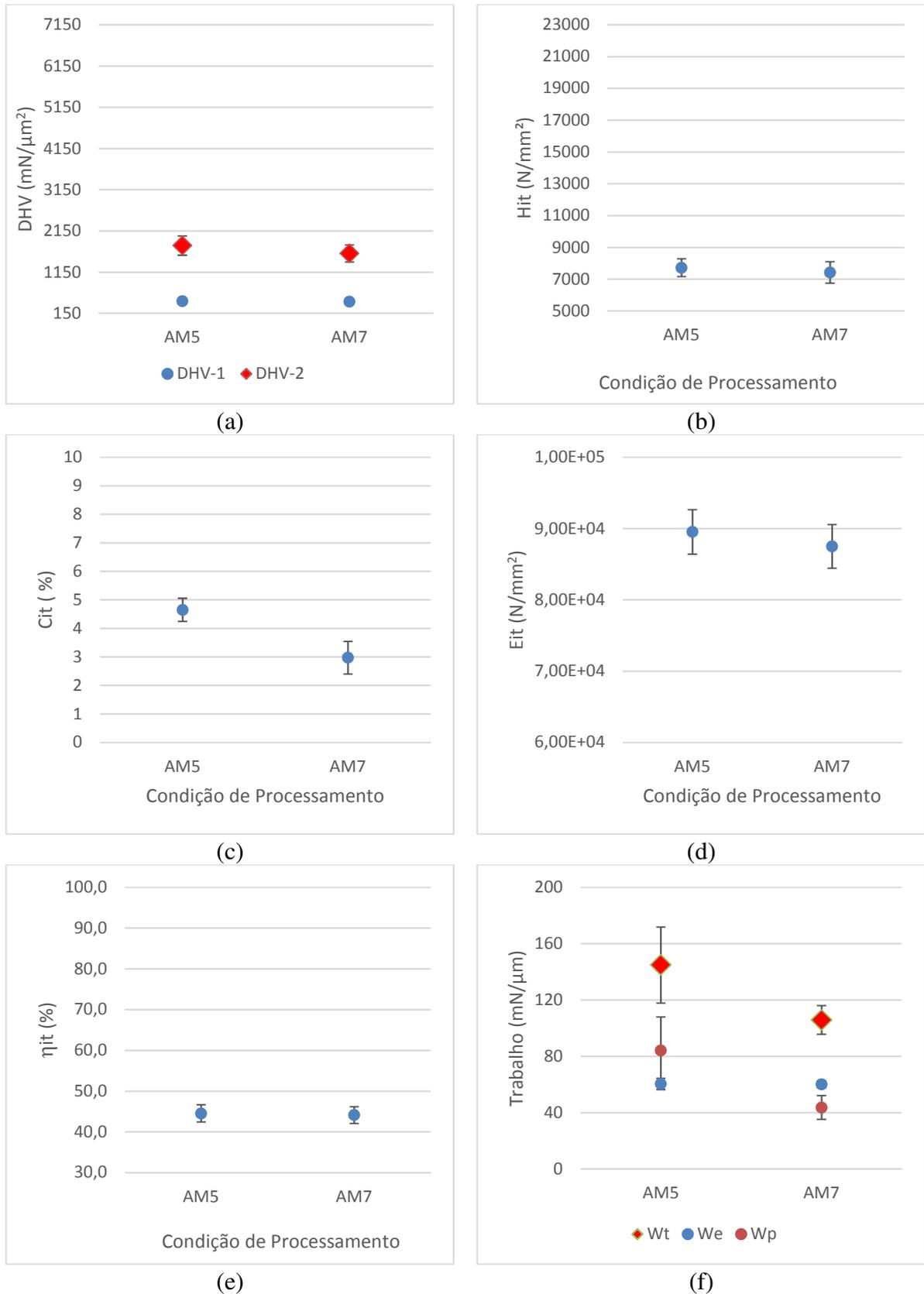


FIG. 4.23 Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de ultramicrodureza para as amostras AM5 e AM7, com base em 10 medidas na carga de 20gf (196,33 mN). (a) Comparação de DHV-1 e DHV-2; (b)  $H_{it}$ ; (c)  $C_{it}$ ; (d)  $E_{it}$ ; (e)  $\eta_{it}$  e (f) Comparação de  $W_t$ ,  $W_e$  e  $W_p$ .

Nas FIG 4.24 (a) e (b) são mostradas as curvas de DSC das amostras AM5 – FF e AM7 – FSV, respectivamente, referentes ao aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min com o objetivo de verificar se:

- o encruamento resultante do forjamento rotativo a frio foi ou não suficientemente alto para o material da amostra AM5, de modo a exibir picos de recuperação/recristalização da estrutura encruada;

- a taxa de resfriamento resultante do processo de solidificação no material da amostra AM7 foi suficientemente alta para resultar ou não em regiões amorfas no volume do arame (proveniente da fundição por sucção a vácuo em um molde de cobre refrigerado com água com 3 mm de diâmetro), de modo a exibir pico associado ao processo de cristalização da porção amorfa.

No detalhe da FIG 4.25 da curva de DSC da amostra AM5 - FF (a), para a região entre 200 e 500°C do aquecimento até 50°C/min é possível observar um pico estreito de transformação de fase em que se evidencia a presença do fenômeno de recristalização da estrutura encruada do forjamento rotativo a frio. Pico em que se observa um deslocamento a uma temperatura de 450°C. Baseado na literatura, (PAULA, 2006), materiais quando deformados e aquecidos a uma taxa de 10°C/min exibem um pico próximo a 350°C referente ao processo de deformação. Já para amostra AM7 – FSV (b), é possível observar a presença de um pico mais alargado, com início a 350°C. Pico que evidencia a cristalização das regiões que foram geradas pela taxa de resfriamento mais acelerada comparada a amostra AM5.

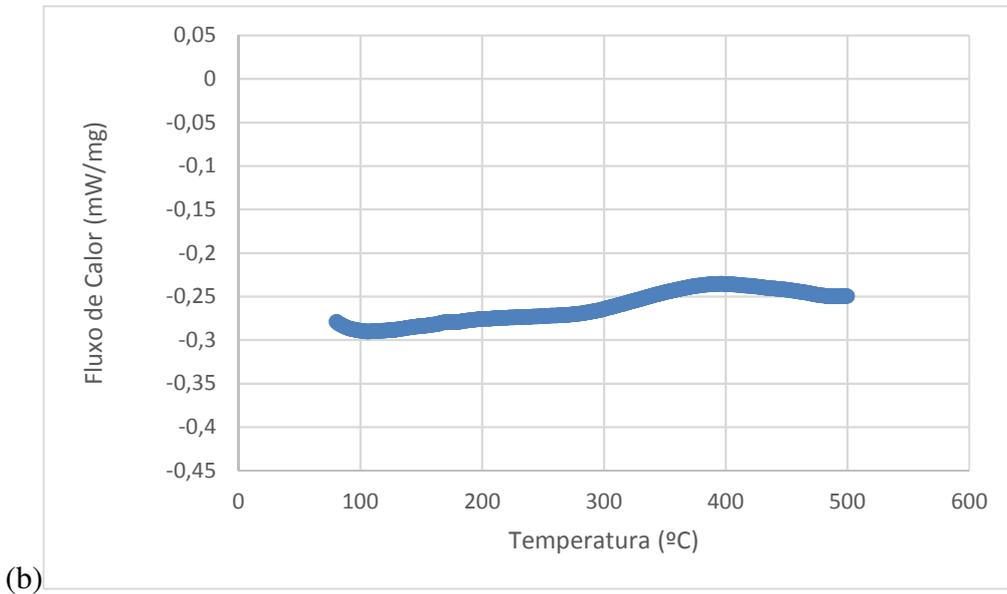
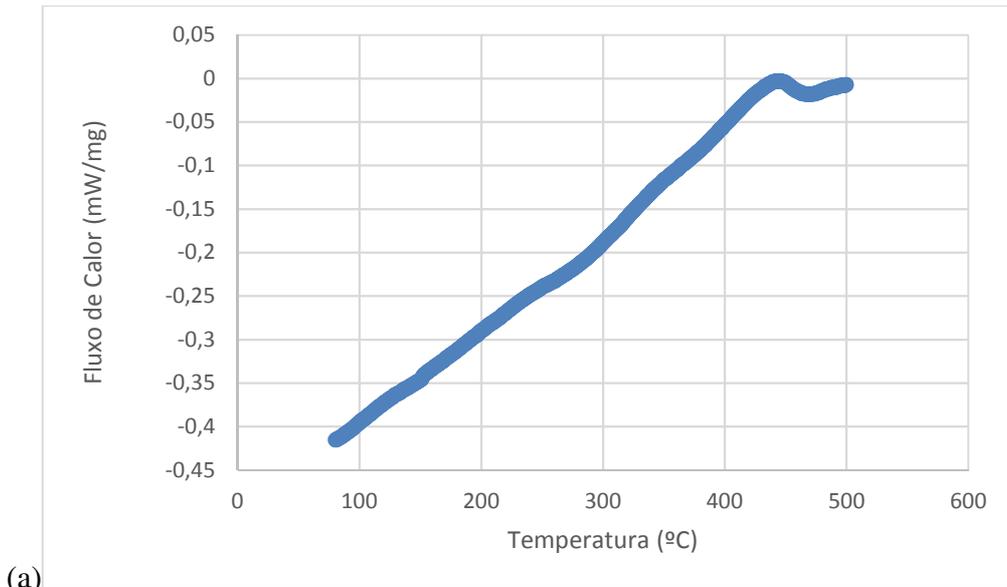


FIG. 4.24 Curvas de DSC – aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio).

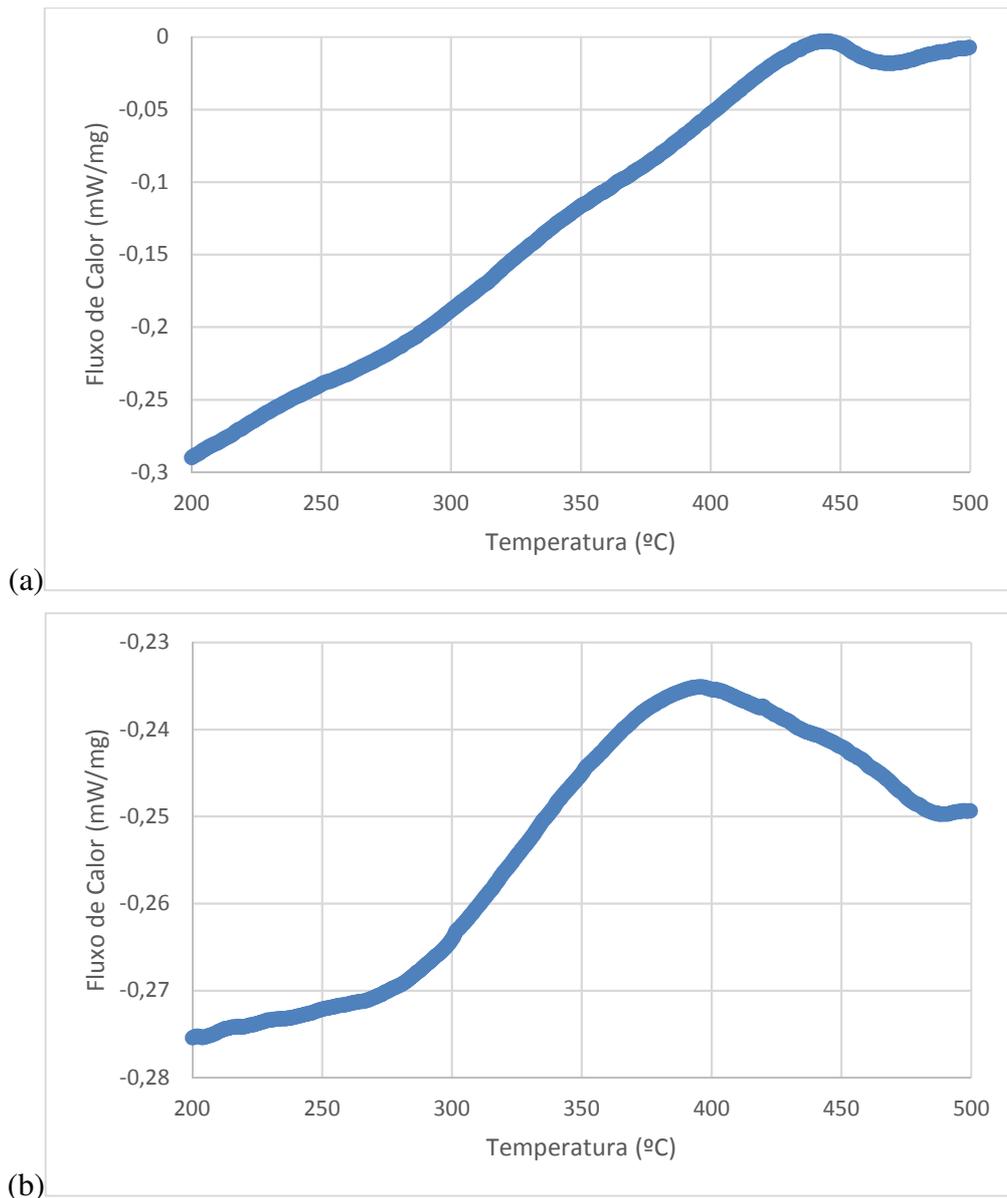


FIG. 4.25 Curvas de DSC – detalhe da região entre 200 e 500°C do aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio).

Com o objetivo de avaliar o comportamento das transformações de fases martensítica e reversa dos produtos final de forjamento rotativo e fundição por sucção a vácuo após serem submetidas a ciclagem térmica até 500°C/30 min, taxa de aquecimento de 50°C/min e resfriamento de 20°C/min, no DSC para recristalização e cristalização dos mesmos, respectivamente, foram conduzidas as análises de DSC na faixa habitual de temperatura da exibição das transformações de fase em ligas de NiTi.

Na FIG 4.26, a curva de DSC de ciclagem térmica entre -150 e 150°C (10°C/min) após aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min na amostra AM5 – FF (a), é possível observar dois picos separados no resfriamento (B2 para R e R para B19')

sobrepostos no aquecimento (associado a múltiplas etapas de reversão). Isto pode ser justificado pela presença do fenômeno de recristalização e envelhecimento por ser uma amostra rica em Ni. Na amostra AM7 – FSV (b), é possível observar uma curva mais definida comparada à curva da amostra AM5 – FF (a). No resfriamento é possível observar que o pico de formação da fase R é menos pronunciado comparado à amostra AM5 – FF (a). E no aquecimento, é possível observar apenas um pico, mas pode-se fazer presente mais de uma fase e existir uma sobreposição de picos não ficando evidenciada como na amostra AM5 – FF (a). Podendo ser justificado pela presença do fenômeno de cristalização e envelhecimento por ser uma amostra rica em Ni e a taxa de resfriamento por ser acelerada, resulta em picos com intervalos de temperatura de transformação mais estreitos comparado ao sistema convencional (HONGJIE JIANG *et al.*, 2013).

Além disso, o traçado da curva de DSC da amostra AM7 muito mais definido, segundo LIU *et al.* (2007), deve-se a uma maior homogeneidade microestrutural e composicional no material normalmente associada a fundidos obtidos com taxa de resfriamento mais aceleradas.

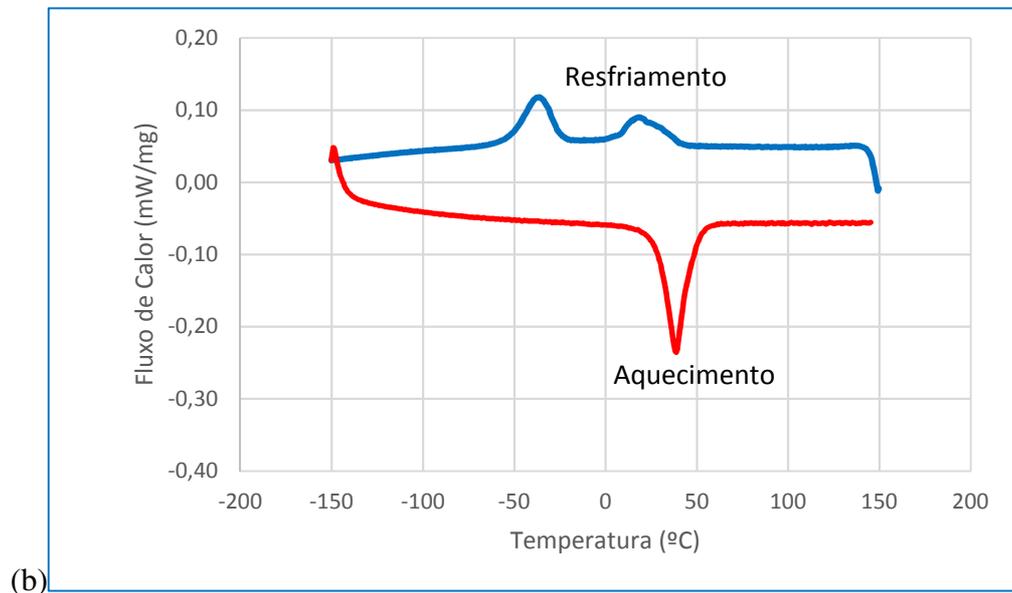
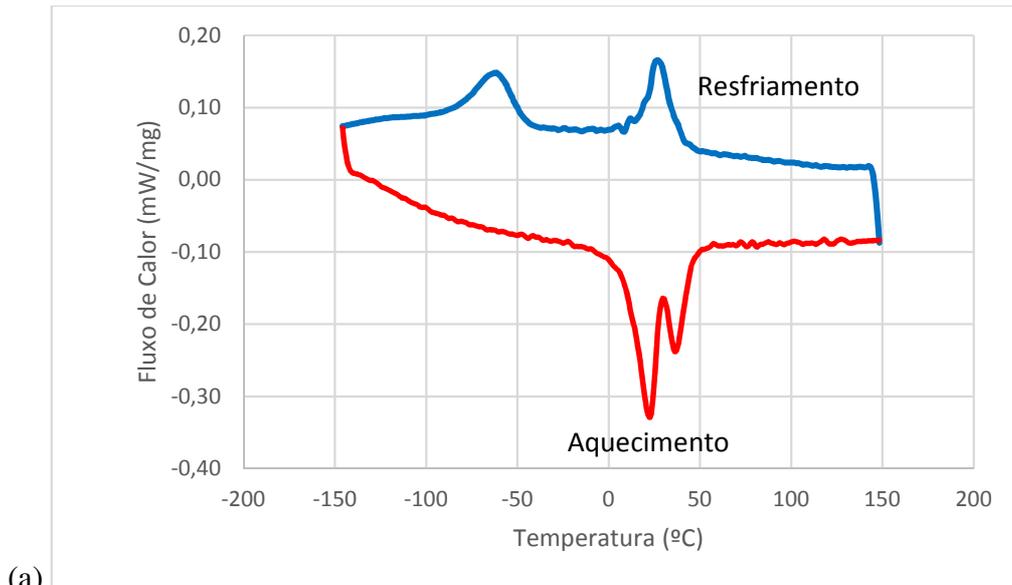


FIG. 4.26 Curvas de DSC – ciclagem térmica entre -150 e 150°C (10°C/min) após aquecimento até 500°C com taxa de 50°C/min (a) AM5 - FF e (b) AM7 – FSV (meio).

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados analisados e sua respectiva discussão, com ênfase na liga em estudo, pode-se concluir que:

- A elaboração da liga via processo VIM em cadinho de grafite resultou na contaminação da mesma com C e O, os quais foram identificados na forma de TiC e  $Ti_4Ni_2O$  conforme resultados de DRX e confirmados pela análise microestrutural de MEV juntamente com a análise quantitativa de EDS;

- Aparentemente a refusão da liga via processo VAR com eletrodo não consumível (em atmosfera de argônio e com cadinho de cobre) não resultou no aumento do O incorporado a liga;

- O processo de fundição por sucção a vácuo resulta numa microestrutura com grãos muito mais finos e homogênea, comparada a rota de processamento termomecânico vinculada ao forjamento rotativo;

- Um simples tratamento térmico de recozimento a  $500^{\circ}C$  é capaz de imprimir características de transformação de fases no material fundido por sucção a vácuo que também se fazem presentes naquele submetido ao forjamento rotativo. No entanto com aspecto muito mais definido provido pela maior homogeneidade microestrutural e composicional;

- Com base nos resultados das propriedades mecânicas extraídas pela ultramicrodureza instrumentada (principalmente associados aos valores de DHV-2,  $E_{it}$  e trabalhos) foi possível inferir no refinamento microestrutural e incremento da capacidade de retorno elástico promovido às amostras do forjamento rotativo e da fundição por sucção a vácuo. No entanto, aparentemente superior para a amostra fundida por sucção a vácuo.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar a composição química via Fluorescência de Raios-X (FRX) da liga em estudo nas distintas condições Bruta de Fusão e Refundidas.

Produzir ligas (rica em Ti, equiatômica e rica em Ni) via processo de Fusão a arco elétrico em atmosfera de argônio (com cadinho de cobre e eletrodo não consumível) a partir de Ti e Ni de alta pureza, a fim de produzir arames (conforme as rotas de processamentos adotadas no presente trabalho) avaliando produtividade (%perda por defeitos) e evolução das propriedades até a obtenção do arame final (de pelo menos 3 mm de diâmetro).

Estudo do processo de cristalização dos arames obtidos via fundição por sucção a vácuo.

## 7 REFERÊNCIAS

ASM International, **PHASE DIGRAMS for BINARY ALLOYS**, 2000.

ASM International, **SOURCE BOOK ON COLD FORMING**, 1975.

BUEHLER W.J., WANG F.E., **A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering**, 1967. Ocean Eng. 1: 105-120.

CALLISTER, Willian D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução** Editora LTC, 2007. – 7ª edição.

CASTLEMAN L.S., MOTZKIN S.M., ALICANDRI F.P., BONAWIT V.L., **Biocompatibility of nitinol alloy as implant material**, 1976.

COSTA E SILVA A.L. , MEI P. R. **Aços e Ligas Especiais** - Sumaré-SP: Eletrometal, 1988. – 2ª edição.

DAUTOVICH, DP e PURDY, GR. **Phase Transformations in TiNi**, Canadian Metallurgical Quarterly, (1965). Vol.4, pp. 129-134, ISSN 1879-1395.

DIETER, George. **Metalurgia Mecânica**, Editora Guanabara Dois, 1981. - 2ª edição.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas com memória de forma**. Departamento de Ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.

FRENZEL, J. [et.al]. **High Quality Vaccum Induction Melting of Small Quantities of NiTi Shape Memory Alloys in Grafite Crucibles**. Materials science e engineering, p. 299-310, 2004.

FRENZEL J., ZHANG Z., SOMSEN CH., NEIKING K. e EGGELER G. **Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys**. Acta Materialia, 2007, Vol.55, pp.1331-1341.

- FRICK C. P., ORTEGA A. M., TYBER J., MAKSOUND A. E. M., MAIER H. J., LIUY. N., GALL K. **Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys.** J. Materials Science and Engineering A, 2005, 405(1-2): 34-49.
- 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.
- FUNAKUBO H. **Shape Memory Alloys – Precision Machinery and Robotics,** Volume 1 Versão Inglesa traduzida do Japonês por J.B. Kennedy, Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
- GALL, K [et al]. **Instrumented Micro-Indentation of NiTi Shape Memory Alloys.** Acta materialia, v.49, pp. 3205-3217, 2001.
- GRENINGER A.B., MOORADIAN V.G. **Strain Transformation in Metastable Beta Copper-Zinc and Beta Copper-Tin Alloys .**Trans. AIME 128: 337-368,1938.
- GURGEL, M.A.M., **Evolução Estrutural de um Aço DP Laminado a Frio e Submetido ao Recozimento Intercrítico sob Distintas Condições de Resfriamento,** Dissertação de Mestrado, UFF/PPGEM, 2016.
- HORNBORGEN E., **Ausforming of NiTi,** Journal of Materials Science, 34 (1999) 599.
- HORNBORGEN, E., **Microstructure and Thermo-Mechanical Properties of NiTi Shape Memory Alloys,** Materials Science Forum, 455-456 (2004) 335.
- JIANG, H., CAO, SH., KE., CH.; MA, X. e ZHANG, X. **Fine-Grained Bulk NiTi shape Memory Alloy Fabricated by Rapid Process and Its Mechanical Properties and Damping Performance,** Journal of Materials Science e Technology, 2013. Vol. 29, 1pp.855-862
- KOCICH, R., SZURMAN, I., KURSA, M.. **The Methods of Preparation of Ti-Ni-X Alloys and Their Forming,** 2013, Capítulo 2.
- KUHN, G; TAVERNIER, B; JORDAN, L. **Influence of Structure on Nickel-Titanium Endodontic Instruments Failure.** Journal of Endodontics, v.27, n. 8, p. 516-520, August 2001.

- KURDJUMOV G.V., KHANDROS L.G. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR** 66:211-213, (1949).
- L.I. ZHEN-HUA, XIANG CUO-QUAN, CHENG XIAN-HUA. **Effects of ECAE Process on Microstructure and Transformation Behavior of NiTi Shape Memory Alloy**. *Journal of Materials and Design*, 2006, 27(4):324–328.
- MA, J.L. e WU, K.H. **Effects of Tantalum addition on transformation behaviour of  $(\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49})_{1-x}\text{Ta}_x$  and  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-y}\text{Ta}_y$  Shape Memory Alloys**, *Materials Science and Technology*, 2000, Vol.16, pp. 716-719, ISSN 1743-2847.
- MARGOLIN, H. M., ENCE, E., NIELSEN, J. P. (1953) **Titanium-Nickel Phase Diagram**. *Trans. AIME*, v. 197, p. 243-247.
- MEHRABI K, BAHMANPOUR H, SHOKUHFAR A, KNEISSL A. **Influence of Chemical Composition and Manufacturing Conditions on Properties of NiTi Shape Memory Alloys**. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 2008, 481–482: 693–696.
- MENG, X. L.; CAI, W.; WANG, L. M.; ZHENG, Y. F.; ZHAO, L. C. e ZHOU, L. M. **Microstructure of Stress-Induced Martensite in a Ti-Ni-Hf High. Temperature Shape Memory Alloy**, *Scripta Materialia*, 2001, Vol.45, pp.1177-1182, ISSN 1359-6462
- M.H. WU, **Fabrication of Nitinol Materials and Components**, *Materials Science Forum*, 394-395 (2002) 285.
- MIYAZAKI, S. **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, 1996, p. 69-114, 142.
- NISHIDA M.; WAYMAN C.M. e HONMA T. **Precipitation Process in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys**, *Metallurgical Transactions A*, 17 (1986) 1505.
- NOH, J.P. **Phase transformation behaviours and shape memory characteristics of  $\text{Ti}(45-x)\text{Ni}-5\text{Cu}-x\text{Mo}$  ( $x=0.3-1.0$ ) alloys**, *Materials Science and Technology*, 2001, .Vol.17, pp. 1544-1550, ISSN 1743-2847.

- OTUBO, J.; MEI, P. R. e KOSHIMIZU, S. **Materiais com Efeito Memória de Forma, Características Principais e Possíveis Aplicações.** XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Bauru, São Paulo, 1997.
- OTSUKA, K. e REN, X. **Physical Metallurgy of Ti–Ni-based Shape Memory Alloys.** Progress in Materials Science, 50, 2005, pp. 516-528, 532-544, 561-566, 587-590, 632, 633.
- OTSUKA, K. e WAYMAN, C.M. **Mechanism of Shape Memory Effect and Superelasticity.**In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998, p. 01-26 e 27-48.
- OTSUKA K., WAYMAN C.M., **Shape Memory Materials,** Cambridge University Press, 1998.
- PADILHA, Angelo Fernando, SICILIANO, Fúlvio Junior. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura,** Terceira Edição, Revisada e Ampliada, Associação Brasileira de metalurgia e Materiais – ABM, São Paulo, 2005.
- PAULA, Andersan dos Santos. **Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema NiTi: Caracterização Estrutural e Otimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma,** Tese de Doutorado, FCT/UNL, 2006.
- POOLE, D. M., HUME-HOTHERY, W. **The Equilibrium Diagram of the System Nickel-Titanium.** J./Inst. Metals. V. 83, 1954, p. 473-474.
- RIBEIRO, Shimeni Baptista. **Recuperação e recristalização de liga NiTi deformada por compressão e tratada termicamente no intervalo entre 150 e 500°C,** Tese de Doutorado, UFF/PPGEM, 2015.
- SABURI, T. **Ti-Ni shape memory alloys.** In: OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. (eds.) **Shape Memory Materials.** Cambridge University Press, p. 49-96, 1998.
- SHIMADZU **Dynamic Ultra-micro Hardness Tester, DUH-211/ DUH-211S Instruction Manual,** May 2009.
- SILVA E.P.[et al.] **Algumas Aplicações das Ligas com Memória de Forma SHAPE MEMORY ALLOYS – SMA** (2011).

TALONEN J., ASPEGREN P. e HANNINEN H. **Comparison of different methods for measuring strain induced  $\alpha$ -martensite content in austenitic steels.** *Materials Science and Technology*, 2004, vol.20, pp.1506.

TAYLOR, A. F., FRANCIS C. S., **Handbook of Nanophysics**, 2010.

TOBUSHI, H., KITAMURA, K., YOSHIMI, Y. Date, K. **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, 2010, p. 41-60.

TSAI, J. C. H. e JEAN, R. D. **Effects of hot working on the martensitic transformation of NiTi alloy,** *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, Vol.30, pp. 1027-1030, ISSN 1359-6462.

VIANA, Carlos Sergio da Costa. **Texturas Cristalográficas e Suas Aplicações em Deformação, Recristalização e Transformação de Fase em Metais**, 2005.

WANG L.M., LIU L.H., YANG H., WANG L.Y., XIU G.Q., **Melting and Fabrication of NiTi Shape Memory Alloy Wires,** *Materials Science Forum*, 394-395(2002) 297.

WAYMAN C.M. e BADESHIA H.K.D.H **Phase Transformations, Nondiffuse Physical Metallurgy of Steel / A.** do livro CAHN R.W. e HAASEN P. - 1996. - 4ª: Vol. 2.

YANG, Z., TERRY, W. e SCHYVERS D. *Scripta Mater*, 52 (2005), pp.1129-1134

## **8 ANEXO**

## 8.1 ANEXO 1 – CURVAS DE ULTRAMICRODUREZA E SUAS RESPECTIVAS PROPRIEDADES

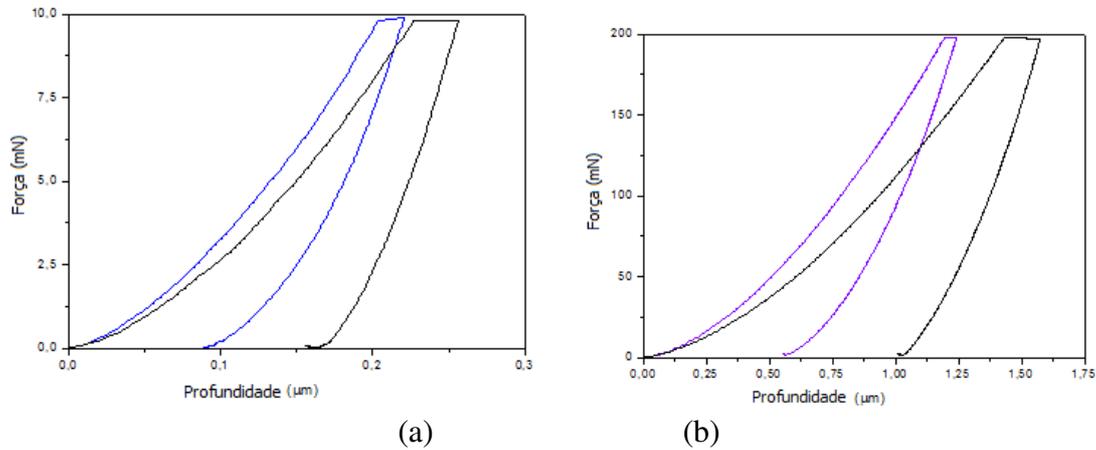


FIG. 8.1 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição Bruta de Fusão (AM1) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.1 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Bruta de Fusão para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx µm	hp µm	hr µm	DHV-1 mN/µm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/µm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,235	0,123	0,169	596,09	2107,59	9586,24
	Desv. Pad.	0,016	0,033	0,021	69,19	1154,70	1725,01
20 gf 196,33 mN	Média	13,907	0,713	0,993	403,52	1652,97	7045,75
	Desv. Pad.	0,116	0,153	0,131	66,23	563,12	1599,91

TAB. 8.2 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Bruta de Fusão para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	ηit (%)	W <sub>total</sub> mN/µm	W <sub>elástico</sub> mN/µm	W <sub>plástico</sub> mN/µm
1gf 9,81 mN	Média	1,30x10 <sup>5</sup>	-	49,63	1,05	0,41	0,64
	Desv. Pad.	11180,59	-	9,34	0,09	0,06	0,15
20gf 196,33 mN	Média	7,85x10 <sup>4</sup>	6,86	42,59	116,32	48,85	67,47
	Desv. Pad.	6969,60	2,26	6,81	12,78	3,27	15,00

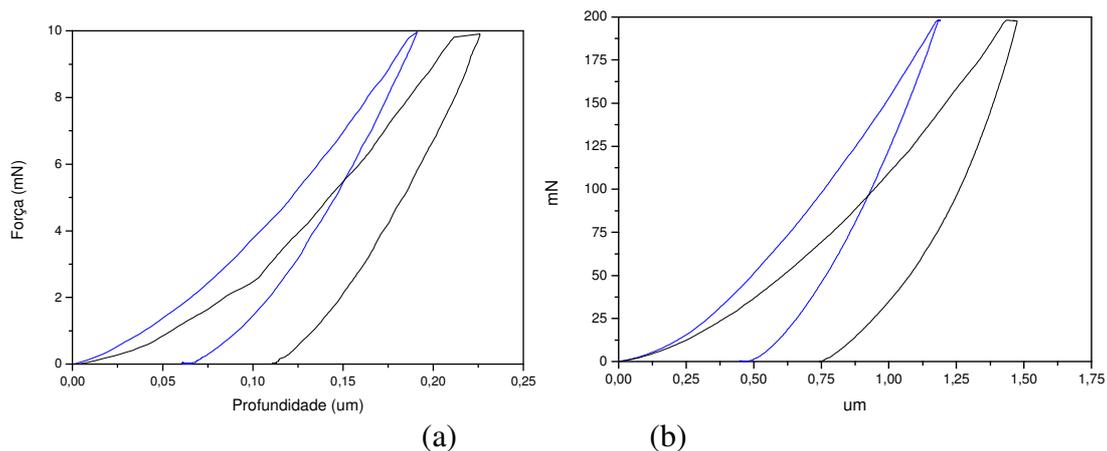


FIG. 8.2 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição Refundida para o Forjamento Rotativo (AM3) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.3 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Refundida para o forjamento rotativo, para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx μm	hp μm	hr μm	DHV-1 mN/μm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/μm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,197	0,064	0,126	746,03	3765,91	14491,95
	Desv. Pad.	0,023	0,036	0,026	87,45	1624,99	2838,72
20 gf 196,33 mN	Média	12,728	0,593	0,904	415,15	1863,99	7608,58
	Desv. Pad.	0,055	0,113	0,070	65,58	582,16	1756,05

TAB. 8.4 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra Refundida para o forjamento rotativo, para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	ηit (%)	W <sub>total</sub> mN/μm	W <sub>elástico</sub> mN/μm	W <sub>plástico</sub> mN/μm
1gf 9,81 mN	Média	1,28x10 <sup>5</sup>	-	44,44	1,08	0,48	0,61
	Desv. Pad.	10642,28	-	-	0,22	0,03	0,23
20gf 196,33 mN	Média	7,63x10 <sup>4</sup>	2,45	39,88	132,83	52,97	79,86
	Desv. Pad.	9198,87	0,71	-	26,73	3,74	29,61

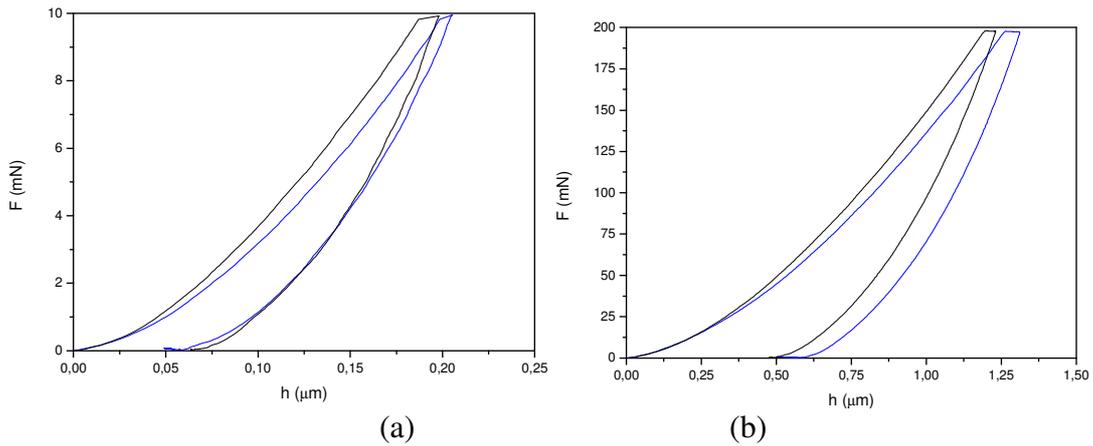


FIG. 8.3 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a quente (AM4) nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.5 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a quente (AM4), para as cargas de 1 e 20gf.

Carga		hmáx μm	hp μm	hr μm	DHV-1 mN/μm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/μm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,221	0,079	0,146	726,32	6207,05	13304,53
	Desv.Pad.	0,066	0,072	0,066	182,55	3256,22	3763,87
20 gf 196,33 mN	Média	12,655	0,522	0,865	479,7	2751,83	8736,65
	Desv. Pad.	0,03	0,034	0,03	22,56	352,78	539,19

TAB. 8.6 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a quente (AM4), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	ηit (%)	W <sub>total</sub> mN/μm	W <sub>elástico</sub> mN/μm	W <sub>plástico</sub> mN/μm
1gf 9,81 mN	Média	1,34x10 <sup>8</sup>	-	57,83	0,83	0,48	0,35
	Desv. Pad.	26102,31	-	-	0,07	0,02	0,09
20gf 196,33 mN	Média	8,83x10 <sup>7</sup>	4,09	50,28	101,53	51,05	50,48
	Desv.Pad.	3219,15	0,50	-	3,07	1,19	2,92

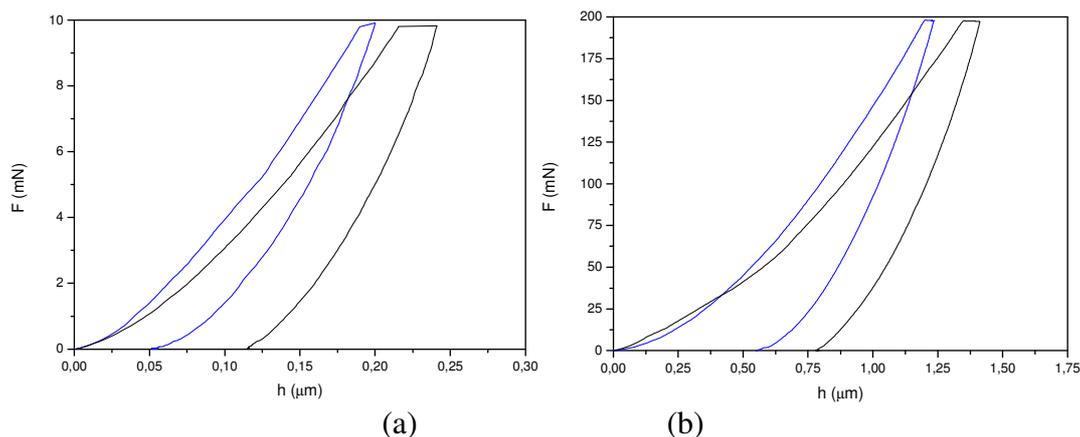


FIG. 8.4 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.7 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx μm	hp μm	hr μm	DHV-1 mN/μm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/μm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,223	0,096	0,148	662,54	3601,43	11727,35
	Desv. Pad.	0,024	0,047	0,028	108,36	1845,20	2570,16
20 gf 196,33 mN	Média	13,075	0,660	0,937	450,62	1795,99	7724,92
	Desv. Pad.	0,056	0,073	0,062	37,92	367,85	886,92

TAB. 8.8 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	ηit (%)	W <sub>total</sub> mN/μm	W <sub>elástico</sub> mN/μm	W <sub>plástico</sub> mN/μm
1gf 9,81 mN	Média	1,24x10 <sup>8</sup>	-	43,90	1,23	0,54	0,68
	Desv. Pad.	10872,66	-	-	0,40	0,08	0,37
20gf 196,33 mN	Média	8,95x10 <sup>7</sup>	4,65	41,75	144,90	60,56	84,33
	Desv. Pad.	4935,15	0,64	-	42,77	6,35	37,51

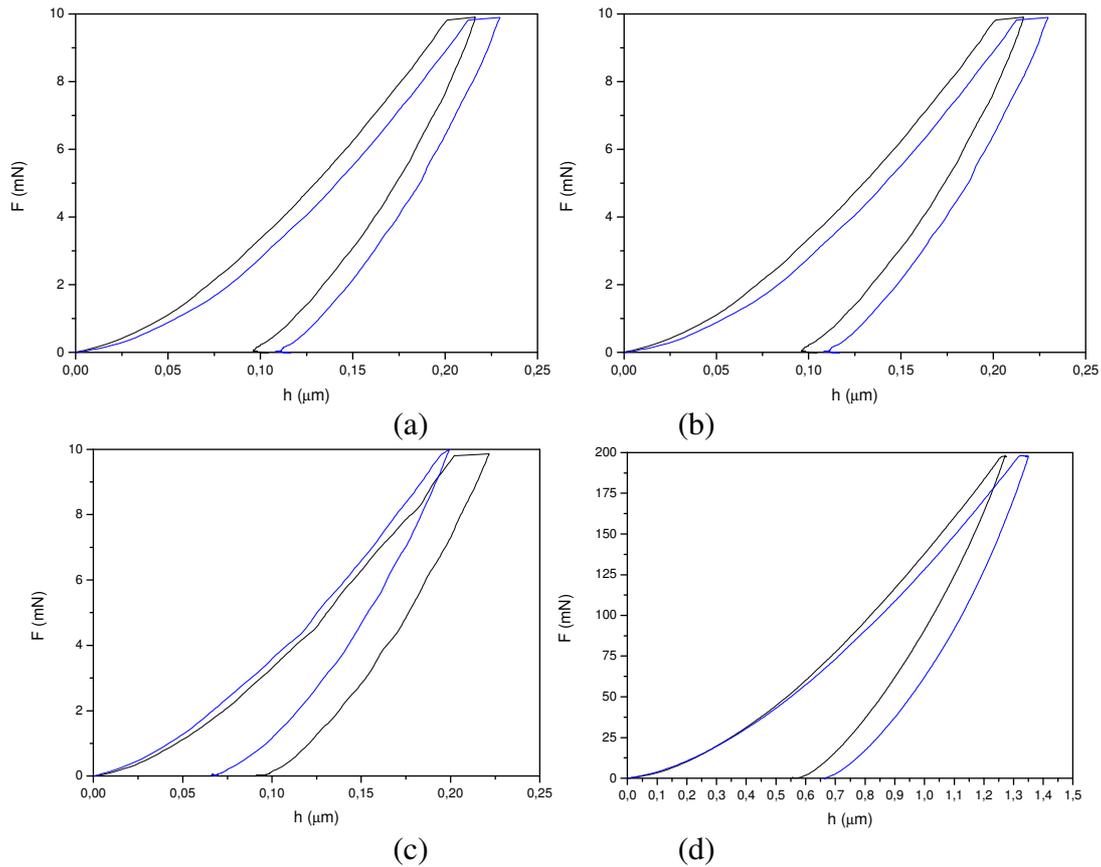


FIG. 8.5 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 na condição do Forjamento Rotativo a Frio (AM5), secção longitudinal, nas cargas de (a,c) 1 gf (9,81 mN) e (b,d) 20 gf (196,33 mN), e nas regiões de (a,b) ½ espessura e (c,d) ¼ da espessura.

TAB. 8.9 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx μm	hp μm	hr μm	DHV-1 mN/μm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/μm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
¼ da Espessura							
1 gf 9,81 mN	Média	0,206	0,080	0,126	749,43	3750,26	14172,37
	Desv.Pad.	0,007	0,010	0,007	45,73	772,21	1088,65
20 gf 196,33 mN	Média	13,141	0,644	0,904	445,05	1849,50	8042,19
	Desv. Pad.	0,027	0,034	0,033	18,16	216,18	514,39
½ da Espessura							
1 gf 9,81 mN	Média	0,209	0,085	0,1282	730,62	3593,17	13253,66
	Desv.Pad.	0,008	0,018	0,009	48,06	1356,50	2086,30
20 gf 196,33 mN	Média	13,325	0,672	0,925	433,89	1705,02	7746,76
	Desv. Pad.	0,056	0,047	0,053	31,85	186,11	689,14

TAB. 8.10 Tabela apresentando as propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra após forjamento rotativo a frio (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	$\eta_{it}$ (%)	$W_{total}$ mN/ $\mu$ m	$W_{elástico}$ mN/ $\mu$ m	$W_{plástico}$ mN/ $\mu$ m
¼ da espessura							
1gf 9,81 mN	Média	1,30x10 <sup>8</sup>	-	43,80	1,21	0,53	0,66
	Desv. Pad.	7591,94	-	-	0,42	0,06	0,35
20gf 196,33 mN	Média	8,23x10 <sup>7</sup>	2,53	42,38	142,90	60,56	82,33
	Desv.Pad.	2419,33	0,46	-	42,70	6,35	37,51
½ da espessura							
1gf 9,81 mN	Média	1,23x10 <sup>8</sup>	-	42,50	1,20	0,51	0,68
	Desv. Pad.	15392,18	-	-	0,40	0,08	0,37
20gf 196,33 mN	Média	8,11x10 <sup>7</sup>	2,97	43,75	144,90	62,56	84,30
	Desv.Pad.	4805,34	0,47	-	43,77	6,56	36,56

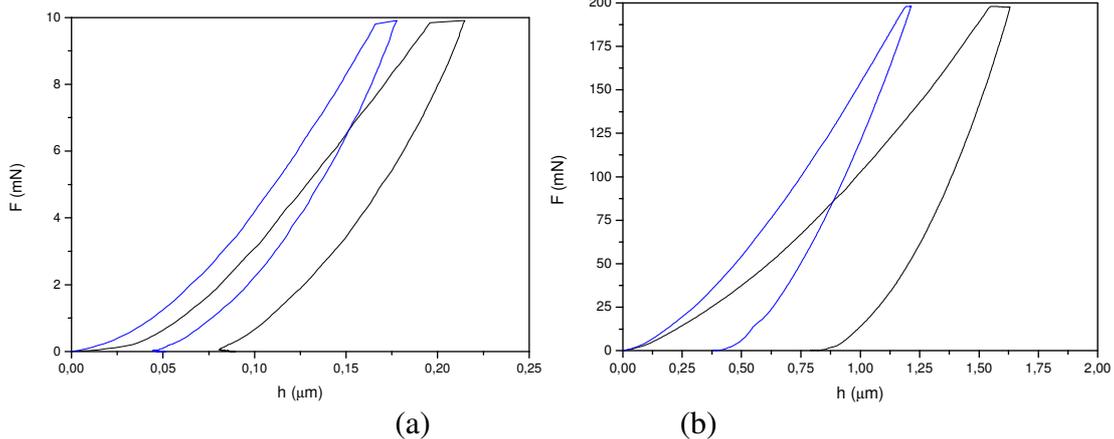


FIG. 8.6 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra refundida para a Fundição por Sucção a Vácuo (AM6), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.11 T profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra refundida para fundição por sucção a vácuo, (AM6), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx $\mu$ m	hp $\mu$ m	hr $\mu$ m	DHV-1 mN/ $\mu$ m <sup>2</sup>	DHV-2 mN/ $\mu$ m <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,188	0,031	0,104	883,45	24792,79	18828,30
	Desv.Pad.	0,015	0,036	0,018	116,58	47587,44	4335,90
20 gf 196,33 mN	Média	13,190	0,444	0,810	456,67	4679,44	10081,01
	Desv. Pad.	0,157	0,166	0,188	96,48	2241,00	3299,61

TAB. 8.12 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra refundida para fundição por sucção a vácuo (AM6), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	$\eta_{it}$ (%)	$W_{total}$ mN/ $\mu$ m	$W_{elástico}$ mN/ $\mu$ m	$W_{plástico}$ mN/ $\mu$ m
1gf 9,81 mN	Média	$1,46 \times 10^8$	-	70,13	0,77	0,54	0,23
	Desv. Pad.	15511,40	-	-	0,09	0,06	0,11
20gf 196,33 mN	Média	$7,24 \times 10^7$	2,06	57,15	106,93	61,11	45,82
	Desv.Pad.	9143,47	1,89	-	15,14	2,96	17,27

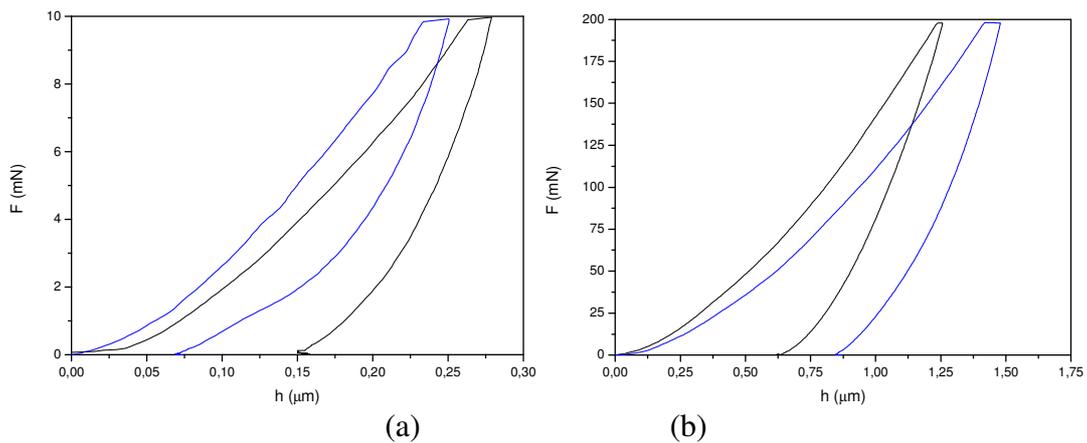


FIG. 8.7 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7), secção transversal, nas cargas de (a) 1 gf (9,81 mN) e (b) 20 gf (196,33 mN).

TAB. 8.13 Profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx $\mu$ m	hp $\mu$ m	hr $\mu$ m	DHV-1 mN/ $\mu$ m <sup>2</sup>	DHV-2 mN/ $\mu$ m <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
1 gf 9,81 mN	Média	0,220	0,098	0,146	682,79	2885,21	12210,84
	Desv.Pad.	0,027	0,025	0,032	124,88	989,47	3146,26
20 gf 196,33 mN	Média	13,323	0,701	0,961	435,63	1604,93	7421,96
	Desv. Pad.	0,074	0,081	0,087	45,243	325,72	1077,63

TAB. 8.14 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (transversal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	$\eta_{it}$ (%)	$W_{total}$ mN/ $\mu$ m	$W_{elástico}$ mN/ $\mu$ m	$W_{plástico}$ mN/ $\mu$ m
1gf 9,81 mN	Média	$1,28 \times 10^8$	-	74,63	0,67	0,50	0,220
	Desv. Pad.	14028,26	-	-	0,09	0,04	0,115
20gf 196,33 mN	Média	$8,75 \times 10^7$	2,97	56,94	105,90	60,30	43,80
	Desv.Pad.	4849,63	0,90	-	16,11	3,76	13,27

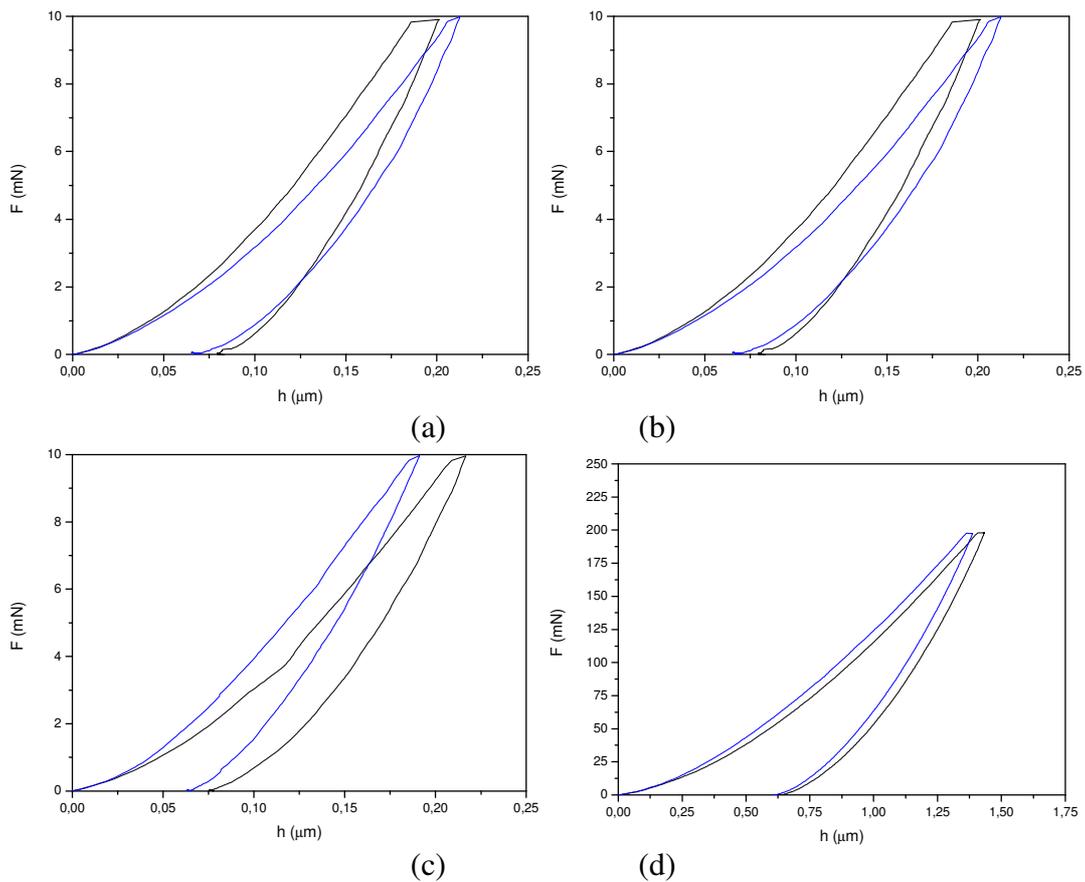


FIG. 8.8 Curvas de andamento típico (mínimo e máximo) do ensaio de ultramicrodureza da liga VIM 51 da amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7), secção longitudinal, nas cargas de (a,c) 1 gf (9,81 mN) e (b,d) 20 gf (196,33 mN), e nas regiões de (a,b)  $\frac{1}{2}$  espessura e (c,d)  $\frac{1}{4}$  da espessura.

TAB. 8.15 Tabela apresentando as profundidades de indentação e durezas obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		hmáx μm	hp μm	hr μm	DHV-1 mN/μm <sup>2</sup>	DHV-2 mN/μm <sup>2</sup>	Hit N/mm <sup>2</sup>
¼ da Espessura							
1 gf 9,81 mN	Média	0,204	0,069	0,120	769,38	5209,93	15193,86
	Desv.Pad.	0,011	0,017	0,013	72,33	2403,75	2480,53
20 gf 196,33 mN	Média	14,072	0,630	0,925	387,90	1917,03	7435,50
	Desv. Pad.	0,016	0,024	0,018	8,54	136,50	232,78
½ da Espessura							
1 gf 9,81 mN	Média	0,211	0,079	0,128	726,74	3935,37	13897,94
	Desv.Pad.	0,014	0,013	0,015	79,59	994,85	2204,29
20 gf 196,33 mN	Média	14,093	0,642	0,915	387,32	1865,48	7569,06
	Desv. Pad.	0,041	0,045	0,047	22,23	248,45	649,14

TAB. 8.16 Propriedades obtidas a partir de ultramicrodureza realizada na amostra do arame de 3 mm na condição fundida por Sucção a Vácuo (AM7) (longitudinal), para as cargas de 1 e 20 gf.

Carga		Eit N/mm <sup>2</sup>	Cit (%)	ηit (%)	W <sub>total</sub> mN/μm	W <sub>elástico</sub> mN/μm <sup>2</sup>	W <sub>plástico</sub> mN/μm
¼ da espessura							
1gf 9,81 mN	Média	1,30x10 <sup>8</sup>	-	56,91	1,23	0,70	0,65
	Desv. Pad.	9197,43	-	-	0,50	0,04	0,33
20gf 196,33 mN	Média	6,65x10 <sup>7</sup>	2,31	43,47	141,70	61,60	83,30
	Desv.Pad.	1311,46	0,11	-	44,80	6,75	35,71
½ da espessura							
1gf 9,81 mN	Média	1,25x10 <sup>8</sup>	-	55,74	1,22	0,68	0,67
	Desv. Pad.	10760,42	-	-	0,48	0,06	0,35
20gf 196,33 mN	Média	6,52x10 <sup>7</sup>	2,75	44,79	148,70	66,60	88,90
	Desv.Pad.	2734,77	0,68	-	40,77	8,35	33,51

8.2 ANEXO 2 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS AM4, AM5 E AM7 –  
SEÇÃO TRANSVERSAL SOMENTE POLIDAS

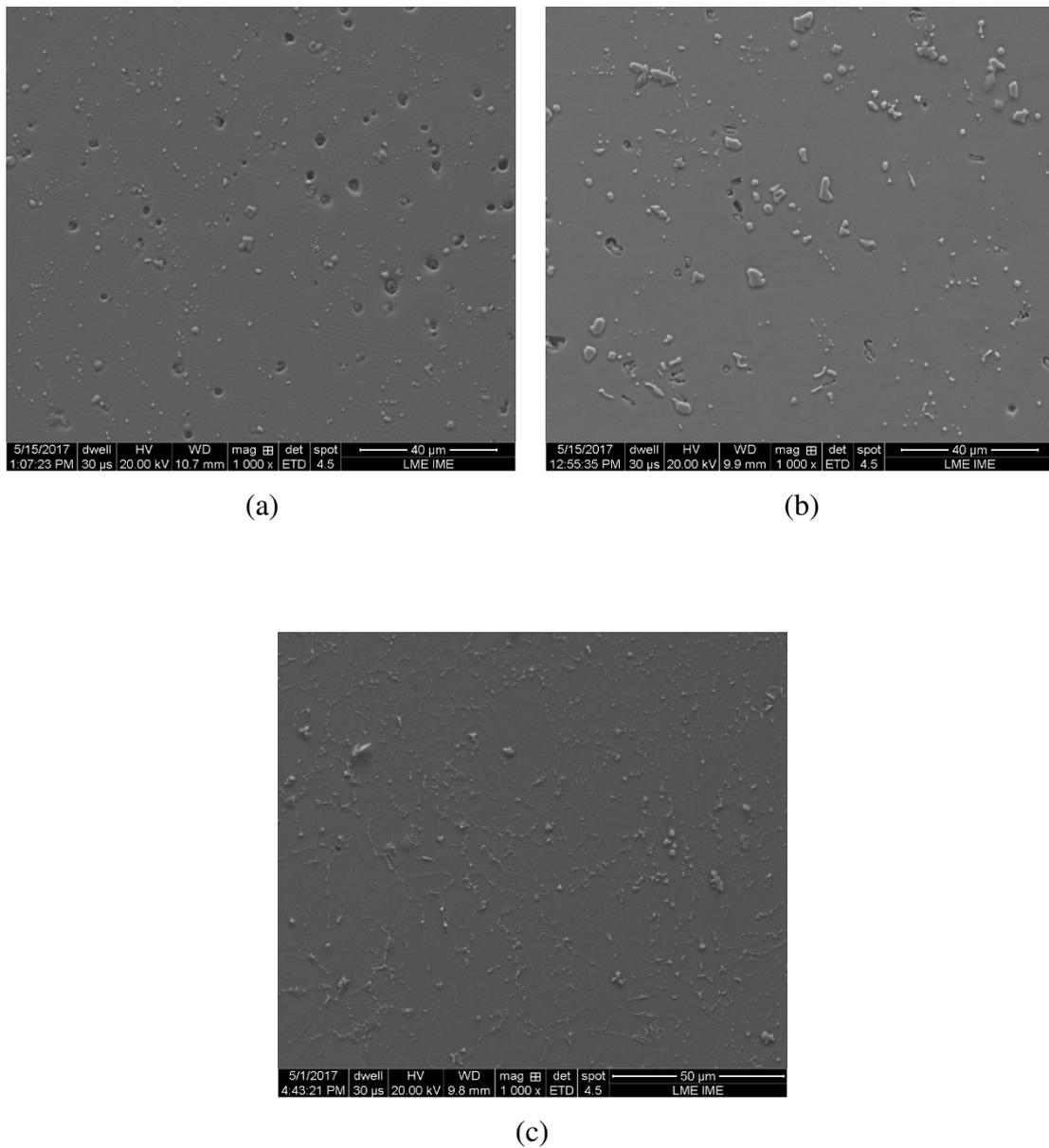
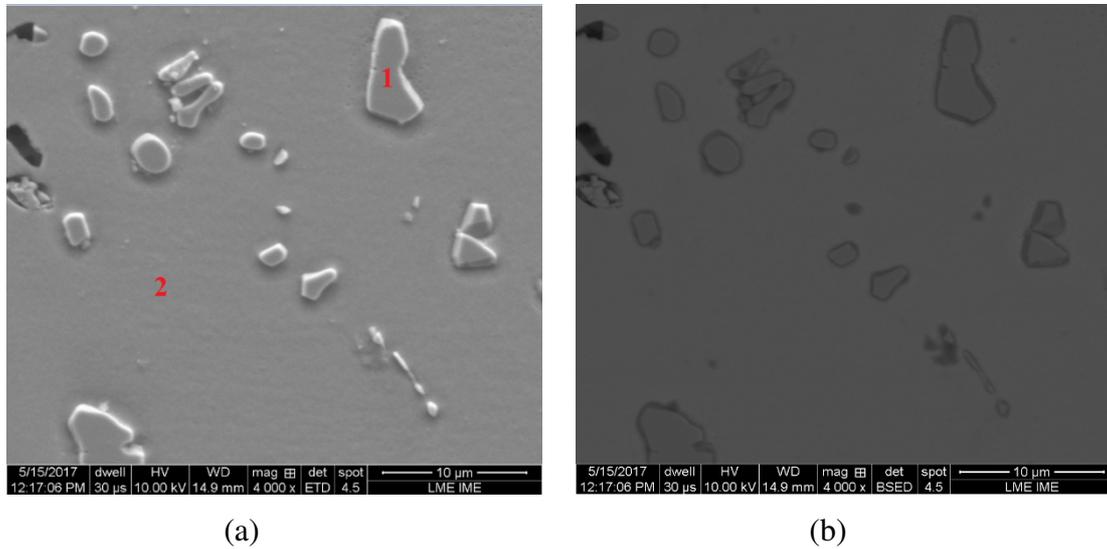


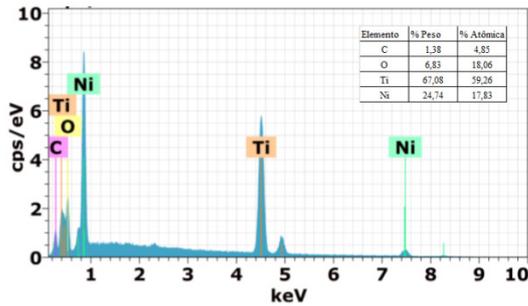
FIG 8.9 Imagens de MEV das amostras (a) para o forjamento rotativo a quente (AM4), (b) forjamento rotativo a frio (AM5) e (c) arame de 3mm para a fundição por sucção a vácuo (AM7).

8.3 ANEXO 3 – ANÁLISES DE EDS DAS AMOSTRAS AM4, AM5 E AM7

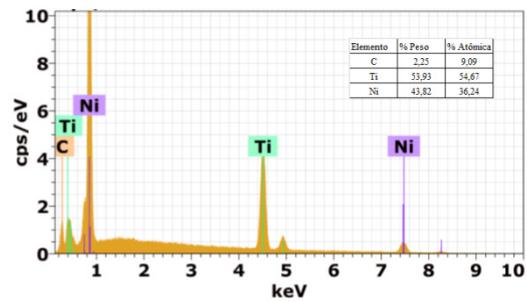


(a)

(b)

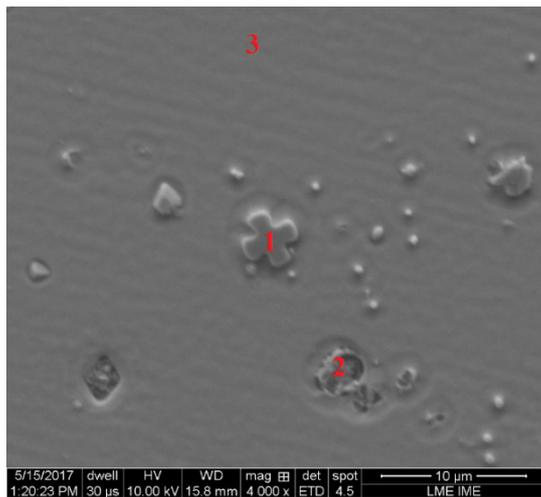


(c) ponto 1 de (a)

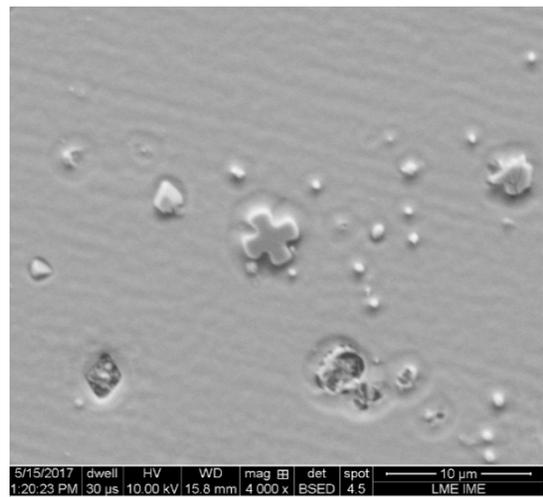


(d) ponto 2 de (a)

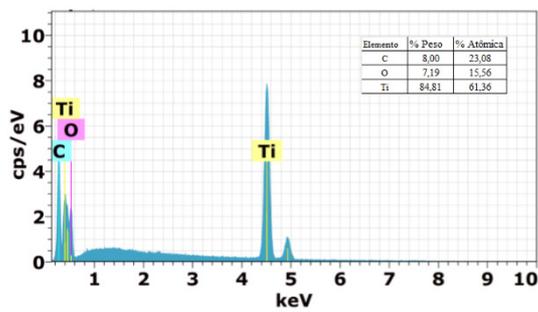
FIG 8.10 Detalhamento da imagem da amostra para o forjamento rotativo a quente (AM4) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d) referente aos pontos 1 e 2, respectivamente destacados em (a).



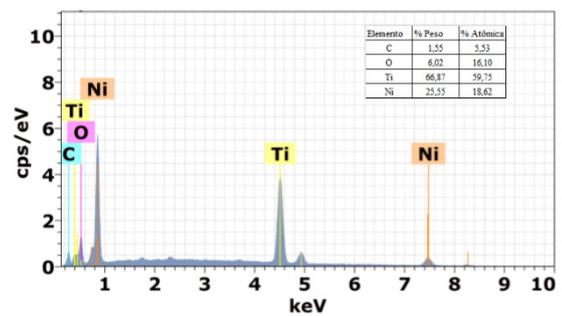
(a)



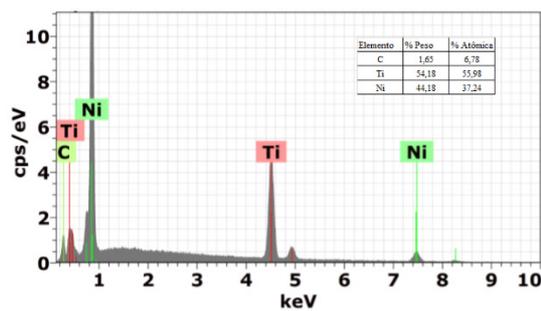
(b)



(c) Ponto 1 de (a)

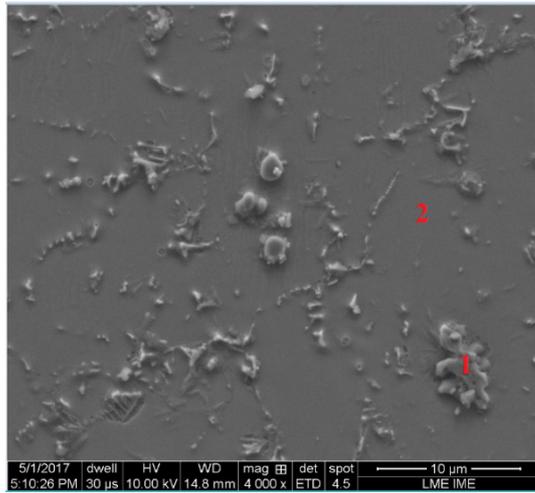


(d) ponto 2 de (a)

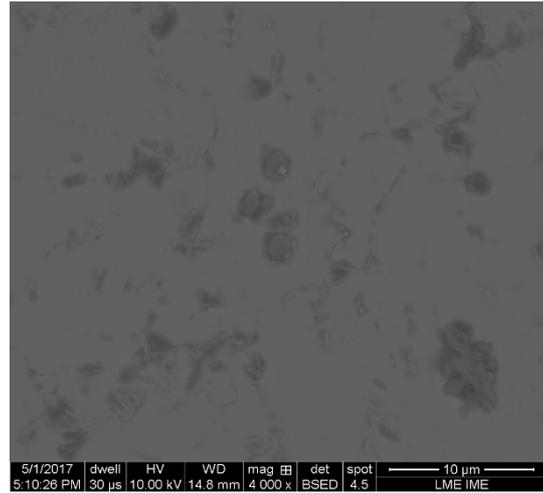


(e) ponto 3 de (a)

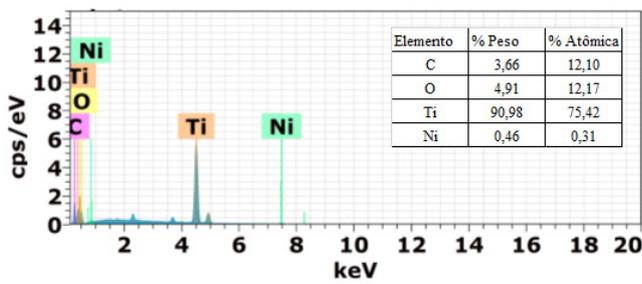
FIG 8.11 Detalhamento da imagem da amostra para o forjamento rotativo a frio (AM5) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d) referente aos pontos 1,2 e 3 respectivamente destacados em (a).



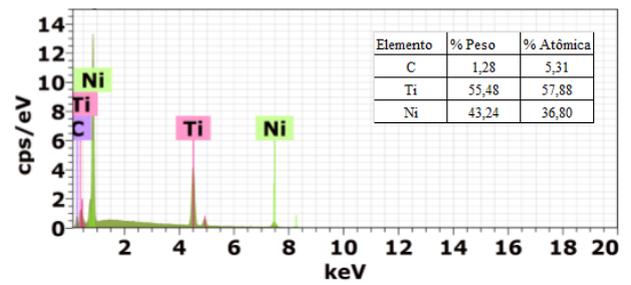
(a)



(b)



(c) ponto 1 de (a)



(d) ponto 2 de (a)

FIG 8.12 Detalhamento da imagem da amostra do arame de 3mm na condição fundida por sucção a vácuo (AM7) de (a) SE e (b) BSE e espectros de EDS (c,d) referente aos pontos 1 e 2 respectivamente destacados em (a).

#### 8.4 ANEXO 4 – PICOS DE DRX DAS LIGAS Ni-Ti

##### **Austenita (B2)**

Estrutura cúbica do tipo CsCl e grupo espacial Pm -3 m

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
2,997	2,4	(100)	34,55
2,119	100,0	(110)	49,67
1,730	1,2	(111)	61,91
1,499	21,2	(200)	72,87
1,340	2,0	(210)	83,22
1,224	49,3	(211)	93,34
1,060	18,5	(220)	114,27

## Martensita (B19')

Estrutura monoclnica, *grupo espacial*  $P2_1/m$ , com parâmetros reticulares:  $a_0 = 2,887 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 4,120 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4,626 \text{ \AA}$   $\beta = 98,8347^\circ$ .

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
4,571	100,0	(0 0 1)	22,46
2,346	31,8	(1 1 0)	44,59
2,285	14,6	(0 0 2)	45,85
2,203	26,0	(1 1 -1)	47,66
2,060	10,4	(0 2 0)	51,19
1,987	18,3	(1 1 1)	53,22
1,878	15,0	(0 2 1)	56,58
1,751	11,6	(1 1 -2)	61,10
1,542	7,0	(1 1 2)	70,50
1,530	6,8	(0 2 2)	71,14
1,524	3,3	(0 0 3)	71,46
1,427	2,5	(2 0 0)	77,17
1,425	2,5	(2 0 -1)	77,30
1,359	4,1	(1 1 -3)	81,82
1,306	1,8	(2 0 1)	85,92
1,303	1,7	(2 0 -2)	86,16

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
1,237	2,8	(1 3 0)	92,02
1,225	2,7	(0 2 3)	93,19
1,215	2,6	(1 3 -1)	94,19
1,210	2,5	(1 1 3)	94,71
1,175	2,3	(1 3 1)	98,48
1,173	2,2	(2 2 0)	98,71
1,172	2,2	(2 2 -1)	98,82
1,143	1,0	(0 0 4)	102,27
1,134	1,0	(2 0 2)	103,41
1,132	1,0	(2 0 -3)	103,67
1,120	1,9	(1 3 -2)	105,24
1,103	1,8	(2 2 1)	107,59
1,101	1,8	(2 2 -2)	107,87
1,083	1,7	(1 1 -4)	110,53
1,059	1,5	(1 3 2)	114,37
1,030	0,7	(0 4 0)	119,56

## Martensita (Fase – R)

Estrutura trigonal e grupo espacial P3.

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
2,473	50,6	(2 -1 -1)	42,19
2,462	100,0	(2 1 -1)	42,38
2,432	48,1	(2 1 1)	42,93
2,141	31,9	(2 0 -2)	49,13
2,115	30,6	(2 2 0)	49,77
2,017	52,2	(2 1 -2)	52,37
2,006	25,6	(3 0 0)	52,68
2,006	25,6	(2 2 -1)	52,68
1,985	24,6	(2 2 1)	53,28
1,911	43,1	(3 0 -1)	55,51
1,896	41,9	(3 1 0)	55,99
1,825	18,2	(3 -1 -1)	58,38
1,817	35,9	(3 1 -1)	58,66
1,801	17,4	(3 1 1)	59,23
1,745	15,4	(2 2 -2)	61,33
1,716	4,8	(2 2 2)	62,48
1,679	26,6	(3 0 -2)	64,02

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
1,353	11,0	(4 0 -2)	82,26
1,339	10,5	(4 2 0)	83,31
1,321	9,9	(4 -1 -2)	84,71
1,318	9,8	(4 1 -2)	84,95
1,312	9,6	(4 2 -1)	85,43
1,303	9,4	(4 2 1)	86,16
1,290	9,0	(3 2 -3)	87,25
1,285	4,4	(3 3 -2)	87,67
1,268	4,2	(3 3 2)	89,16
1,236	3,8	(4 -2 -2)	92,12
1,231	7,4	(4 2 -2)	92,60
1,216	3,5	(4 2 2)	94,09
1,211	6,9	(4 0 -3)	94,60
1,204	3,4	(5 0 0)	95,33
1,197	6,6	(4 3 0)	96,07
1,188	6,4	(4 -1 -3)	97,04
1,187	6,3	(4 1 -3)	97,14

<b>d</b> (Å)	Intensidade (%)	(hkl)	2θ (°)
1,66	25,5	(3 2 0)	64,84
1,619	23,1	(3 -1 -2)	66,70
1,616	22,9	(3 1 -2)	66,84
1,607	22,4	(3 2 -1)	67,26
1,593	21,7	(3 2 1)	67,93
1,505	8,6	(4 0 0)	72,51
1,468	7,8	(3 -2 -2)	74,64
1,464	15,3	(3 2 -2)	74,88
1,464	15,3	(4 0 -1)	74,88
1,456	15,0	(4 1 0)	75,36
1,443	7,2	(3 2 2)	76,16
1,428	6,9	(3 0 -3)	77,11
1,426	6,9	(4 -1 -1)	77,24
1,420	13,5	(4 1 -1)	77,62
1,410	6,6	(4 1 1)	78,28
1,410	6,6	(3 3 0)	78,28
1,389	12,3	(3 1 -3)	79,70
1,378	5,9	(3 3 -1)	80,46
1,368	5,8	(3 3 1)	81,17

<b>d</b> (Å)	Intensidade (%)	(hkl)	2θ (°)
1,183	6,3	(5 0 -1)	97,58
1,178	6,1	(5 1 0)	98,14
1,178	6,1	(4 3 -1)	98,14
1,170	6,0	(4 3 1)	99,05
1,163	2,9	(3 3 -3)	99,86
1,163	2,9	(5 -1 -1)	99,86
1,159	5,8	(5 1 -1)	100,33
1,153	2,8	(5 1 1)	101,05
1,144	0,9	(3 3 3)	102,15
1,124	5,1	(4 -2 -3)	104,71
1,123	5,1	(5 0 -2)	104,84
1,123	5,1	(4 2 -3)	104,84
1,119	5,0	(4 3 -2)	105,38
1,113	4,9	(5 2 0)	106,19
1,106	4,8	(4 3 2)	107,16
1,105	4,8	(5 -1 -2)	107,30
1,102	4,8	(5 1 -2)	107,73
1,098	4,7	(5 2 -1)	108,30
1,091	4,6	(5 2 1)	109,33

## Precipitado Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 39-1113 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
2,388	30	(131)	43,76
2,245	15	(202)	46,71
2,092	100	(122)	50,36
1,845	20	(312)	57,68
1,675	15	(232)	64,19
1,489	20	(422)	73,41
1,220	20	(532)	93,69

## Precipitado Ni<sub>3</sub>Ti

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 75-0878 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
4,413	0,1	(1 0 0)	23,27
3,897	0,6	(1 0 1)	26,40
3,024	0,8	(1 0 2)	34,23
2,548	0,4	(1 1 0)	40,89
2,345	0,1	(1 0 3)	44,61
2,207	8,9	(2 0 0)	47,56
2,133	47,2	(2 0 1)	49,32
2,076	38,0	(0 0 4)	50,77
1,949	100,0	(2 0 2)	54,34
1,879	0,1	(1 0 4)	56,54
1,725	20,3	(2 0 3)	62,12
1,668	0,1	(2 1 0)	64,49
1,635	0,1	(2 1 1)	65,96
1,609	0,2	(1 1 4)	67,17
1,554	0,1	(1 0 5)	69,88
1,548	0,2	(2 1 2)	70,19

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
1,512	3,7	(2 0 4)	72,12
1,471	0,1	(3 0 0)	74,46
1,429	0,1	(2 1 3)	77,04
1,327	5,9	(2 0 5)	84,24
1,300	0,1	(2 1 4)	86,41
1,274	12,8	(2 2 0)	88,63
1,224	0,1	(3 1 0)	93,29
1,211	0,1	(3 1 1)	94,60
1,200	0,1	(3 0 4)	95,75
1,172	9,6	(2 0 6)	98,82
1,146	0,1	(1 0 7)	101,90
1,119	0,1	(3 1 3)	105,38
1,103	0,4	(4 0 0)	107,59
1,101	0,2	(3 0 5)	107,87
1,094	2,3	(4 0 1)	108,88

## Precipitado Ti<sub>2</sub>Ni

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 72-0442 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
6,535	16,9	(1 1 1)	15,65
4,002	0,1	(2 2 0)	25,70
3,413	0,1	(3 1 1)	30,23
3,268	5,0	(2 2 2)	31,61
2,830	0,7	(4 0 0)	36,66
2,597	7,0	(3 3 1)	40,08
2,311	29,3	(4 2 2)	45,30
2,178	100,0	(5 1 1)	48,24
2,001	25,6	(4 4 0)	52,82
1,913	4,3	(5 3 1)	55,45
1,887	8,7	(4 4 2)	56,28
1,790	0,1	(6 2 0)	59,63
1,726	0,8	(5 3 3)	62,08
1,706	1,5	(6 2 2)	62,89
1,634	1,7	(4 4 4)	66,01
1,585	1,9	(7 1 1)	68,32
1,513	1,3	(6 4 2)	72,06

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
1,474	4,4	(7 3 1)	74,28
1,415	0,6	(8 0 0)	77,95
1,383	1,3	(7 3 3)	80,11
1,373	0,1	(6 4 4)	80,81
1,334	17,5	(8 2 2)	83,70
1,307	5,0	(5 5 5)	85,84
1,298	0,9	(6 6 2)	86,58
1,266	0,3	(8 4 0)	89,34
1,242	2,4	(7 5 3)	91,55
1,235	3,5	(8 4 2)	92,22
1,207	0,1	(6 6 4)	95,01
1,187	0,6	(9 3 1)	97,14
1,155	0,1	(8 4 4)	100,81
1,138	8,2	(9 3 3)	102,90
1,110	1,9	(10 2 0)	106,61
1,094	2,1	(9 5 1)	108,88

## Precipitado TiC

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 32-1383 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(h k l)	2 $\theta$ ( $^\circ$ )
2,499	80	(1 1 1)	41,73
2,168	100	(2 0 0)	48,47
1,530	60	(2 2 0)	71,14
1,305	30	(3 1 1)	86,00
1,249	17	(2 2 2)	90,89
1,082	10	(4 0 0)	110,68
0,993	13	(3 3 1)	127,35
0,968	25	(4 2 0)	133,68
0,883	25	(4 2 2)	149,56
0,833	16	(5 1 1)	163,54

## Óxido Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 72-0443 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(h k l)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
6,540	9,7	(1 1 1)	15,64
4,005	0,7	(2 2 0)	25,68
3,415	1,6	(3 1 1)	30,21
3,270	0,4	(2 2 2)	31,59
2,832	1,7	(4 0 0)	36,63
2,599	4,5	(3 3 1)	40,05
2,312	31,4	(4 2 2)	45,28
2,18	100,0	(5 1 1)	48,19
2,003	27,9	(4 4 0)	52,76
1,915	2,5	(5 3 1)	55,39
1,888	11,4	(4 4 2)	56,25
1,791	0,2	(6 2 0)	59,59
1,727	0,9	(5 3 3)	62,04
1,708	5,3	(6 2 2)	62,81
1,635	2,3	(4 4 4)	65,96
1,586	3,6	(7 1 1)	68,27
1,514	1,3	(6 4 2)	72,01

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(h k l)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
1,475	2,8	(7 3 1)	74,23
1,416	0,5	(8 0 0)	77,88
1,384	1,6	(7 3 3)	80,04
1,374	0,1	(6 4 4)	80,74
1,335	19,7	(8 2 2)	83,62
1,308	4,4	(5 5 5)	85,75
1,299	1,6	(6 6 2)	86,49
1,267	0,4	(8 4 0)	89,25
1,243	1,9	(7 5 3)	91,45
1,236	3,3	(8 4 2)	92,12
1,208	0,1	(6 6 4)	94,91
1,187	0,3	(9 3 1)	97,14
1,139	9,1	(9 3 3)	102,78
1,111	1,4	(10 2 0)	106,47
1,095	1,2	(9 5 1)	108,74
1,090	3,3	(10 2 2)	109,47

## Óxido TiO<sub>2</sub>

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 87-0920 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
3,248	100,0	(1 1 0)	31,81
2,488	43,6	(1 0 1)	41,92
2,297	6,5	(2 0 0)	45,59
2,187	17,1	(1 1 1)	48,03
2,055	6,0	(2 1 0)	51,33
1,688	48,0	(2 1 1)	63,64
1,624	14,2	(2 2 0)	66,46
1,479	6,4	(0 0 2)	73,99
1,543	6,5	(3 1 0)	70,45
1,424	0,5	(2 2 1)	77,36

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
1,360	15,7	(3 0 1)	81,75
1,346	7,7	(1 1 2)	82,79
1,304	0,9	(3 1 1)	86,08
1,274	0,2	(3 2 0)	88,63
1,244	1,6	(2 0 2)	91,36
1,201	0,9	(2 1 2)	95,64
1,170	3,1	(3 2 1)	99,05
1,149	2,1	(4 0 0)	101,54
1,114	0,8	(4 1 0)	106,05
1,094	4,9	(2 2 2)	108,88

## Metal Ni

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 88-2326 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	Intensidade %	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
1,992	100,0	(1 1 1)	53,08
1,725	41,2	(2 0 0)	62,12
1,220	15,7	(2 2 0)	93,69

## Metal Ti

Cálculos realizados no software CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 44-1294 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade %	(hkl)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
2,555	25	(1 0 0)	40,77
2,341	30	(0 0 2)	44,69
2,243	100	(1 0 1)	46,76
1,726	13	(1 0 2)	62,08
1,475	11	(1 1 0)	74,23
1,332	11	(1 0 3)	83,85
1,278	1	(2 0 0)	88,28
1,248	9	(1 1 2)	90,98
1,232	6	(2 0 1)	92,51
1,171	1	(0 0 4)	98,93
1,122	1	(2 0 2)	104,98