

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

NAIARA VIEIRA LE SÉNÉCHAL

**PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO E CARACTERIZAÇÃO DE
UMA LIGA DE NiTi RICA EM Ni**

**Rio de Janeiro
2019**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

NAIARA VIEIRA LE SÉNÉCHAL

**PROCESSAMENTO TERMOMECAÂNICO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA LIGA
DE NiTi RICA EM Ni**

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 Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Andersan dos Santos Paula - D.Sc.

Rio de Janeiro
2019

©2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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).

Le Sénéchal, Naiara Vieira

Processamento Termomecânico e Caracterização de uma liga de NiTi rica em Ni / Naiara Vieira Le Sénéchal; orientada por Andersan dos Santos Paula e Patrícia Freitas Rodrigues – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.

120p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Liga de NiTi Nitinol. 3. Forjamento Rotativo. 4. Gleeble®. 5. Processamento Termomecânico. I. Paula, Andersan dos Santos. II. Rodrigues, Patrícia Freitas. III. Instituto Militar de Engenharia. IV. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

NAIARA VIEIRA LE SÉNÉCHAL


**PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA LIGA
DE NÍTI RICA EM NI**

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 Ciência dos Materiais.

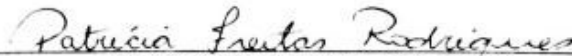
Orientadora: Anderson dos Santos Paula – D.Sc. do IME

Coorientadora: Patrícia Freitas Rodrigues – D.Sc. do IME

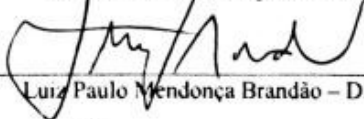
Aprovada em 15 de maio de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



Anderson dos Santos Paula – D.Sc. do IME - Presidente



Patrícia Freitas Rodrigues – D.Sc. do IME



Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.Sc. do IME



Shimeni Baptista Ribeiro Daer – D.Sc. do UniFOA

**Rio de Janeiro
2019**

Dedico este trabalho à minha querida avó, Ruth Le Sénéchal.

AGRADECIMENTOS

Ao Pai Celestial, por ter me concedido o dom da vida e conduzir meus caminhos.

Aos meus mentores espirituais, por me confortarem em todos meus momentos de angústia e não me deixarem desistir.

Ao meu pai, por me aconselhar e me apoiar nos momentos mais difíceis.

A minha orientadora, Professora D.Sc. Andersan dos Santos Paula, pela imensurável dedicação, paciência e conhecimento transmitido. Por todos os momentos em que me auxiliou não somente na condução deste trabalho, mas por todo o suporte emocional em meus momentos de tristeza e conselhos de como conduzir meu caminho. Pelo profissionalismo e ética no cotidiano, sendo fonte de exemplo e inspiração para todos.

Ao Professor M.Sc. Júlio César Soares de Oliveira, por não medir esforços diariamente para me auxiliar, por confiar em mim, me aconselhar e a me ouvir, me confortando e me fazendo sorrir em todos os momentos.

A minha coorientadora D.Sc. Patrícia Freitas Rodrigues, por diariamente me dar uma injeção de ânimo, me dando todo suporte na condução deste trabalho.

Aos meus amigos que aqui conquistei: Geilza, Pedro, Gabriel, Bruno, Roberto e Isabella, agradeço por todos os conselhos, risadas e ajuda incansável. Sem vocês eu não teria chegado aqui.

Aos meus amigos Raoni e Leonardo Ribeiro, obrigada por me apoiarem e acreditarem em mim!

Ao Professor D.Sc. Jorge Otubo do ITA, por ter doado a liga de estudo deste trabalho e por ter nos permitido usar o Laboratório de Processamento de Materiais para refundir e forjar este material.

A todos os professores e funcionários do IME que participaram desta jornada.

Ao Professor D.Sc. Luís Felipe Guimarães de Souza por ter disponibilizado o Laboratório de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca para a análise de Microscopia Óptica deste trabalho.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais e ao técnico Vinicius Moraes por realizar os ensaios de DRX do material de estudo.

Ao Laboratório do Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/i3N) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) e ao

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), Rio de Janeiro/RJ, Brasil, por permitirem a realização dos ensaios de DSC.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por disponibilizar que se fosse feito os ensaios de compressão e DRX nas amostras de estudo.

A todos meus amigos e familiares, muito obrigada!

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Vencerás

Não desanimes.
Persiste mais um tanto.
Não cultives pessimismo.
Centraliza-te no bem a fazer.
Esquece as sugestões do medo destrutivo.
Segue adiante, mesmo varando a sombra dos próprios erros.
Avança, ainda que seja por entre lágrimas.
Trabalha constantemente. Edifica sempre.
Não consintas que o gelo do desencanto te entorpeça o coração.
Não te impressiones à dificuldade.
Convence-te de que a vitória espiritual é construção para o dia-a-dia.
Não desistas da paciência.
Não creias em realização sem esforço.
Silêncio para a injúria. Olvido para o mal.
Perdão às ofensas.
Recorda que os agressores são doentes.
Não permitas que os irmãos desequilibrados
te destruam o trabalho ou te apaguem a esperança.
Não menosprezes o dever que a consciência te impõe.
Se te enganaste em algum trecho do caminho,
reajusta a própria visão e procura o rumo certo.
Não contes vantagens nem fracassos.
Estuda buscando aprender.
Não te voltes contra ninguém.
Não dramatizes provações ou problemas.
Conserva o hábito da oração para que se te faça luz na vida íntima.
Resguarda-te em Deus e persevera no trabalho que Deus te confiou.
Ama sempre, fazendo pelos outros o melhor que possas realizar. Age auxiliando.
Serve sem apego.
E assim vencerás.
Emmanuel, psicografado por Francisco Cândido Xavier.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	15
LISTA DE SIGLAS.....	17
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Posicionamento da proposta	20
1.2 Justificativa.....	22
1.3 Objetivos	23
2 REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 Transformações Martensíticas.....	24
2.2 Aspectos Cristalográficos das Transformações Martensíticas	26
2.3 Aspectos Termodinâmicos da Transformação Martensítica	27
2.3.1 Força Motriz da Transformação Martensítica	27
2.3.2 Temperaturas da Transformação Martensítica	29
2.4 Pseudoelasticidade e Efeito Memória de Forma	31
2.4.1 Ligas a base de NiTi com Memória de Forma	36
2.4.2 Estrutura cristalina da liga NiTi e transformação de fases.....	40
2.5 Fabricação da liga.....	42
2.5.1 Elaboração de ligas de NiTi	44
2.5.2 Processamento Termomecânico – Deformação a quente.....	45
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	60
3.1 Material	60
3.1.1 Processamento Termomecânico	62

3.1.1.1 Estudo Preliminar Simulador Termomecânico (Gleeble® 3S50).....	62
3.1.1.2 Forjamento Rotativo a Quente	64
3.2 Caracterização	67
3.2.1 Caracterização Microestrutural	67
3.2.2 Difração de Raios X.....	69
3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 VIM74 Refundido	73
4.2 VIM74 Recozido	79
4.3 VIM74 H1 e VIM74 H2.....	84
4.4 Amostra Forjada.....	92
5 CONCLUSÃO	99
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
8 ANEXOS	106
8.1 Fichas cristalográficas de identificação de fases por DRX	106
8.2 Curvas de resfriamento do lingote em estudo	116
8.3 Microscopia óptica com revelação dos grãos para verificação do tamanho de grão médio	117

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 - Deformação da estrutura cristalina a partir de (a) fase-mãe antecedente à transformação, em razão: (b) transformação, (c) transformação e deslizamento de discordâncias por tensões cisalhantes, ou (d) transformação e maclagem por tensões cisalhantes.	27
FIG. 2.2 – Dependência da temperatura com a energia livre química das fases mãe e produto, e a sua relação com a transformação martensítica.	28
FIG. 2.3 – Comparação da histerese térmica em transformações martensíticas: não-termoelástica em uma liga de Fe-Ni e termoelástica em uma liga de Au-Cd.	30
FIG. 2.4 – Diagrama esquemático representando a região de efeito de memória de forma e pseudoelasticidade em coordenadas de temperatura-tensão.	32
FIG. 2.5 – Cinco exemplos de curvas tensão-deformação para uma liga de NiTi em função da temperatura de deformação – T_{def}	34
FIG. 2.6 – Diagrama de fases no equilíbrio do sistema Ni-Ti destacando-se o campo de interesse das ligas.	36
FIG. 2.7 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para uma liga de Ti-52%at. Ni.	38
FIG. 2.8 – Diagrama parcial de equilíbrio destacando fases estáveis e metaestáveis associadas a liga baseada no intermetálico NiTi.	38
FIG. 2.9 – Diagrama esquemático relacionado as sequências de transformação de fases em função da ciclagem térmica em ligas de NiTi.	41
FIG. 2.10 – Fluxograma do processo de fabricação das ligas de NiTi.	42
FIG. 2.11 – Curvas de fluxo em diferentes temperaturas de deformação para uma liga de 50,5Ni-49,5Ti (%at.) deformada em compressão uniaxial e taxa de $0,1 s^{-1}$	47
FIG. 2.12 – Diagrama esquemático da direção do corte e plano de observação da microestrutura das amostras.	48
FIG. 2.13 – Micrografia da liga de NiTi fundida.	49
FIG. 2.14 – Espectro de EDX da liga de NiTi fundida, (a) área A e (b) área B da FIG. 2.13.	49
FIG. 2.15 – Curvas de DSC da liga fundida de NiTi.	50
FIG. 2.16 – Diagrama de análise de DRX da liga fundida de NiTi.	50
FIG. 2.17 – Curvas verdadeiras de tensão <i>versus</i> deformação da liga fundida de NiTi na temperatura de 750 °C.	51

FIG. 2.18 – Microestrutura da liga comprimida em temperatura de 750 °C, com diferentes taxas de deformação: (a) 0,1 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,001 s ⁻¹	51
FIG. 2.19 – Curvas verdadeiras de tensão <i>versus</i> deformação da liga de NiTi em diferentes faixas de temperatura e tensão: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	53
FIG. 2.20 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 600 °C: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	54
FIG. 2.21 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 700 °C: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	55
FIG. 2.22 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 800 °C: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	56
FIG. 2.23 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 900 °C: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	56
FIG. 2.24 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 1000 °C: (a) 0,001 s ⁻¹ ; (b) 0,01 s ⁻¹ ; (c) 0,1 s ⁻¹ ; (d) 1s ⁻¹	57
FIG. 2.25 – Análises de DSC, DRX e MO da amostra refundida de NiTi rica em Ni, no 1º e 3º passe de deformação a quente.	59
FIG. 3.1 – Gleeble® System associado a um difratômetro (XRD-1/XTMS).	63
FIG. 3.2 – Detalhes do sistema de compressão e detector de Raios X de Mythen.	63
FIG. 3.3 – Detalhe da amostra fixada no sistema de compressão e termopar.....	63
FIG. 3.4 – Fluxograma das etapas de processamento termomecânico da amostra recozida, previamente a 950 °C, e reaquescida a 950 °C antes de cada etapa do forjamento a quente com 4 martelos (F4M) e 2 martelos (F2M). São indicados o diâmetro interno (mm) do ferramental da forja e o diâmetro (mm) da barra que foi obtida a cada passe de redução.65	65
FIG. 3.5 – Lingote com comprimento inicial de 85,92 mm, antes do forjamento rotativo.....	66
FIG. 3.6 – Forno mufla com sistema de controle de temperatura acoplado, utilizado nas etapas de reaquescimento do lingote e barra entre passes de redução no forjamento rotativo a quente.	66
FIG. 3.7 – Forjadoras rotativas com 4 martelos e 2 martelos nas instalações do ITA, Campinas/SP, Brasil.....	66
FIG. 3.8 – Barra com comprimento final de 196,00 mm e diâmetro de 7,73 mm, após 5 passes de forjamento rotativo a quente.....	67
FIG. 3.9 – Simulador termomecânico e de medição do Sistema Síncrotron Gleeble®.	70
FIG. 3.10 – Esquema do processo termomecânico com a taxa de deformação a quente da ordem de 10 ⁻² e 10 ⁻¹ s ⁻¹ realizadas no LNLS.....	71

FIG. 3.11 – Curvas de aquecimento e resfriamento de DSC.	72
FIG. 4.1 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida com aumentos de 100x, 200x, 500x. As micrografias (a), (b) e (c) correspondem à região da borda e (d), (e) e (f) correspondem à região central da amostra, através da MO.	74
FIG. 4.2 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x com uso do detector de elétrons secundários, com indicativo de segunda fase (seta amarela), através do MEV.....	75
FIG. 4.3 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x e detector de elétrons retroespalhados: (a) com aumento de 500 x no mesmo campo destacado na FIG. 4.2 e (b) Detalhes de segunda fase / inclusões presentes na microestrutura, com aumento de 5000x, através do MEV.....	76
FIG. 4.4 – Difratoograma da amostra VIM74 Refundida em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).....	77
FIG. 4.5- Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x, por MEV.....	77
FIG. 4.6 - Análise de EDS da amostra VIM74 refundida.....	78
2 FIG. 4.7 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra refundida (VIM74 Refundido).....	79
FIG. 4.8 – Microestrutura da liga VIM74 na condição recozida a 950 °C/2 h com aumentos de 100x, 200x, 500x. As micrografias (a), (b) e (c) correspondem à região da borda e (d), (e) e (f) correspondem à região central da amostra, através do MO.	80
FIG. 4.9 – Microestrutura da liga VIM74 após processo de recozimento, com aumento de 500 x: (a) detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, através do MEV..	81
FIG. 4.10 – Microestrutura da liga VIM74 após processo de recozimento, observada na FIG. 4.7, destacando em maior aumento (2500x) a presença de segunda fase vinculadas aos intermetálicos Ni _x Ti _y : (a) detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, através do MEV.....	81
FIG. 4.11 – Difratoograma da amostra VIM74 Recozido a 950 °C/2h em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).	82
FIG. 4.12 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra homogeneizada na temperatura de 950 °C/2 h.....	83
FIG. 4.13 – Esquema das regiões para análise microestrutural das amostras que sofreram compressão pelo simulador termomecânico Gleeble®	84
FIG. 4.14 – Regiões para análise microestrutural das amostras que sofreram compressão pelo simulador termomecânico Gleeble®	85

FIG. 4.15 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H1 com aumentos de 100x, 200x, 500x.....	87
FIG. 4.16 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H2 com aumentos de 100x, 200x, 500x.....	87
FIG. 4.17 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H1 obtidas com auxílio do MEV.	89
FIG. 4.18 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H2 obtidas com auxílio do MEV.	90
FIG. 4.19 – Difratoograma da amostra VIM74 H1 em temperatura de 850 °C (análise conduzida com comprimento de onda 1,0332 Å), como apresentado no esquema da FIG. 3.10.....	92
FIG. 4.20 – Esquema da análise da barra forjada demonstrado a seção transversal e longitudinal.	94
FIG. 4.21 – Microestrutura da seção transversal da liga VIM74 forjada, obtidas com auxílio MO e MEV.....	95
FIG. 4.22 – Microestrutura da seção longitudinal da liga VIM74 forjada, obtidas com auxílio do MO e MEV.....	95
FIG. 4.23 – Difratoograma da amostra VIM74 forjada em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).....	96
FIG. 4.24 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra VIM74 forjada a quente.	97
FIG. 8.1 – Curva de resfriamento ao ar do lingote em estudo com emissividades de 0,65 e 0,70 com retirada do forno após estabilização a 950 °C.	116
FIG. 8.2 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida com aumento de 50x.	117
FIG. 8.3 – Microestrutura da liga VIM74 na condição recozida com aumento de 50x.....	117
FIG. 8.4 – Microestrutura da liga VIM74 H1 com aumento de 50x.....	118
FIG. 8.5 – Microestrutura da liga VIM74 H2 com aumento de 50x.....	118
FIG. 8.6 – Microestrutura da liga VIM74 Forjada com aumentos de 200x.....	119

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Pontos especiais no diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti.	37
TAB. 3.2 Composição química da liga VIM74 em (% em massa e atômico).	61
TAB. 3.2 Plano de deformação empregue para a amostra VIM 74 H1 deformada com taxa de deformação da ordem de 10^{-1} s^{-1}	64
TAB. 3.3 Plano de deformação empregue para a amostra VIM 74 H2 deformada com taxa de deformação da ordem de 10^{-2} s^{-1}	64
TAB. 3.4 Detalhamento do processo termomecânico de forjamento rotativo.	65
TAB. 4.5 Temperaturas de transformação de fase das amostras nas condições refundida e recozida para homogeneização.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

DRV	-	recuperação dinâmica
DRX	-	recristalização dinâmica
SE	-	superelasticidade

SÍMBOLOS

α	-	ângulo alfa relativo a dimensão angular de uma estrutura cristalina
%	-	porcentagem
%at.	-	percentual atômico
$\pi r^2 t$	-	volume aproximado do cristal de martensita
π	-	número pi
ΔG	-	variação total da energia livre de Gibbs
Δg_c	-	variação da energia livre química por unidade de volume
$2\pi r^2$	-	área aproximada da superfície
A	-	energia de distorção elástica por unidade de volume
A	-	fase-mãe, denominada em algumas ligas de austenita
A_f	-	temperatura de fim da transformação de fase austenítica
A_i	-	temperatura de início da transformação de fase austenítica
B	-	energia de deformação plástica dentro do cristal de martensita por unidade de volume
B2	-	austenita, com estrutura cúbica (tipo CsCl) das ligas NiTi
B19'	-	martensita, com estrutura monoclinica das ligas NiTi
ϵ	-	deformação
CsCl	-	cloreto de cério
$^{\circ}\text{C}$	-	grau Celsius
h	-	hora
K	-	Kelvin
M	-	fase-produto, denominada fase martensítica

M_f	-	temperatura de fim da transformação de fase martensítica B19'
M_i	-	temperatura de início da transformação de fase martensítica B19'
min	-	minuto
MPa	-	unidade de tensão, mega pascal
ms	-	milisegundo
r	-	raio
R	-	fase-R, fase intermediária, de natureza martensítica, da liga de NiTi com estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo α
σ	-	energia de interface por unidade de área, ou tensão
s	-	segundos
T_0	-	temperatura de equilíbrio termodinâmico
T_d	-	temperatura na qual a tensão crítica para o deslizamento de discordância se igual àquela para induzir a transformação martensítica por tensão
W	-	unidade de potência, watt

LISTA DE SIGLAS

CCC	-	cúbico de corpo centrado
CFC	-	cúbico de face centrada
CPRM	-	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CEFET	-	Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca
DSC	-	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	-	<i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X)
EMF	-	efeito memória de forma
IMA	-	Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano
IME	-	Instituto Militar de Engenharia
ITA	-	Instituto Tecnológico da Aeronáutica
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	-	martensita induzida por tensão
MO	-	Microscopia Óptica
TCC	-	tetragonal de corpo centrado
TM	-	transformação martensítica
TTT	-	temperatura-tempo-transformação
WDS	-	<i>X-Ray Wavelength Dispersive Spectrometer</i> (Espectrômetro de comprimento de onda dispersiva de Raios X)

RESUMO

As ligas de NiTi com memória de forma, possuem propriedades funcionais únicas, tais como memória de forma e superelasticidade, e ainda excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade que possibilita o seu uso em diversas áreas. A presença de elementos de liga e/ou impurezas (C e O) podem promover alterações estruturais, que impactam diretamente as características da liga, bem como o processamento termomecânico, que podem promover as transformações de fase martensítica e reversa em uma única etapa ou em múltiplas etapas, além de possibilitar alterações nas temperaturas de transformação. Nesta perspectiva, o presente trabalho visou avaliar os efeitos do forjamento rotativo a quente e a simulação dos efeitos impostos a uma liga de NiTi rica em Ni quando deformada a quente por meio do simulador termomecânico Gleeble® 3S50. A liga foi produzida em escala laboratorial via processo de fusão de indução a vácuo (VIM) e refundida por meio do processo VAR (vacuum arc remelting). O material de partida para este estudo, tanto para a simulação quanto para o forjamento rotativo a quente, foi a liga refundida tratada termicamente a 950 °C por 2h, no intuito de homogeneizar a estrutura bruta de solidificação. A simulação física, da deformação a quente, quanto avaliação das modificações estruturais na liga foram realizadas com duas taxas de deformação (da ordem de 10^{-1} e 10^{-2} s⁻¹) na temperatura de 850 °C. No que diz respeito ao forjamento rotativo a quente, a liga foi forjada a quente e adotando-se a temperatura de 950 °C como pré-aquecimento antes de cada um dos 5 passes de redução no forjamento até obter uma barra com diâmetro menor ou igual 8 mm. As temperaturas de transformações de fase foram obtidas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a difração de Raios X (DRX) permitiu avaliar as fases presentes em temperatura ambiente em conjunto com morfologia microestrutural desenvolvida e observada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados das análises evidenciaram uma certa homogeneização estrutural promovida na microestrutura da amostra de partida, apresentando viabilidade para os testes termomecânicos posteriores. Enquanto as simulações destacaram a ocorrência de recristalização para a maior taxa de deformação adotada e a possível ocorrência de precipitação induzida por deformação. A rota de forjamento rotativo a quente adotada mostraram ter sido as fontes do sucesso para a obtenção de uma barra forjada a quente sem ocorrência de trincas/fratura durante o processamento.

ABSTRACT

NiTi shape memory alloys have unique functional properties such as shape memory and superelasticity, as well as excellent corrosion resistance and biocompatibility that allow them to be used in several areas. The presence of alloying elements and/or impurities (C and O) can promote structural changes that directly impact alloy characteristics as well as thermomechanical processing which can promote martensitic and reverse phase transformations in a single step or in multiple steps, in addition to allowing changes in transformation temperatures. From this perspective, the present work aimed to evaluate the effects of hot rotary forging and the simulation of the effects imposed on a Ni-rich NiTi alloy when hot deformed using the Gleeble® 3S50 thermomechanical simulator. The alloy was produced on a laboratory scale by the vacuum induction melting (VIM) process and remelted by the vacuum arc remelting (VAR) process. The starting material, for both simulation process and hot rotary forging, was the heat-treated melt alloy at 950 °C for 2h, in order to homogenize the gross solidification structure. The physical simulation of hot deformation, as well as the evaluation of the structural changes in the alloy, were performed with two rates of deformation (on the order of 10^{-1} and 10^{-2} s⁻¹) at a temperature of 850 °C. For hot rotary forging, the alloy was hot forged and the temperature of 950 °C was preheated before each of the 5 forging reduction passes until a bar of less than or equal 8 mm diameter was obtained. Phase transformation temperatures were obtained by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) allowed to evaluate the phases present at room temperature together with microstructural morphology developed and observed by optical microscopy (MO) and scanning electron microscopy (SEM). The results of the analyzes show a certain structural homogenization promoted in the microstructure of the starting sample, showing viability for the subsequent thermomechanical tests. While the simulations highlighted the recrystallization occurrence for the higher deformation rate adopted and the possible occurrence of deformation-induced precipitation. The hot rotary forging route adopted has been shown to be the successful sources for obtaining a hot forged bar without cracking/fracturing during processing.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DA PROPOSTA

Os metais no decorrer de séculos exerceram uma grande importância como materiais estruturais, onde suas técnicas de extração, processamento e conformação estão em constante evolução desde a Idade dos Metais. Os avanços científicos e tecnológicos nos setores industriais propiciaram o desenvolvimento de materiais com alta funcionalidade e propriedades personalizadas, criando um novo ramo de materiais, os chamados materiais multifuncionais ou inteligentes (LAGOUDAS, 2008; SZURMAN *et al*, 2012).

Os materiais inteligentes são aqueles que podem detectar mudanças em seu ambiente e responder otimizada, onde suas propriedades e geometria podem ser transfiguradas. Um material inteligente é diferenciado de um material dito convencional através da ordem de grandeza que ele responde. Sendo o inteligente aquele que responde relativamente mais que o convencional ao ser submetido ao mesmo estímulo e reversibilidade do fenômeno que pode ser observado. O estímulo aplicado quando é cessado, nos materiais inteligentes, faz com que os mesmos retornem à sua condição inicial (LAGOUDAS, 2008).

Em meio ao grupo dos materiais inteligentes, as ligas com memória de forma (LMF) têm se destacado por serem dotadas de fenômenos peculiares: o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade (SE), onde esta última está inserida no contexto da pseudoelasticidade deste tipo de ligas (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

O efeito da pseudoelasticidade foi investigado em uma liga de ouro-cádmio (Au-Cd) por A. Ölander, em 1932, onde quando a composição variava entre 50 e 47,5%at.Cd, este composto se tornava elástico. O efeito elástico acentuou-se para a composição com 47,5%at. Cd sendo similar ao da “borracha”, demonstrando uma superelasticidade quando submetida a esforços mecânicos (ÖLANDER, 1932, PAULA, 2006).

Em 1938, Greninger e Mooradian observaram que uma fase martensítica podia formar ou desaparecer, conforme se diminuía ou aumentava a temperatura em uma liga de cobre-zinco (Cu-Zn). O fenômeno básico do efeito memória de forma foi observado primeiramente por Kurdjumov e Khandros em 1949, onde investigaram extensivamente o comportamento

termoelástico da fase martensítica e, posteriormente, por Chang e Read em 1951 (PAULA, 2006).

Em 1962, Buehler *et al*, em Maryland, no Laboratório Naval da Marinha de Guerra Americana (*Naval Ordnance Laboratory*), descobriram o efeito de memória de forma numa liga equiatômica de níquel e titânio (baseada no intermetálico NiTi), podendo ser considerado um avanço no domínio dos materiais com memória de forma. A liga foi nomeada como NiTiNOL, estabelecendo um acrônimo às iniciais do laboratório (OTSUKA, REN, 2005).

As ligas do sistema Ni-Ti, particularmente associada a matriz metálica constituído do intermetálico NiTi, com efeito de memória de forma e superelasticidade possuem grande destaque na ciência e indústria, pois apresentam grandes propriedades como a resistência à corrosão, biocompatibilidade, a capacidade de se recuperar quando submetidas à grandes deformações (reportado na literatura, até 10%) e de serem empregadas como atuadores. (CALLISAYA *et al*, 2016, OTSUKA, WAYMAN, 1998).

Para que as ligas de NiTi com memória de forma tenham suas propriedades mecânicas e funcionais preservadas e otimizadas, alguns parâmetros devem ser meticulosamente avaliados, como as características microestruturais, a citar: controle na presença de inclusões (TiC e Ti_4Ni_2O), o refinamento de grão austenítico associado a sua energia de falha de empilhamento e a morfologia microestrutural em função da precipitação de segunda fase (Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ti_2Ni , este último nas ligas ricas em Ti) que podem vir a interferir na transformação martensítica e reversa, e comportamento mecânico da liga. Assim pode-se afirmar que a microestrutura das ligas de NiTi depende fortemente do método de fusão adotado e histórico de processamento termomecânico e do tratamento térmico final. As etapas do processamento termomecânico podem homogeneizar estruturalmente e composicionalmente estas ligas através da modificação do tamanho e forma de grão da matriz austenítica e dissolução de precipitados formados na etapa de solidificação, assim como a densidade de defeitos e forma/distribuição de inclusões, que junto ao tratamento térmico final adequado, podem levar às variações na temperatura de transformação de fases, o que influencia ainda mais o efeito memória de forma e superelasticidade (MILLER, LAGOUDAS, 2001; ZHANG *et al*, 2013).

O processo de fabricação e conformação destas ligas em escala industrial se dá de maneira laboriosa, em razão das dificuldades de deformação, em função da temperatura, a reatividade do Ti com o carbono e oxigênio que resulta na formação de carbeto e óxidos complexos (TiC e Ti_4Ni_2O). Por conseguinte, a fusão deste composto pode resultar em

contaminação e afetar as suas propriedades funcionais. A dificuldade da usinagem é um outro obstáculo, devido ao desgaste das ferramentas, o que faz com que seu custo de processamento se torne custoso pelo uso de equipamentos especiais para elaboração/fusão, perda de material pela oxidação (Ti_2O) superficial e formação de trincas durante o processamento termomecânico, a usinagem e o corte (OTSUKA, WAYMAN; 1998).

As etapas de processamento termomecânico das ligas de NiTi compreendem inicialmente em sequências com grandes reduções através do processo de deformação a quente, visando a homogeneização da composição e microestrutura da liga e o seu ajuste dimensional. No final do processo de conformação a quente, realiza-se as etapas com menores reduções, via deformações a frio, intercaladas por tratamentos térmicos de solubilização/recristalização, objetivando uma microestrutura homogênea e precisão dimensional e melhor acabamento superficial. O tratamento térmico de envelhecimento é uma das formas de alterar o comportamento das etapas e temperaturas de transformação das ligas de NiTi quando submetidas a trabalho a frio e previamente solubilizadas (SAEDI *et al.*, 2016).

1.2 JUSTIFICATIVA

As ligas de NiTi têm um grande interesse tanto científico, quanto tecnológico por possuírem as capacidades de efeito memória de forma e superelasticidade, em função da sua composição química e dos tratamentos termomecânicos. O mercado brasileiro tanto no contexto de aplicação industrial e medicina/odontologia utilizam desta tecnologia, no entanto, estas ligas não são produzidas em escala industrial no Brasil, apesar dos seus abundantes recursos minerais, fazendo com que o custo da liga processada se torne alto. A motivação para o desenvolvimento deste estudo se dá pela necessidade de intensificar a pesquisa científica e tecnológica nacional, aliando-se ao entendimento das bases teóricas em função de experiências práticas voltadas a elaboração de ligas de NiTi por distintos processos de fabricação com foco na metalurgia física.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho possui como objetivo principal processar via forjamento rotativo a quente de uma liga de NiTi rica em Ni, obtida em forno de fusão por indução a vácuo (VIM) com cadinho de grafite e refundida em um forno a arco elétrico (VAR) com cadinho de cobre, para obtenção de barra com diâmetro próximo a 8 mm.

De forma a atingir tal objetivo, foram estabelecidos objetivos específicos a citar:

- avaliar o efeito de um recozimento prévio (950 °C por 2 horas) para homogeneização da estrutura refundida do lingote a ser submetido ao forjamento rotativo a quente;
- estudo preliminar utilizando o simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) concomitante à difração de Raios X, instalado na linha XRD1/XTMS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), submetida a compressão uniaxial em alta temperatura (850 °C) com quantidade e taxa de deformação controladas, a fim de averiguar a ocorrência de fenômenos de restauração da estrutura deformada a quente no material;
- realizar o forjamento rotativo a quente na liga proposta, de forma a buscar garantir que o material seja deformado a uma temperatura igual ou superior a 850 °C em todos os passes de deformação a quente;
- proceder a caracterização microestrutural e termofísica das amostras provenientes dos processamentos no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) e forjamento rotativo a quente, em comparação às condições prévia de processamento. Com o propósito de atingir estes objetivos, foram utilizadas as seguintes técnicas: (i) Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV) a temperatura ambiente para analisar a microestrutura, esta última por meio de detectores de elétrons secundários (SED) e retroespalhados (BSED); (ii) Difração de Raios X: para identificação das fases presentes a temperatura ambiente no material em análise nas distintas condições de processamento; e (iv) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calometry*): com o intuito de avaliar a evolução das transformações de fases martensítica e reversa em termos de temperaturas e sequências de transformação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

Nas transformações no estado sólido pode-se ter a de dois tipos: as difusionais e por deslocamento (adifusional). As transformações difusionais são aquelas em que uma nova fase só pode ser formada por átomos em movimentos aleatórios e com distâncias relativamente longas. Esta difusão é caracterizada pela longa distância que se faz necessária, pois a nova fase possui a composição química e/ou estrutura cristalina diferentes da matriz a partir da qual é formada. As transformações por deslocamento não requerem movimentos de longo alcance, nesta transformação os átomos são cooperativamente rearranjados em uma nova estrutura cristalina mais estável, onde a composição química da fase produto não é modificada pela razão de nenhuma migração atômica se fazer presente, sendo assim, conservativa (DUERIG, 1990; NISHIYAMA, 1978).

O termo "martensita" faz referência ao pesquisador alemão Adolf Karl Gottfried Martens, que foi o precursor no estudo e observação das transformações de fase em sólidos sem difusão e por movimentação cooperativa dos átomos (OTSUKA, WAYMAN, 1998). Com o avanço das pesquisas das transformações adifusionais, Bain demonstrou a existência de uma mudança de forma em ligas ferrosas, propondo, no caso dos aços, que ocorre uma deformação homogênea na transformação, em que o movimento coordenado dos átomos converte a malha de Bravais cúbica de face centrada (CFC) da austenita (A), também conhecida como fase mãe, em regiões em forma de agulhas ou placas com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) ou cúbica de corpo centrado (CCC) da martensita (M), em função do nível da saturação carbono, conhecida como fase produto. Em aços inoxidáveis ou com percentuais consideráveis de manganês e muito baixos de carbono, por exemplo, a fase mãe pode se transformar em uma fase produto com estrutura hexagonal compacta (HC). A fase martensítica é uma solução sólida substitucional e/ou intersticial em função do tipo de metal, liga ou composto (AHLERS, 2004; GUIMARÃES, 1981; PAULA, 2006). Os termos "martensita" e "austenita" foram originalmente destinados a se referir apenas a fases de aços. Contudo, em virtude da divergência e aceitação dos pesquisadores no que se diz respeito à

nomenclatura martensita, atualmente esta definição tornou-se generalizada referindo-se ao tipo de produto de transformação, e não o material específico (DUERIG, 1990). No entanto, em algumas ligas não ferrosas, onde a transformação martensítica se faz presente, nem sempre a fase mãe é denominada de austenita.

Alguns parâmetros termodinâmicos são estabelecidos para que ocorra a transformação martensítica. Para que esta inicie sua formação, é necessário que a temperatura atinja valores abaixo da temperatura de equilíbrio termodinâmico (T_0) entre as fases (atualmente presente e prevista metaestável), ou seja, é a temperatura de início da transformação martensítica (M_i). Onde esta progredirá com redução da temperatura até cessar quando houver o estabelecimento da temperatura de fim da transformação martensítica (M_f). Este processo de transformação do retículo cristalino é todo assistido por tensões cisalhantes, que são suficientes para deformar a estrutura abaixo do parâmetro de rede geradas pela instabilidade estrutural/termodinâmica da fase mãe, em função da temperatura inferior a T_0 . Em determinados sistemas, onde a energia de falha de empilhamento da fase mãe é reduzida, entre as temperaturas T_0 e M_i , quando da aplicação de um esforço mecânico externo a energia livre da fase mãe pode incrementar fazendo que ocorra a transformação martensítica até uma temperatura máximo limítrofe denominada M_d , que corresponde a máxima temperatura em que a martensita pode ser induzida por aplicação de tensão, sendo chamada de martensita induzida por tensão (MIT) (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

Os últimos estudos sobre as transformações martensíticas têm sido extensivos, não se limitando ao conceito que para as condições necessárias para se obter estruturas fruto desta transformação seja por abaixamento da temperatura ou por aplicação de tensão externa. Desta forma, mostrou-se a necessidade de uma classificação a respeito dos possíveis tipos de transformação que podem ocorrer, sendo dividida em não termoelásticas e termoelásticas (NASCIMENTO, 2008).

Em geral, nas transformações martensíticas de natureza não termoelástica, os cristais formados na fase produto, com uma velocidade extremamente alta de crescimento, atingem determinada dimensão até que se encontre uma barreira, não continuando a crescer depois de formados. Conforme a temperatura é reduzida, novos cristais se formam em virtude da austenita restante, ou seja, para cada temperatura ocorrerá uma determinada quantidade de núcleos que crescem rapidamente (aproximadamente 1/3 da velocidade de ondas elásticas em sólidos) para sua dimensão final. Esta transformação apresenta uma grande variação de volume em função da diferença de estrutura entre as fases mãe e produto martensítica, o que

leva a uma grande histerese, o que impossibilita a reversão cristalográfica local da fase produto na fase mãe sem ocorrência de difusão, resultando assim na não ocorrência de um efeito memória de forma (PAULA, 2006; OTSUKA, WAYMAN, 1998; OTUBO, 1996).

As transformações martensíticas termoelásticas estão presentes especialmente em ligas não ferrosas, mas em algumas ligas ferrosas especiais podem vir a apresentá-la, onde exibem uma variação de volume pouco significativa entre as estruturas da fase mãe e produto martensítica e soluções sólidas isenta ou praticamente isentas de intersticiais. Nestas transformações, o crescimento dos cristais martensíticos que foram nucleados apresenta a velocidade proporcional à taxa de resfriamento, quando a temperatura de início de transformação martensítica é atingida, ou seja, os núcleos tornam-se estáveis em M_i (temperatura de início da transformação martensítica) e com o decréscimo progressivo da temperatura tem-se o crescimento destes até o completo consumo da fase mãe pelo estabelecimento de M_f (temperatura final da transformação martensítica). As mudanças estruturais são muito pequenas, a interface entre as fases é coerente, o que facilita a reversibilidade da transformação, que pode ser observada pela baixa histerese do sistema quando comparada aos casos da transformação martensítica não termoelástica. Desta forma, esta transformação é fundamental para que ocorra o efeito memória de forma e a pseudoelasticidade (PAULA, 2006; OTSUKA, WAYMAN, 1998).

2.2 ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DAS TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

A cristalografia das transformações martensíticas é acompanhada de dois processos: pela distorção do parâmetro de rede de Bain (conforme citado anteriormente) e por deformações provocadas por cisalhamento. A deformação gerada no processo de nucleação e crescimento da fase produto pode ser reduzida através do processo de deslizamento de discordâncias ou por maclagem, assistidos por tensões cisalhantes. No cisalhamento, este provoca uma distorção dentro dos grãos ao longo do plano de hábito (ou invariante), que é a interface entre as fases mãe e produto martensítica, que define um plano de hábito específico, retratado por um plano em comum entre as duas estruturas, podendo ser observado na FIG. 2.1 (DUERIG, 1990; LAGOUDAS, 2008).

A maclagem presente no interior de cada cristal de martensita formado, pode ser observada com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão em virtude das deformações que esta provoca na estrutura cristalina, além de discordância e defeitos de empilhamento. As maclas presentes nas ligas que exibem o efeito memória de forma e pseudoelasticidade apresentam seus contornos de maclas móveis, pois a tensão crítica cisalhante necessária para sua movimentação pode se colocar em patamares inferiores ao daquela necessária para o deslizamento das discordâncias. Este movimento dos contornos de maclas define o processo de demaclagem, o qual resulta num deslocamento relativo de átomos, que eventualmente, podem gerar mudanças macroscópicas quando ocorre a retenção das ligações atômicas da fase-mãe, que também permite a reversibilidade da cristalografia original da austenita, quando aquecida assistida somente do cisalhamento (LAGOUDAS, 2008; OTSUKA, WAYMAN, 1998).

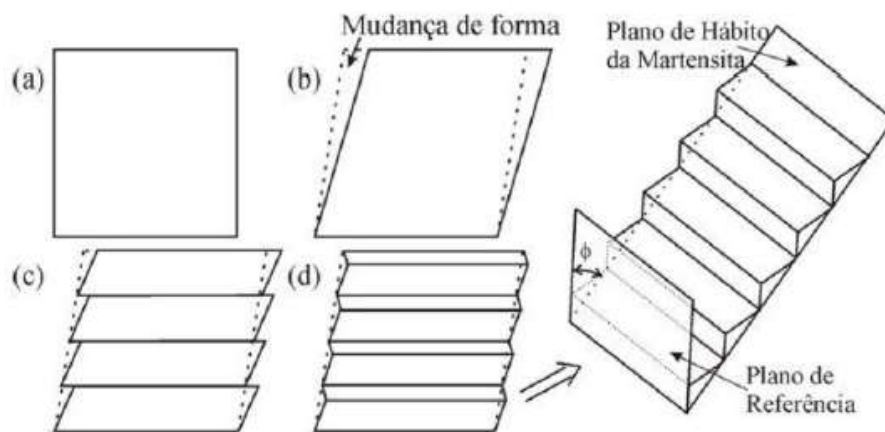


FIG. 2.1 - Deformação da estrutura cristalina a partir de (a) fase-mãe antecedente à transformação, em razão: (b) transformação, (c) transformação e deslizamento de discordâncias por tensões cisalhantes, ou (d) transformação e maclagem por tensões cisalhantes (Adaptado de FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

2.3.1 FORÇA MOTRIZ DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Para que ocorra a transformação martensítica da fase mãe para fase produto martensítica, a energia química da fase produto tem que ser menor que a da fase mãe, contudo, esta

transformação requer um excesso de energia química correlacionada a da energia não-química, que são as energias de interface das fases e a de variação volumétrica. Se esta diferença de energia presente nas fases não exceder à energia não química, consequentemente, a transformação não será iniciada. A condição citada requer que a liga seja esfriada em uma temperatura suficientemente baixa (temperatura de início da transformação para a fase martensítica M_i), sendo assim, abaixo da temperatura de equilíbrio T_0 (temperatura em que ocorre o equilíbrio termodinâmico das duas fases), para que se dê continuidade à transformação, conforme a FIG. 2.2 e como consequência, gera um alto nível de tensões cisalhantes resultantes quando for alcançada essa diferença entre as energias livres envolvidas das fases presentes diretamente relacionada à força motriz para iniciar a transformação.

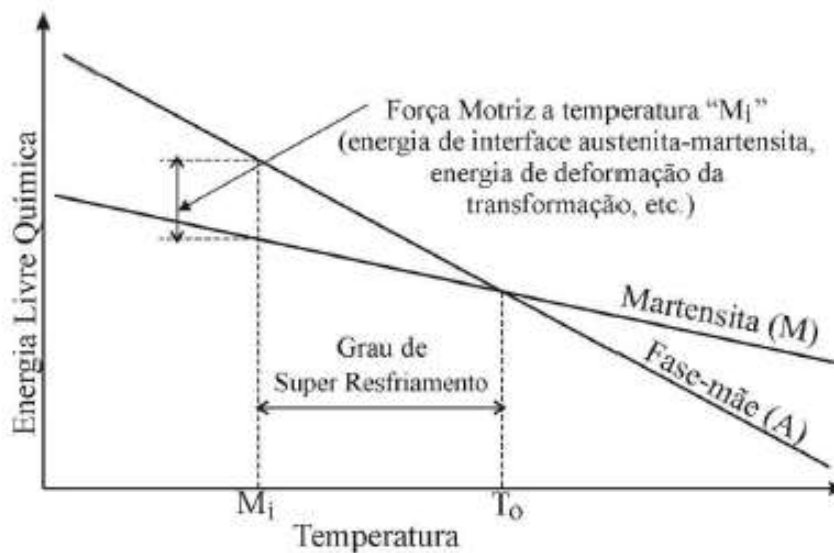


FIG. 2.2 – Dependência da temperatura com a energia livre química das fases mãe e produto, e a sua relação com a transformação martensítica (Adaptado de FUNAKUBO, 1987).

A variação total da energia livre de Gibbs devido à nucleação de um cristal martensítico, com formato lenticular, com o raio “ r ” e espessura média “ t ” ($r \gg t$), é:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2 \pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A+B) \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde:

$\pi r^2 t$ é o volume aproximado do cristal de martensita;

Δg_c é a variação da energia livre química por unidade de volume;

$2 \pi r^2$ é a área aproximada da superfície/interface;

σ é a energia de interface por unidade de área;

A é a energia de distorção elástica por unidade de volume;

B é a energia de deformação plástica dentro do cristal martensítico por unidade de volume.

O cristal martensítico (supostamente lenticular) na temperatura de início da transformação (M_i), pode exceder o valor crítico de seu raio “ r ”. Este raio excedendo dimensionalmente, promove a variação da energia livre química, onde o primeiro fator da equação 2.1 (negativo), em valor absoluto, é maior que a soma das energias livres não químicas do segundo e terceiro termos, fazendo assim, que o núcleo cresça e a transformação ocorra.

A diferença entre as temperaturas de equilíbrio entre as fases (T_0) e de início da transformação martensítica (M_i) é denominada de grau de super-resfriamento, que depende diretamente da energia interfacial (σ), e das energias de distorção elástica (A), e da deformação plástica (B). Em aços, em ligas ferrosas e algumas não ferrosas, a energia interfacial e a deformação plástica são consideradas, em virtude de desempenharem papel significativo, em função dos seus valores, na equação 2.1, o que ocasiona um grande super-resfriamento, para que a transformação martensítica se complete (diferença entre M_i e M_f), e um grande sobreaquecimento, para que a reversão se inicie (diferença entre M_i e A_i), neste último caso pode ser excedente a 200 °C, já em ligas apresentam efeito memória de forma, correspondem à faixa diminuta de 5 a 30 °C.

2.3.2 TEMPERATURAS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Para que se compreenda os aspectos termodinâmicos das transformações martensíticas, algumas temperaturas devem ser definidas, como:

M_i – temperatura de início da transformação martensítica;

M_f – temperatura final da transformação martensítica;

A_i – temperatura de início da transformação reversa;

A_f – temperatura de fim da transformação reversa, onde acima desta, a martensita é totalmente instável.

Estas temperaturas de transformação podem ser determinadas através da medida de algumas propriedades físicas ou calores de reação em função da temperatura, conforme a FIG. 2.3 que demonstra o comportamento das ligas de Fe-Ni (ferro-níquel) e Au-Cd (ouro-cádmio) quando resfriadas e posteriormente aquecidas (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

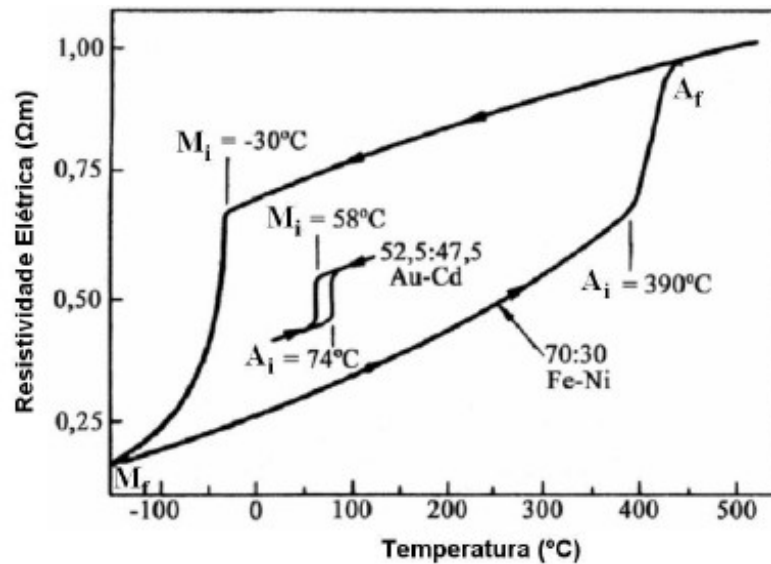


FIG. 2.3 – Comparação da histerese térmica em transformações martensíticas: não-termoelástica em uma liga de Fe-Ni e termoelástica em uma liga de Au-Cd (Adaptado de OTSUKA, WAYMAN, 1998).

A histerese térmica que ocorre na liga de Fe-Ni, conforme a FIG. 2.3, apresenta um grande intervalo nas temperaturas de transformação A_i e M_i , em paralelo com a histerese na liga Au-Cd, onde é muito menor. Ou seja, na liga de Fe-Ni a força motriz e a energia livre não-química necessárias para que a transformação ocorra são muito maiores se comparados com a liga de Au-Cd.

Como nas ligas de Fe-Ni a força motriz para a transformação é elevada, este fato faz com que a mobilidade da interface da fase mãe e fase produto não ocorra. Pois a martensita cresce de forma acelerada até um tamanho que limitado pelo encontro de barreiras estruturais (contorno de grão e entre fases ou inclusão), e a reversão ocorre através da renucleação da austenita por difusão, e o termo plástico da equação da energia do sistema está presente modificando a estrutura do material durante a transformação martensítica pela introdução defeitos. Este fato faz com o que não possa ocorrer a reversão cristalográfica, em termos de orientação original de cada grão da fase mãe, sendo assim, uma liga não-termoelástica.

Na liga Au-Cd a energia interfacial e da energia de deformação plástica são muito pequenas, podendo ser desprezíveis, podendo ser representada pela Equação 2.2 para a energia total, em um termo térmico e um termo elástico:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r t^2 A \quad (2.2)$$

A liga de Au-Cd exemplificada possui característica termoelástica, ou seja, possui o equilíbrio entre os efeitos térmico e elástico. A amostra ao ser resfriada abaixo da temperatura M_i , os cristais nucleados crescerão com este decréscimo de temperatura. No entanto, ao atingir uma determinada dimensão, quando a soma do decréscimo na energia livre termoquímica e o aumento na energia livre elástica não química se aproximam de um valor mínimo, o crescimento é cessado. Em contrapartida, se a liga estiver em equilíbrio térmico e for aquecida ou resfriada, ou até mesmo uma força externa atuando, esta liga não se encontrará mais em equilíbrio térmico e seus cristais crescerão ou reduzirão de dimensão (OTSUKA, WAYMAN, 1998; PAULA, 2006).

2.4 PSEUDOELASTICIDADE E EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

As ligas que apresentam transformação martensítica termoelástica exibem memória de forma através de dois fenômenos: a superelasticidade e o efeito memória de forma, que podem ser visualizados na FIG. 2.4.

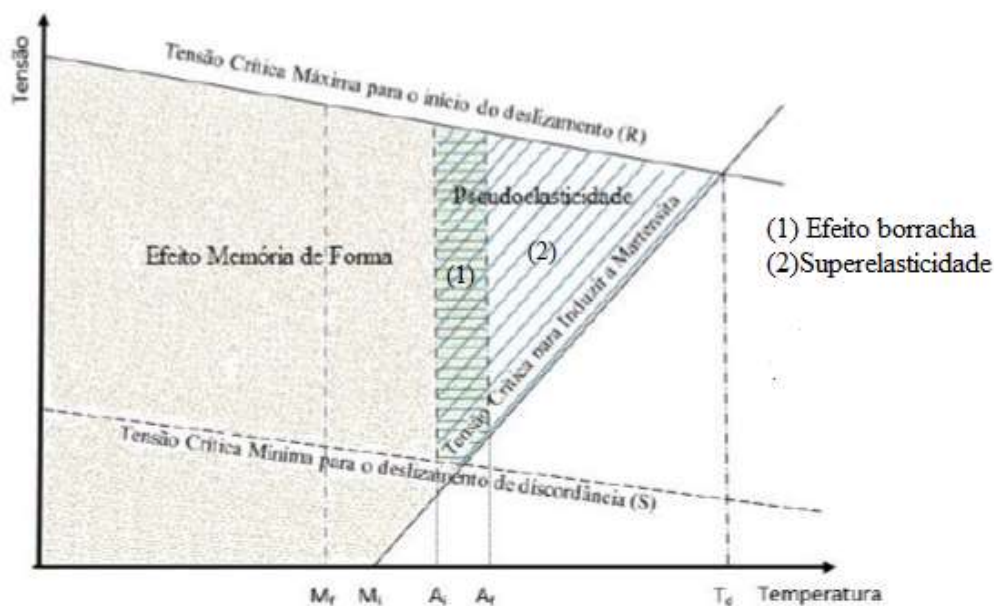


FIG. 2.4 – Diagrama esquemático representando a região de efeito de memória de forma e pseudoelasticidade em coordenadas de temperatura-tensão (Adaptado de OTSUKA, WAYMAN, 1998).

A pseudoelasticidade é expressa de forma generalizada para abranger a superelasticidade (SE) e o comportamento elástico que se assemelha ao da “borracha”, estando presente no campo acima da temperatura que se dá o início da transformação para a fase mãe (A_i).

A superelasticidade (SE) está presente na fase mãe e é observada quando o material é deformado em condições isotérmicas, na temperatura próxima e acima de A_f , convertendo-se para martensita induzida por tensão. Ao remover a tensão aplicada, a liga retorna a sua orientação cristalográfica ponto a ponto do volume da estrutura da fase que foi originada, de maneira macro e microestrutural. O diagrama tensão *versus* deformação é caracterizado por anel fechado, ou seja, a reversão é completa quando a tensão é reduzida a zero. A tensão necessária aplicada para que a transformação seja induzida deverá ser inferior para que se inicie a deformação por deslizamento de discordâncias, indicada por T_d (temperatura de deformação) no gráfico da FIG 2.4, o que provocaria o encruamento da estrutura da fase mãe (OTSUKA, WAYMAN, 1998; OTUBO *et al.*,1997).

O efeito como borracha ocorre nos intervalos das temperaturas no campo austenítico A_i e A_f , onde o efeito memória de forma e superelasticidade são concomitantes devido a coexistência inicial de fase mãe e produto, porém a reversão cristalográfica não ocorre totalmente com a remoção da carga imposta, caso esteja em condições isotérmica, esta reversão só ocorrerá totalmente caso a liga seja aquecida acima de A_f . A curva tensão *versus* deformação desta transformação é caracterizada também por um anel fechado ao remover a

tensão aplicada, porém sua reversão total é observada somente após o aquecimento, conforme foi citado anteriormente (OTSUKA, REN, 2005; OTSUKA, WAYMAN, 1998).

O efeito memória de forma (EMF) é descrito pela memorização de uma forma pré-determinada de uma liga, que posteriormente será deformada no campo de estabilidade da fase martensítica, que só poderá retornar à sua forma originalmente memorizada quando for aquecida até o campo de estabilidade da fase mãe. Neste caso a liga previamente deve ter sido resfriada a uma temperatura inferior ao do fim da transformação martensítica (M_f), e assim poderá posteriormente ser deformada no campo de estabilidade da fase produto martensítica em qualquer temperatura abaixo de A_i . Se esta deformação for promovida através do fenômeno de demaclagem sua deformação aparentemente permanente será retida após a remoção da tensão aplicada e só será recuperada após o reaquecimento acima de A_f , mas a deformação associada ao deslizamento de discordâncias será mantida em qualquer condição. Ou seja, essa demaclagem da estrutura martensítica permitirá que ocorra a reversão cristalográfica, readquirindo sua forma original macro e microestruturalmente, quando a liga for aquecida à uma temperatura acima da que proporcionará a completa reversão da fase mãe (A_f) (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Na FIG 2.4 pode-se observar os campos de atuação térmica da pseudoelasticidade e do efeito memória de forma, como também a representação dos requisitos de tensão crítica para o deslizamento de discordâncias, linhas S e R. Estas linhas representam a possibilidade do material apresentar efeito memória de forma em função da ocorrência ou não da demaclagem, em função dos valores da tensão crítica para demaclagem ser menor que os valores máximo (linha R) ou ser maior que os valores mínimos (linha S) estabelecidos no material para a tensão crítica necessária para o deslizamento de discordância. Ao passo que a linha com inclinação positiva indica a tensão crítica para induzir a transformação martensítica, que deve ser inferior a tensão cisalhante crítica necessária para o deslizamento de discordâncias (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

Existe um outro método para que seja representado o efeito memória de forma e superelasticidade, através de exemplos de curvas tensão *versus* deformação, em função da temperatura de deformação (T_{def}) para uma liga de NiTi apresentados na FIG 2.5 (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

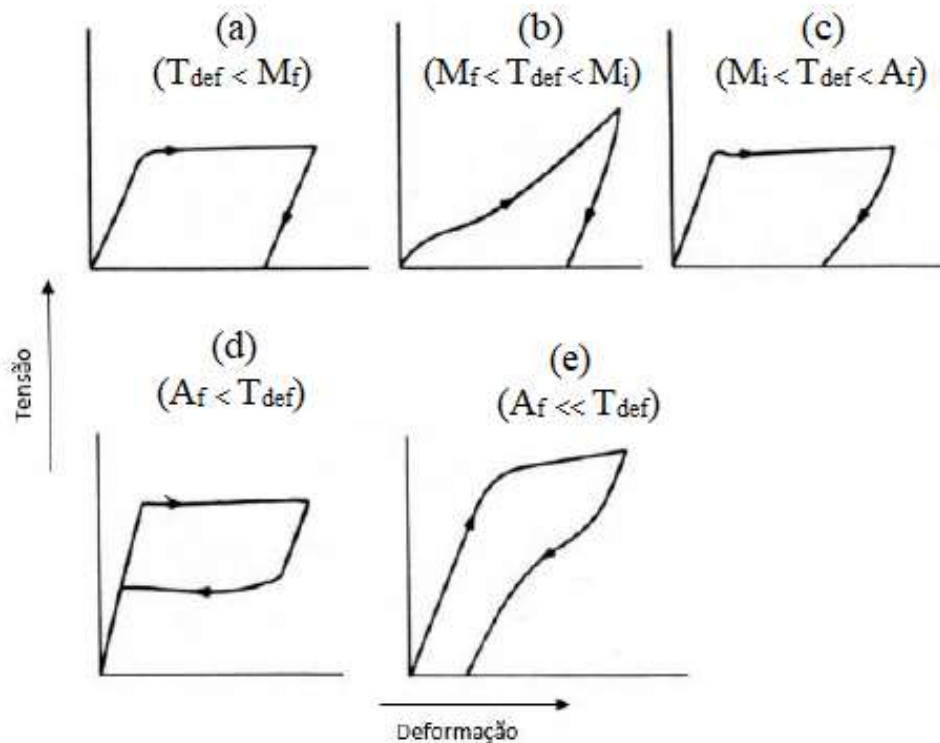


FIG. 2.5 – Cinco exemplos de curvas tensão-deformação para uma liga de NiTi em função da temperatura de deformação – T_{def} (Adaptado de FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

No gráfico (a) da FIG 2.5, onde $(T_{def} < M_f)$ a liga se encontra totalmente martensítica. Pode-se observar no início o acréscimo linear da deformação pelo acréscimo da tensão, onde deformação elástica da martensita está associada. De maneira subsequente, observa-se o patamar de isotensão onde a martensita foi demaçada, ou seja, a reorientação de suas variantes sem incremento da tensão (conhecida por demaragem dominó) que resulta numa deformação macro e microestrutural sem movimentação de discordâncias. Ao remover a carga nota-se um decréscimo linear da deformação, ocorrendo o retorno elástico da martensita reorientada com uma retenção de deformação. O efeito memória de forma será caracterizado quando essa retenção de deformação for removida, aquecendo-se a liga acima de A_f (FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

No gráfico (b) da FIG 2.5, onde $M_f < T_{def} < M_i$, observa-se uma mudança na curva, em virtude de a temperatura ser mais alta e a exigência de tensão para que a martensita se demacle seja menor, bem como a exigência de tensão para iniciar o deslizamento de discordâncias. A liga de NiTi é propícia a dispor, após uma demaragem reduzida, a qual é assistida pelo incremento da tensão, o início de deslizamento de discordâncias. O retorno elástico ocorreu após a remoção da tensão aplicada, porém a martensita não mais é somente

demaçada, também é uma martensita demaçada e encruada (FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

No gráfico (c) da FIG 2.5, em que $M_i < T_{def} < A_f$, pode-se observar os dois efeitos, T_{def} se encontra na faixa de temperatura onde pode-se ter a mistura de fases nesta faixa de temperatura quando uma estrutura martensítica é aquecida acima de A_i e ter somente uma fase quando se encontra entre M_i e A_i após o aquecimento do material. A fase produto irá se demaçar e/ou encruar e a fase mãe, caso esta exista, se transformará através da tensão aplicada, resultante em martensita. Com a remoção da tensão aplicada, uma parte deste retorno será elástico da martensita demaçada e a outra parte será a reversão da martensita, induzida por deformação, que não reverterá em austenita se a temperatura for mantida. Para que ocorra completa recuperação, é necessário aquecer acima da temperatura de fim transformação de reversão para o campo da fase mãe (A_f) (FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

No gráfico (d) da FIG 2.5, onde $A_f < T_{def}$, em uma temperatura propícia para a estabilidade da fase mãe, no entanto em condições que as tensões que são necessárias para induzir a transformação martensítica sejam menores que as tensões necessárias para movimentar quaisquer discordâncias. A fase mãe inicialmente sofrerá uma deformação elástica e em seguida, transcorrerá um patamar de isotensão, estando associado a conversão da fase mãe em martensita maçada, em seguida, ocorrerá o processo de demaçagem dominado da martensita transformada. Se o ensaio for descontinuado no final desse patamar, inicialmente um decréscimo linear da deformação será observado, sendo este um retorno elástico da martensita que foi demaçada. De forma subsequente, observa-se um segundo patamar de isotensão paralelo ao primeiro, porém em uma tensão inferior, onde ocorre a transformação reversa da martensita demaçada resultando na fase mãe que lhe foi originada. Quando a fase mãe se reverte em completo, terá retorno elástico da mesma, com 0% de deformação. O material vai ter completa recuperação da sua forma e reversão cristalográfica, o que define superelasticidade (FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

No último gráfico da FIG 2.5 (e), $A_f \ll T_{def}$, elucida-se a deformação que ocorre em uma temperatura muito maior que A_f , em que as tensões necessárias para induzir transformação da fase mãe em fase produto sejam excedentes as tensões necessárias para movimentação de discordâncias, acarretando no encruamento da austenita. Originalmente a fase mãe se deformará elasticamente, em seguida, ocorrerá a deformação por deslizamento de discordâncias, porém em função da orientação dos grãos da austenita prévia, o valor de T_{def} e

a maneira em que foi deformada, pode ocorrer alguma transformação martensítica, em que a orientação desfavoreça a movimentação de discordâncias (FUNAKUBO, 1987; PAULA, 2006).

2.4.1 LIGAS A BASE DE NiTi COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas do sistema Ni-Ti com composição próxima a equiatômica, ou seja, a base do intermetálico de NiTi, apresentam o efeito memória de forma e superelasticidade, estes são associados à transformação martensítica termoelástica que se faz presente nestas ligas. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Ti apresentado na FIG 2.6, pode-se observar o intervalo restrito e central de composição o intermetálico NiTi que define a matriz metálica destas ligas. Na Tabela 2.1 estão listados os pontos de maior interesse da liga de NiTi com base no diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti.

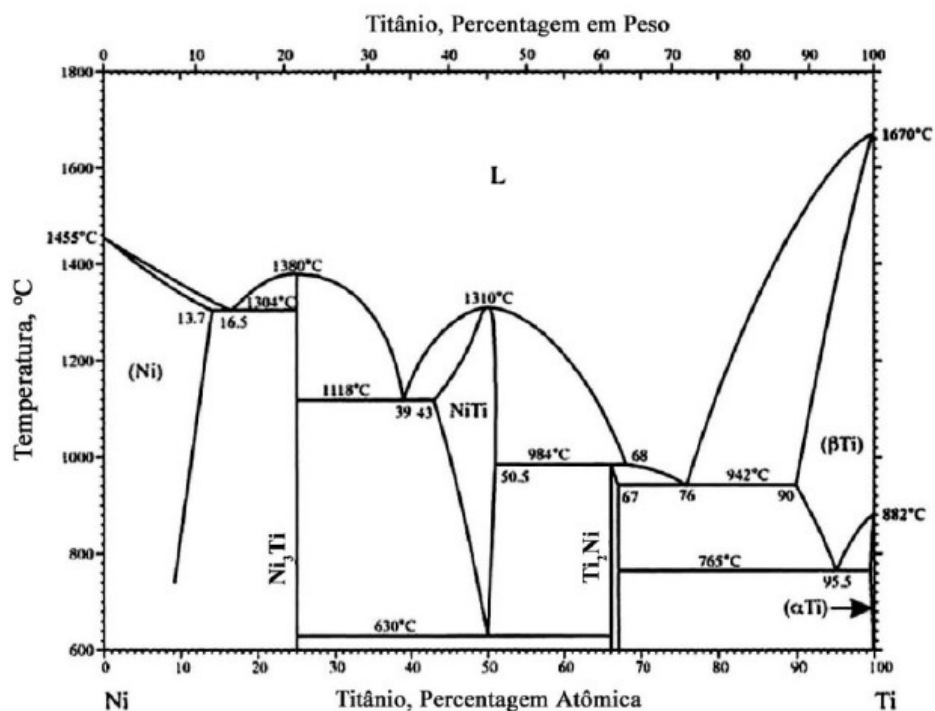


FIG. 2.6 – Diagrama de fases no equilíbrio do sistema Ni-Ti destacando-se o campo de interesse das ligas (ASM INTERNATIONAL, 2000).

TAB. 2.1 - Pontos especiais no diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti (Adaptado de ASM INTERNATIONAL, 2000).

Reação	Composição (%at.Ti)			Temperatura (°C)	Tipo de Reação
	Mínimo	Ponto Triplo	Máximo		
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	67,0	76,0	90,0	942	Eutético
$L + \text{NiTi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$	50,5	66,7	68,0	984	Peritético
$L \leftrightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$	25,0	39,0	43,0	1118	Eutético
$L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Ni})$	13,7	16,5	25,0	1304	Eutético
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	67,0	95,5	99,8	765	Eutetoíde
$\text{NiTi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{Ti}$	25,0	50,5	66,7	630	Eutetoíde
$L \leftrightarrow \text{NiTi}$	50,0			1310	Congruente
$L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}$	25,0			1380	Congruente
$L \leftrightarrow \text{Ni}$	00,0			1455	Fusão
$L \leftrightarrow \beta\text{Ti}$	100,0			1670	Fusão
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}$	100,0			882	Alotrópica

No processo da transformação martensítica das ligas de NiTi pode ocorrer a formação de precipitados em função da composição química, condição de solidificação, processamentos termomecânicos e tratamentos térmicos finais. Os precipitados das ligas ricas em Ni são Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti_1 , sendo os dois primeiros metaestáveis, e nas ligas ricas em Ti o precipitado é o Ti_2Ni (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

As ligas ricas em Ni se decompõem sob resfriamento lento quando aquecidas a altas temperaturas ou mediante ao envelhecimento em temperaturas abaixo de 973 K (699,85 °C), este último após solubilização a partir de temperaturas elevadas (OTSUKA, WAYMAN, 1998). Tendo como exemplo uma liga com 52%at. Ni, com temperatura M_i abaixo da temperatura ambiente, esta decompõe-se conforme observado na curva TTT (Temperatura-Tempo-Transformação) da FIG 2.7.

A curva TTT apresentada na FIG. 2.7 deve-se a condição de partida da fase mãe após a efetivação do tempo de encharque no tratamento térmico de solubilização na temperatura de 1000 °C com resfriamento rápido até a temperatura ambiente, para que com isso fossem conduzidos tratamentos térmicos de envelhecimento em diversas temperaturas e tempos de encharque. Observa-se três intervalos de temperatura e para cada intervalo a decomposição dá-se de maneira exclusiva, constatando a evolução da precipitação desde os precipitados metaestáveis até a forma estável – Ni_3Ti , que podem ser observados na FIG 2.8 (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

- Envelhecimento em temperaturas abaixo de 680 °C:



- Envelhecimento em temperaturas entre 680 e 750 °C:

$\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_1$;

- Envelhecimento a temperaturas entre 750 e 800 °C:

$\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$.

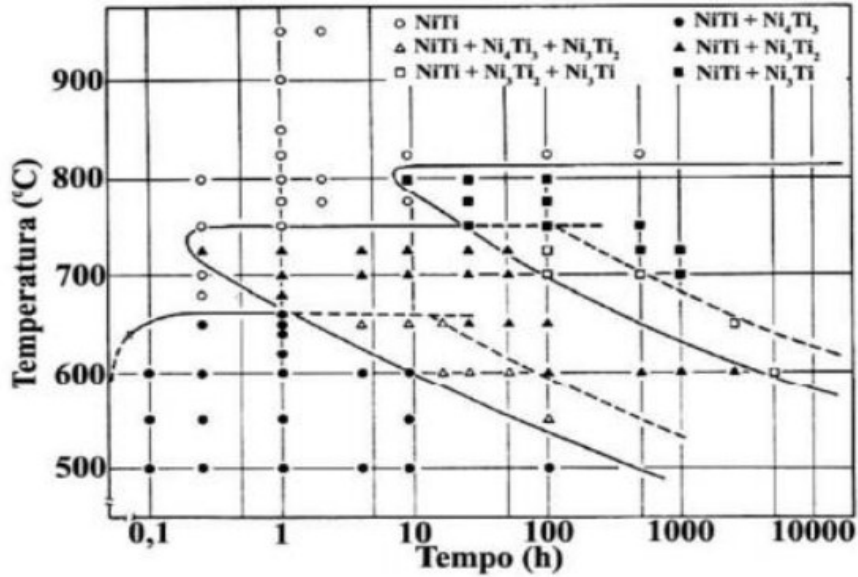


FIG. 2.7 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para uma liga de Ti-52%at. Ni (Adaptado de NISHIDA, WAYMAN, HONMA, 1986).

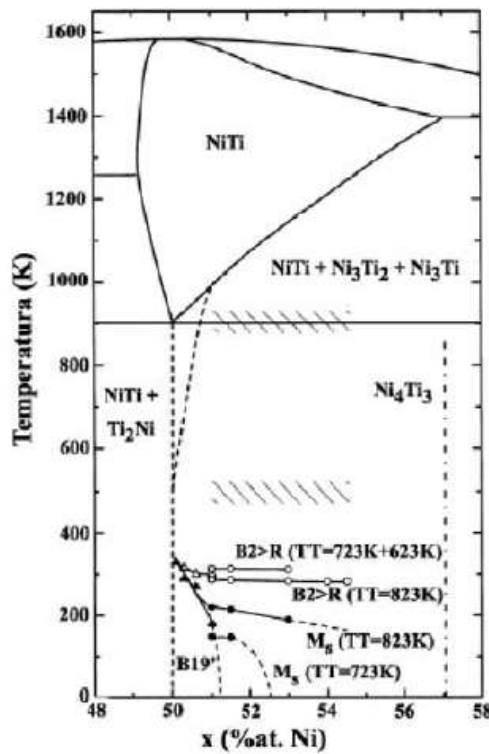


FIG. 2.8 – Diagrama parcial de equilíbrio destacando fases estáveis e metaestáveis associadas a liga baseada no intermetálico NiTi (SOMSEN *et al*, 1999).

Nas ligas de NiTi ricas em Ni, os precipitados que são metaestáveis apresentam as seguintes estruturas:

- (Ni₄Ti₃) estrutura romboédrica;
- (Ni₃Ti₂) monoclinica a baixas temperaturas, ortorrômbica a temperaturas intermediárias e estrutura tetragonal a altas temperaturas.

Já os precipitados estáveis (Ni₃Ti e Ti₂Ni), apresentam estruturas tetragonal e cúbica, respectivamente (OTSUKA, REN, 2005; PAULA, 2006)

A inclusão Ti₄ Ni₂O, formada na fusão da liga pela contaminação por oxigênio, tem uma estrutura com grande similaridade à fase Ti₂Ni, sendo concebida erroneamente em diversas publicações científicas quando retratam ligas de NiTi equiatômica e ricas em Ni. No entanto, o mesmo equívoco não se evidenciou em trabalhos feitos por vários autores da presença de Ti₂Ni em ligas de Ni-Ti ricas em Ti. O precipitado Ti₂Ni, que também procede das ligas NiTi ricas em Ti, tem estrutura cúbica segundo sua ficha no JCPDS-72-0442 (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*”) e forma-se na maioria dos casos próximos dos limites de grão de B2. Os óxidos Ti₄Ni₂O e TiO₂, este último fruto da oxidação no estado sólido, formam-se com facilidade e não apresentam dificuldade em serem identificados nas ligas de NiTi, porém a sua formação nessas ligas não se verifica ao se tomar cuidado quanto à presença de oxigênio na atmosfera nas etapas de elaboração da liga e processamento termomecânico, respectivamente. (OTSUKA, REN, 2005; PAULA, 2006; TEIXEIRA, 2013).

O titânio quando é fundido possui grande afinidade com o carbono, produzindo inclusões de carbetos de titânio (TiC) formando uma solução sólida de baixa solubilidade com a fase de NiTi, dificultando o aniquilamento da contaminação da liga por este elemento, tornando-se usual que as ligas NiTi contenham na faixa de 0,2 a 0,6 %at C, o que justifica a utilização de cadinho de cobre refrigerado a água e não os de grafite. As características mecânicas das ligas de NiTi podem ser degradadas em consequência da presença do carbono, especialmente quando estão sujeitas a repetidos ciclos de tração. O limite de escoamento não é afetado pela presença do TiC, porém o prolongamento até a ruptura tende a expandir quando o percentual do carbono compreende entre 0,2 e 0,5%at. Estes resultados experimentais não corroboram que a presença do carbono nos percentuais referidos contribua para a degradação das propriedades mecânicas da liga de NiTi (FUNAKUBO, 1997; OTSUKA, WAYMAN, 1998).

O titânio fundido também é muito reativo ao oxigênio, fazendo com que as ligas de NiTi sejam fundidas em alto vácuo ou em atmosfera de gás inerte. Os processos de fundição com

câmara de fusão a vácuo de 10 Pa, pode ocasionar na contaminação da liga, fazendo necessária a utilização de vácuo em valor superior a 10^{-2} Pa, é característico que as ligas NiTi contenham 600 a 800 ppm de oxigênio. Se o vácuo estiver em valor muito alto, ocasionará na evaporação dos componentes da liga, dificultando o acerto da composição química desejada. O limite de solubilidade do oxigênio nas ligas NiTi é de 0,045%at O, ou seja, muito pequeno. Após os processos de fusão e esfriamento, essas ligas contêm oxigênio que normalmente é excedente a este limite de solubilidade, formando assim o eutético de uma solução sólida (NiTi) e um óxido (Ti_4Ni_2O). A maior parte do oxigênio composto nessas ligas se na forma de Ti_4Ni_2O , consome mais o Ti do que o Ni na fase B2 (NiTi), o que permite averiguar que a presença de oxigênio nas ligas NiTi acarretando que seja extraído o Ti em grandes da matriz para formar óxidos, resultando no aumento da concentração de Ni e decrescendo a temperatura M_i . A contaminação por oxigênio também causa degradação das características mecânicas, fragilizando as ligas de NiTi (FUNAKUBO, 1987; OTSUKA, WAYMAN, 1998; WANG *et al*, 2002; WU, 2002).

2.4.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA LIGA NiTi E TRANSFORMAÇÃO DE FASES

A transformação de fases dessa liga, sob determinadas condições, pode ocorrer em uma etapa $B2 \rightarrow B19'$ onde a fase austenítica B2, com estrutura cúbica do tipo cloreto de cério (CsCl), para a fase martensítica com a estrutura monoclinica B19', ou em múltiplas etapas $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, onde faz-se presente a fase martensítica R, que é trigonal com distorção romboédrica no ângulo α (OTSUKA, REN, 2005). Na FIG 2.9 está apresentado o diagrama esquemático com possíveis sequências de transformação de fases em função de uma ciclagem térmica.

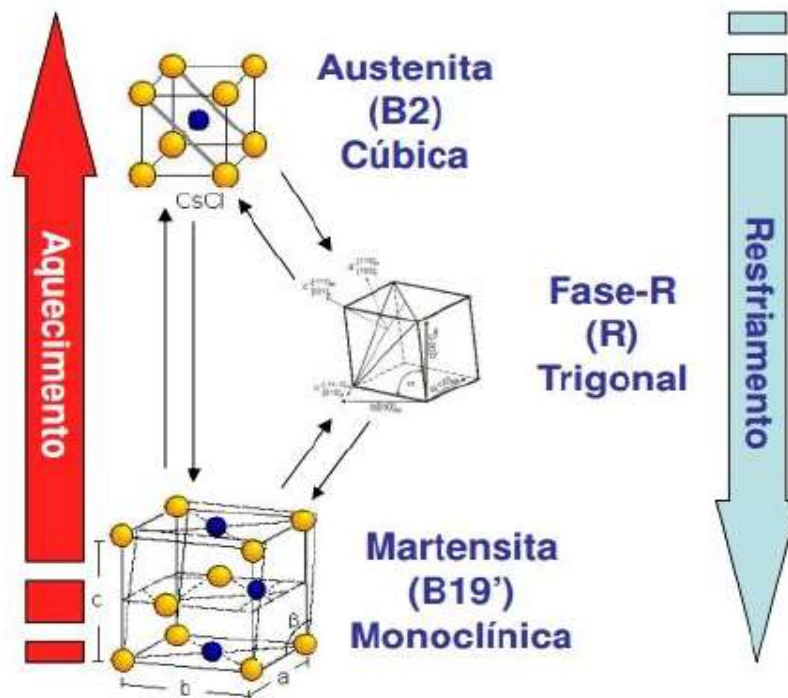


FIG. 2.9 – Diagrama esquemático relacionado as seqüências de transformação de fases em função da ciclagem térmica em ligas de NiTi (Adaptado de OSTUKA, REN, 2005).

Nas ligas de NiTi ricas em Ni, a austenita (B2) encontra-se estável à temperatura ambiente e assim apresentam condições para apresentar superelasticidade nesta temperatura e acima desta. No caso das ligas NiTi cuja composição química seja rica em Ti a martensita apresenta-se estável a temperatura ambiente que por consequência desloca o campo de estabilidade da austenita para temperaturas superiores, fazendo com estas sejam capazes de apresentar efeito memória de forma a temperatura ambiente. Por fim, nas ligas de NiTi equiatômica, os campos de estabilidade das fases austenítica e martensítica irão depender para além da composição também da condição estrutural da liga, proveniente do processamento termomecânico, em termos da presença, natureza, fração e dimensão dos precipitados (FUNAKUBO, 1987; OSTUKA, WAYMAN, 1998; OTSUKA, REN, 2005).

Dessa forma, torna-se claro que o percentual de Ni nas ligas binárias a base do intermetálico NiTi e o histórico de processamento termomecânico podem ocasionar no desvio da temperatura de fim da transformação numa faixa entre -100 e +100 °C (FUNAKUBO, 1987; OSTUKA, WAYMAN, 1998; OTSUKA, REN, 2005).

Resumidamente alguns fatores podem modificar a temperatura de estabilidade das fases da transformação martensítica termoelástica, a título de exemplo, o percentual atômico de Ni no composto NiTi, que pode estar em diferentes níveis de supersaturação quando solubilizada

e/ou envelhecido, a adição de elementos de liga e a presença de impurezas como o C e O na forma de inclusões, além dos tratamentos térmicos e termomecânicos.

A identificação das fases presentes em um material cristalino pode ser realizada através da análise de Difração de Raios X, sendo de extrema valia no estudo das fases presentes a uma dada temperatura ou até mesmo da transformação de fases quando associado a ciclo térmico e/ou mecânico (PAULA,2006).

2.5 FABRICAÇÃO DA LIGA

O processo de elaboração (fusão e solidificação) e processamento das ligas de NiTi requer cuidados a fim de alcançar a máxima eficiência do efeito de memória de forma e superelasticidade. A composição química, os tratamentos térmicos ou termomecânicos devem ser rigorosamente controlados, pois pequenas modificações nestes fatores influenciam diretamente nas características funcionais da liga. Pode-se exemplificar as variações composicionais em termos de Ni e Ti, na faixa de 1%at., que alteram significativamente as temperaturas A_f e M_i . No fluxograma da FIG 2.10 é demonstrado o processo de fabricação da liga NiTi na forma de materiais massivo – chapas e barras/arames, por exemplo. A liga é comercialmente conhecida como Nitinol, dispondo a densidade na ordem de $6,45 \text{ g/cm}^3$, com a temperatura de fusão de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e excelente resistência à corrosão, além de boas características de deformação a quente, mas com limitações quando deformada a frio, em razão do rápido encruamento (OTSUKA, WAYMAN, 1998).



FIG. 2.10 – Fluxograma do processo de fabricação das ligas de NiTi (Adaptado de OTSUKA, WAYMAN, 1998).

O lingote bruto de fusão de NiTi não possui muita ductilidade, não apresentando os efeitos memória de forma e superelasticidade significativamente. Sendo uma imposição que estes lingotes sejam inicialmente submetidos ao trabalho a quente, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e funcionais, através da homogeneização composicional/microestrutural e textura resultante. Por outro lado, por ser mais difícil o processo de deformação a frio da liga NiTi, comparando-se com o processo de deformação a quente, torna-se interessante que no decorrer da deformação a quente que as dimensões desejadas sejam próximas da dimensão final. (MIRZADEH, PARSA, 2014).

No processo de deformação a frio é de grande importância que para um dado percentual de redução seja atingido, em função do processo de deformação da liga, existam etapas intermediárias de tratamento térmico de recozimento/solubilização, até que se alcance a dimensão final objetivada. O processo de deformação depende fortemente da composição da liga, principalmente quando o percentual atômico de Ni exceder a faixa de 51%. Do mesmo modo a dureza presente nas fases, aumenta com o aumento do teor de Ni (OTSUKA, WAYMAN, 1998; PAULA, 2006).

As últimas etapas de fabricação das ligas de NiTi é o de conformação da peça desejada e o tratamento de memorização da forma. Dentre os possíveis tratamentos para esta liga, o tratamento de temperatura intermédia (“*medium temperature treatment*”) é usualmente o mais empregado. O processo se dá pela fixação da amostra em um gabarito, pois caso esta possua SE apresenta “efeito mola” à temperatura ambiente, caso a liga da amostra possua EMF e não seja restringida a forma ao longo do tratamento, é possível que ocorra a parcial recuperação da forma original. A temperatura é definida considerando as características finais desejadas (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

Tendo em visto que o objetivo da presente dissertação se concentra no processamento termomecânico a quente de uma liga de NiTi rica em Ni, deste ponto em diante são apresentados aspectos e relatos da literatura com este enfoque a partir da fusão/elaborada da liga.

2.5.1 ELABORAÇÃO DE LIGAS DE NiTi

A produção de chapas, arames e fios de NiTi normalmente inicia-se pela elaboração das ligas através de processos de fusão. Os quais são de suma importância, pois irão permitir definir o controle composicional a nível de Ni e de Ti, como também das impurezas presentes seja em solução sólida ou na forma de inclusões (óxidos e carbetos).

A literatura normalmente reporta a utilização de forma de fusão por indução a vácuo ou fornos a arco elétrico como principais recursos para elaboração destas ligas.

O processo VIM é um dos processos utilizados na produção das ligas de NiTi, que faz uso da técnica de fusão por indução a vácuo em cadinhos de grafite, visando a homogeneidade química da liga no estado líquido, que pode ser obtida através do controle apropriado da energia. O cadinho de grafite é mais preceituado em virtude da ausência do oxigênio, pois este elemento reage com o titânio, porém ocorre a absorção do carbono, que influencia significativamente nas características microestruturais e no comportamento da liga. No processamento da liga num cadinho de grafite (FRENZEL *et al.*, 2004), verificou-se também que, no caso fossem utilizadas pastilhas de Ni e barras / discos de Ti, era fundamental a disposição apropriada do material no cadinho e não obstante que a superfície interna do cadinho fosse coberta com discos de Ti, o percentual de carbono na liga produzida era menor comparando-se com o arranjo aleatório de carga. Este fenômeno é originado pela formação de uma camada de TiC, que atua diretamente como uma barreira de difusão. Investigou-se também que o percentual de carbono depende fortemente da temperatura e do tempo de permanência da massa fundida no cadinho, havendo assim, a necessidade de uma análise minuciosa desses efeitos, constando-se que com o aumento da permanência do processo de fusão da liga no cadinho, esta se torna enriquecida em carbono (ZHANG *et al.*, 2006).

Em virtude ao alto custo do equipamento VIM e a reação entre o cadinho de grafite utilizado na fundição com a liga, e conseqüentemente, formado o TiC, que deteriora extensivamente as propriedades esperadas dessas ligas, o novo método VAR tornou-se necessário ser utilizado. No processo VAR, a fusão é ocasionada através da descarga entre um eletrodo de tungstênio (W) e a liga inicial que é colocada em um cadinho de cobre refrigerado a água, onde a utilização de cobre reduz significativamente a formação de TiC. O processo VAR é ausente de forças eletromagnéticas que fazem com que o material fundido não se misture, e também isto ocorre em função do baixo coeficiente de difusão do Ti em Ni (mesmo

em sua temperatura de fusão), porém a alta segregação de Ni também ocorrer no processo de fundição. Algumas fases intermetálicas como Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni ou $TiNi_3$ podem se formar, havendo a necessidade refundição e de longos tratamentos de homogeneização. Frenzel *et al.* (2004) mostrou que o refundir a liga em quatro vezes foi o necessário para alcançar a melhor homogeneidade e a redução de oxigênio para o mínimo durante a fusão de ligas com memória de forma de NiTi. O tempo necessário para a homogeneização diminui pela adoção processo de deformação a quente das ligas na faixa de 850 a 1000 °C, e caso este não seja realizado pelo menos 12 h de tratamento térmico de recozimento na faixa de 1000 °C é necessário sem que a liga seja deformada a quente. A necessidade de despende de muitas horas no recozimento pode ser considerada como uma importante desvantagem do método VAR, dessa maneira, encontrar o tempo mínimo de recozimento conjugado a deformação a quente para obter a melhor homogeneidade da liga de memória de forma NiTi produzida por VAR, é uma questão desafiadora (FOROOZMEHR *et al.*, 2011; FRENZEL, 2010; NARENDRANATH, 2010; RAMAIAH, 2005; SHAHMIR, 2011).

2.5.2 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO – DEFORMAÇÃO A QUENTE

Os processos termomecânicos podem acarretar em reações no estado sólido da liga, influenciando diretamente nas propriedades mecânicas e funcionais, e por consequência, na sua aplicabilidade. Fatores como a mudança local na composição química, transformação estrutural de fases, recuperação dinâmica (DRV) e recristalização dinâmica (DRX) reduzindo os defeitos, são de extrema importância para que se possa alcançar uma microestrutura adequada. As temperaturas da transformação são sensíveis à composição química da liga, em virtude à suscetibilidade de contaminação e formação de óxidos (Ti_4Ni_2O) quando a atmosfera no processo de fundição está presente o oxigênio e de carbeto de titânio (TiC), quando a liga é fundida em cadinhos de grafite, não obstante, o rígido controle de pureza da composição química do Ni e Ti a serem fundidos (JIANG *et al.* 2012; MIRZADEH, PARSA, 2014; OTSUKA, REN, 2005).

A modificação da microestrutura da liga é relacionada à resistência a deformação do material, onde essa microestrutura sofre alterações no tamanho do grão austenítico, que são refinados e também podem sofrer reorientação, induzir efeitos de anisotropia e na substituição

de uma textura austenítica bruta de fusão por uma textura de deformação à quente. A alteração da microestrutura é recomendada em função da baixa ductilidade do lingote, através do processo de deformação a quente, para que se possa obter as propriedades do EMF e a SE. Uma maneira de se obter informações sobre os processos que ocorrem durante a deformação a quente se dá por meio das curvas de tensão verdadeira (σ) *versus* deformação verdadeira (ϵ), que são usualmente obtidas através dos ensaios de torção e compressão a quente (HORNBOGEN, 1999; JIANG *et al* 2012; LAGOUDAS, 2008; MIRZADEH, PARSA, 2014; NOVIKOV, 1994; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al*, 2002).

As curvas de tensão verdadeira *versus* a de deformação verdadeira podem ser analisadas através da divisão de três estágios: durante as fases iniciais da deformação a quente, onde ocorre o endurecimento por deformação, em consequência do aumento da densidade de discordâncias; através dos mecanismos de restauração e amolecimento, por efeito da redução da densidade de discordâncias presentes no decorrer da deformação a quente, em virtude dos processos de recuperação e recristalização. Estes processos de restauração são conhecidos como recuperação dinâmica e recristalização dinâmica, e são distinguidos da restauração estática, que se dão através do aquecimento após processamento mecânico associado a deformação a frio ou ao fim do resfriamento da deformação a quente (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012; NOVIKOV, 1994). Para que ocorra o processo de recuperação ou a recristalização dinâmica e/ou estática, no decorrer do processo de deformação a quente, determinados fatores como a energia de falha de empilhamento (EFE) da fase associada a matriz deformada, temperatura de deformação, quantidade e taxa de deformação. A alta EFE quando associada a pequenos ou a médios percentuais de deformação, normalmente resultam em recuperação dinâmica no momento da deformação e recuperação estática ao ser cessada a deformação a quente com manutenção da alta temperatura. Em contrapartida, a baixa EFE quando associada a baixos a médios percentuais de deformação ou a alta EFE vinculada a percentuais de deformação altos, geralmente resultam na recuperação dinâmica e recristalização estática. A baixa EFE quando atrelada a percentuais de deformação altos, resulta em recristalização dinâmica e estática (SICILIANO JR, FULVIO ; PADILHA, 1995).

Mirzadeh e Parsa (2014) ao estudarem uma liga de NiTi (50,5%at.Ni), quanto seu comportamento mecânico via compressão a quente, através de gráficos de tensão *versus* deformação verdadeiras, constataram a recristalização dinâmica a partir da estrutura do lingote desta liga. As curvas de tensão *versus* deformação verdadeira em diferentes temperaturas de deformação são demonstradas na FIG 2.11, onde pode-se observar que as

curvas possuem um comportamento característico, com um pico único de recristalização dinâmica elevada, seguido pelo declínio gradativo da tensão até atingir um patamar de isotensão.

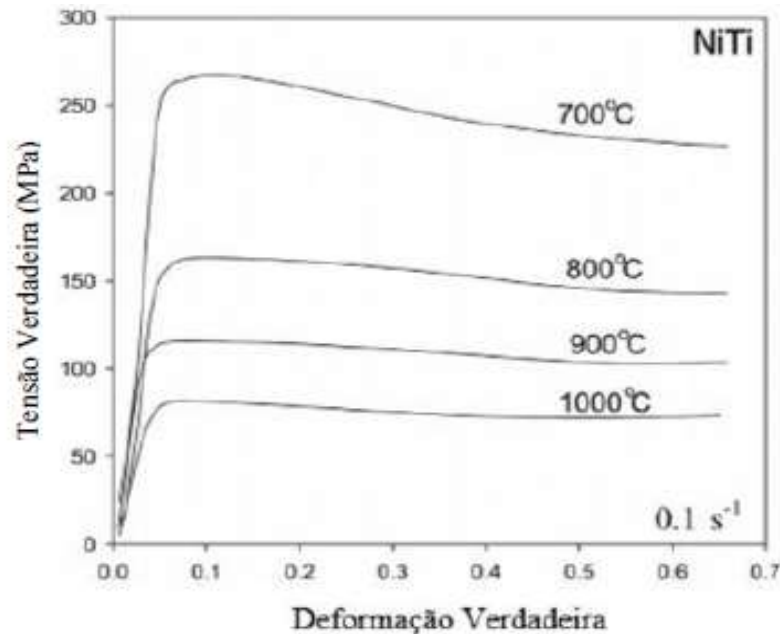


FIG. 2.11 – Curvas de fluxo em diferentes temperaturas de deformação para uma liga de 50,5Ni-49,5Ti (%at.) deformada em compressão uniaxial e taxa de $0,1 \text{ s}^{-1}$ (Adaptado de MIRZADEH, PARSÁ, 2014).

Pode-se observar com auxílio da FIG. 2.11 que a tensão de escoamento é reduzida através do aumento da temperatura de deformação, sendo possivelmente associado aos processos de restauração da liga, recuperação dinâmica e recristalização dinâmica, além da redução da taxa de encruamento durante o processo de deformação da estrutura do lingote. Um outro efeito é a redução da área do pico de recristalização dinâmica, apresentando-se menos acentuada com o acréscimo da temperatura, pois a mobilidade dos contornos de grãos aumenta, resultando no aumento da taxa de recristalização dinâmica. Os novos núcleos de recristalização se formam em temperaturas mais altas, fazendo com que a tensão crítica para iniciar o fenômeno diminua (MIRZADEH, PARSÁ, 2014).

JIANG, ZHANG (2011) investigaram a ênfase na influência da segregação na evolução microestrutural e no comportamento de deformação da liga com memória de forma sob tensão de compressão sob diversas temperaturas e taxas de deformação, onde a liga não é tratada termicamente e não possui histórico de deformação plástica. O lingote da liga foi fundido com composição equiatômica, em um cadinho de cobre resfriado a água instalado em um forno de fusão a arco elétrico que utiliza um eletrodo consumível da própria liga. A técnica de DSC,

com taxas de aquecimento e resfriando de 20 °C/ min, foi empregue a fim de obter as temperaturas de transformação da liga, enquanto a análise por difração de Raios X (DRX) para a verificação das fases presentes a temperatura ambiente. As amostras para os ensaios mecânicos de compressão foram confeccionadas com as dimensões de 6 mm × 9 mm por meio de corte por eletroerosão, com intuito de serem ensaiadas em várias taxas de deformação, bem como temperaturas. As amostras comprimidas foram cortadas ao longo da direção axial para a observação microestrutural, podendo ser observados na FIG. 2.12. As microestruturas das amostras antes de serem processadas e comprimidas foram observadas por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Como também o uso do espectrômetro de energia dispersiva de Raios X (EDS), acoplado ao MEV, para a realização de microanálise química elementar, onde pôde-se determinar as composições da matriz e das fases secundárias da liga.

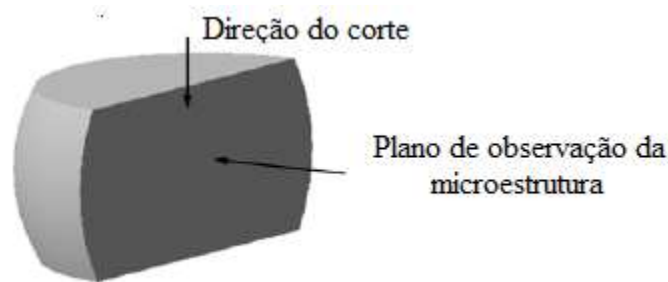


FIG. 2.12 – Diagrama esquemático da direção do corte e plano de observação da microestrutura das amostras (Adaptado de JIANG, ZHANG, 2011).

Os autores na discussão dos seus resultados observaram a microestrutura da liga fundida pelo MEV, identificando grãos dendríticos, com regiões com alta heterogeneidade e com severa segregação, conforme a FIG. 2.13. Já na FIG. 2.14 é demonstrado através dos espectros resultantes das análises de EDS, revelando regiões interdendríticas na matriz fundida, com a presença da segunda fase de Ti_2Ni . A ocorrência da fase Ti_2Ni faz com que a matriz NiTi enriqueça em Ni.

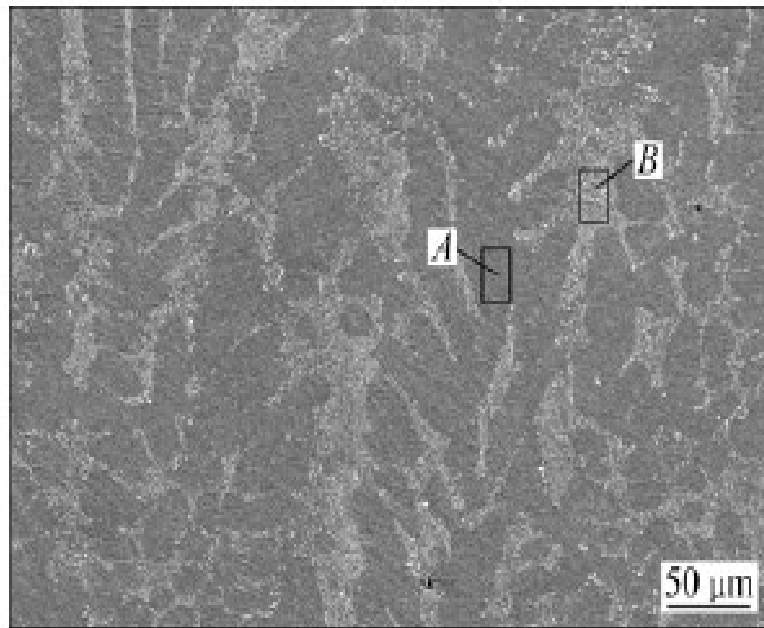


FIG. 2.13 – Micrografia da liga de NiTi fundida (JIANG, ZHANG, 2011).

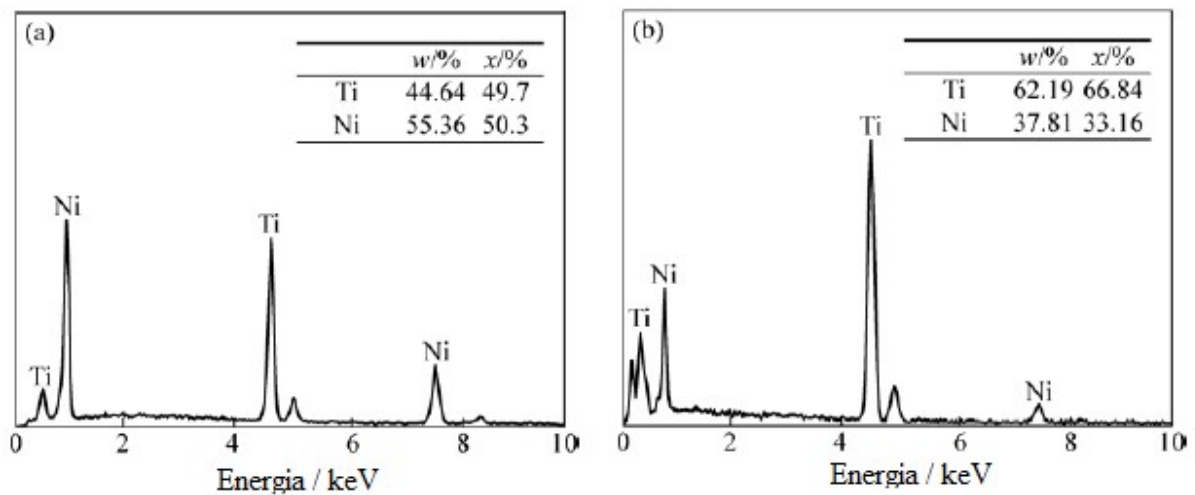


FIG. 2.14 – Espectro de EDX da liga de NiTi fundida, (a) área A e (b) área B da FIG. 2.13 (Adaptado de JIANG, ZHANG, 2011).

A análise da curva de DSC revela que as temperaturas de transformação das fases da liga de NiTi na condição fundida apresenta valores de: $M_i = 34,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_i = 45,8 \text{ }^\circ\text{C}$ e finalmente, $A_f = 65,7 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme pode-se observar na FIG. 2.15. A formação do precipitado Ti_2Ni ocorre durante o processo de fusão e solidificação, levando ao aumento da concentração de Ni na matriz da liga e reduzindo as temperaturas das transformações de fases.

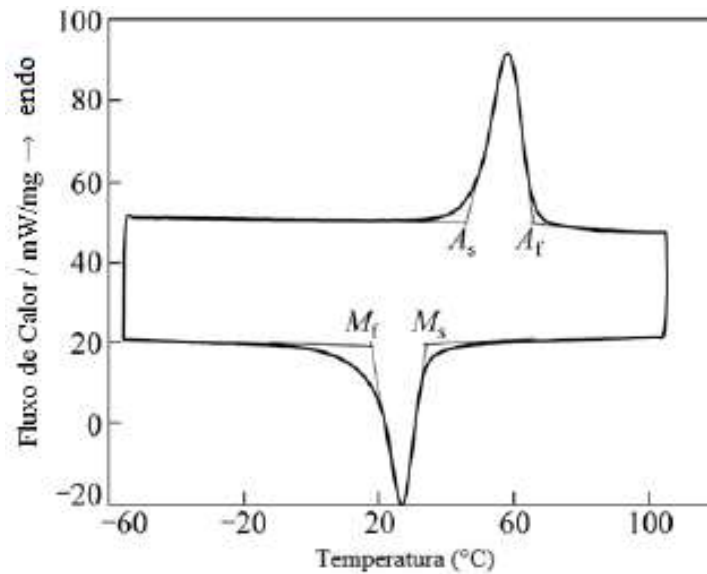


FIG. 2.15 – Curvas de DSC da liga fundida de NiTi (Adaptado de JIANG, ZHANG, 2011).

Os autores também realizaram o ensaio de Difração de Raios X (DRX) na liga na condição fundida, constatando a presença das fases B19' e B12 e do precipitado Ti_2Ni simultaneamente em temperatura ambiente, estando de acordo com o resultado das curvas de DSC, podendo ser observado na FIG. 2.16. A martensita e a austenita coexistem porque a temperatura M_f da liga fundida é menor em temperatura ambiente e M_s superior a esta, resultando em uma transformação incompleta partindo da austenita para a martensita em temperatura ambiente.

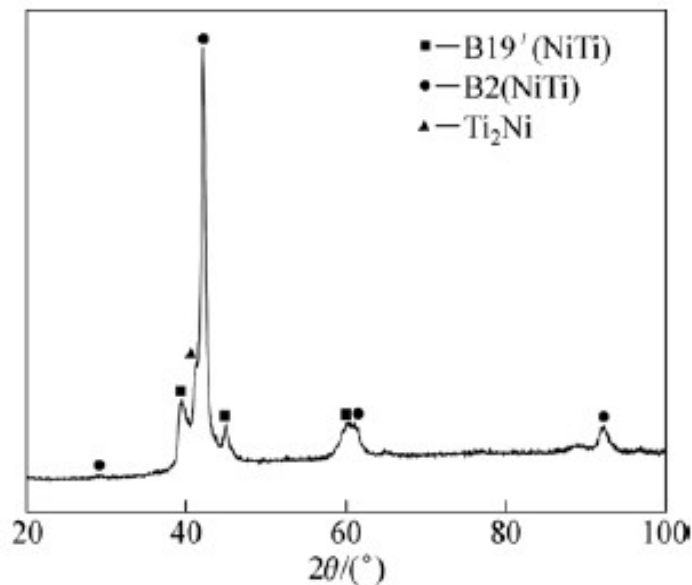


FIG. 2.16 – Diagrama de análise de DRX da liga fundida de NiTi (JIANG, ZHANG, 2011).

O comportamento de tensão *versus* deformação da liga de NiTi sob compressão em altas temperaturas pode ser observado na FIG. 2.17, onde foi adotada a temperatura de 750 °C. Na FIG. 2.18 é apresentada a microestrutura das amostras que foram submetidas a compressão, constatando que a partir das curvas verdadeiras de tensão *versus* deformação, a uma taxa de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$ que a liga processada possui características de recristalização dinâmica e que é sensível a tensões em altas temperaturas.

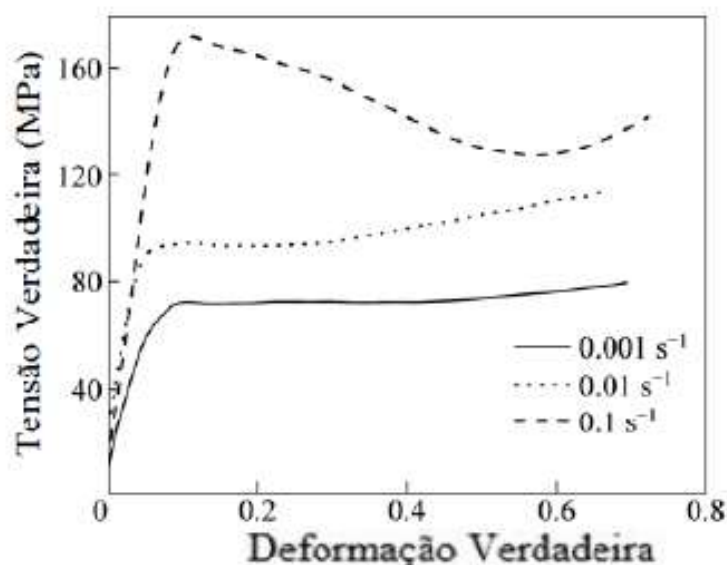


FIG. 2.17 – Curvas verdadeiras de tensão *versus* deformação da liga fundida de NiTi na temperatura de 750 °C (Adaptado de JIANG, ZHANG, 2011).

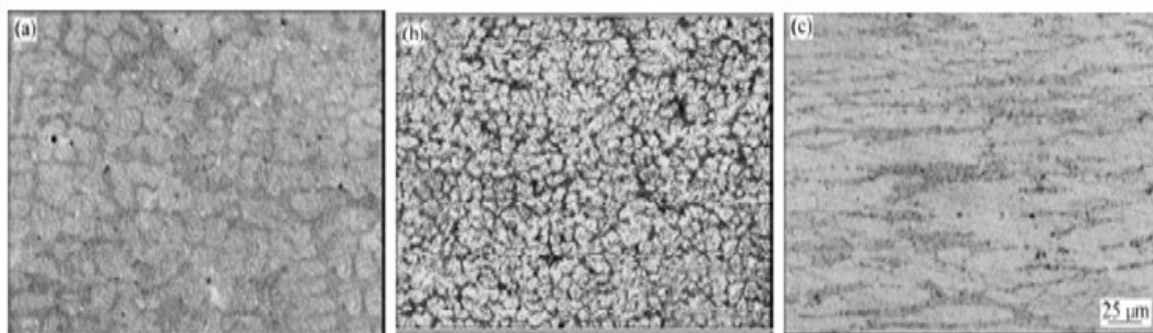


FIG. 2.18 – Microestrutura da liga comprimida em temperatura de 750 °C, com diferentes taxas de deformação: (a) $0,1 \text{ s}^{-1}$; (b) $0,01 \text{ s}^{-1}$; (c) $0,001 \text{ s}^{-1}$ (JIANG, ZHANG, 2011).

Antes do grau crítico de deformação, o endurecimento da liga leva ao rápido aumento de tensões, porém após o grau crítico de deformação ocorre a recristalização dinâmica na liga, o que torna vantajoso o amolecimento sobre a etapa de endurecimento, fazendo com que a

tensão diminua rapidamente. Contudo, a microestrutura da amostra que foi comprimida é caracterizada em grande quantidade de grãos equiaxiais, dificultando a recristalização dinâmica. A velocidade de deformação é muito rápida, não permitindo o crescimento do núcleo com o tempo, dificultando a observação da recristalização dinâmica através do microscópio óptico em baixas ampliações. Em relação à curva tensão *versus* deformação a uma taxa de deformação de $0,01 \text{ s}^{-1}$, a liga também demonstra as características dinâmicas de recristalização. A microestrutura da amostra comprimida correspondente demonstra, características dinâmicas de recristalização, em virtude da presença de grãos mais refinados do que na liga somente fundida. A liga sob deformação compressiva a uma taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$, apresenta recuperação dinâmica ao invés de recristalização dinâmica, onde constata-se que a liga de NiTi tem uma característica significativa de alongamento de grãos durante a recuperação dinâmica.

Jiang, Zhang e Zhao (2012) realizaram o estudo da recuperação e recristalização dinâmica da liga de NiTi (50,9%at.Ni) quando deformada através de compressão a quente. A liga foi obtida através do processo VIM e laminada na faixa de temperatura de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, finalizando na temperatura de $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, obtendo uma barra com dimensão de 12 mm. Os pesquisadores aqueceram o material em $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2h, seguido por um resfriamento brusco com água gelada e retiraram amostras com o diâmetro de 4 mm e altura de 6 mm por meio de usinagem por eletro-descarga, para serem utilizadas no ensaio de compressão com diferentes tensões e temperaturas.

As amostras foram submetidas a uma deformação por compressão de 70%, com taxas de deformação e $0,001 \text{ s}^{-1}$ e temperatura na faixa de 600 a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, onde pôde-se observar que o gradiente de tensão das amostras aumenta com o incremento da taxa de deformação, e reduzem com o aumento da deformação em temperatura, o que se conclui que a liga é sensível quando submetidas a taxas de deformação em altas temperaturas, conforme a FIG. 2.19. Também pôde-se constatar que em todas as curvas de tensão *versus* deformação foram caracterizadas pelo processo de recuperação ou recristalização dinâmica, onde estas foram divididas em três estágios, inicialmente por encruamento, ocorrendo a recuperação ou recristalização dinâmica e por fim, fluxo estável. Além disso, pôde-se constatar que a recuperação ou recristalização dinâmica da liga de NiTi não pode ser avaliada apenas pela curva de tensão *versus* deformação, sendo necessária a avaliação microestrutural.

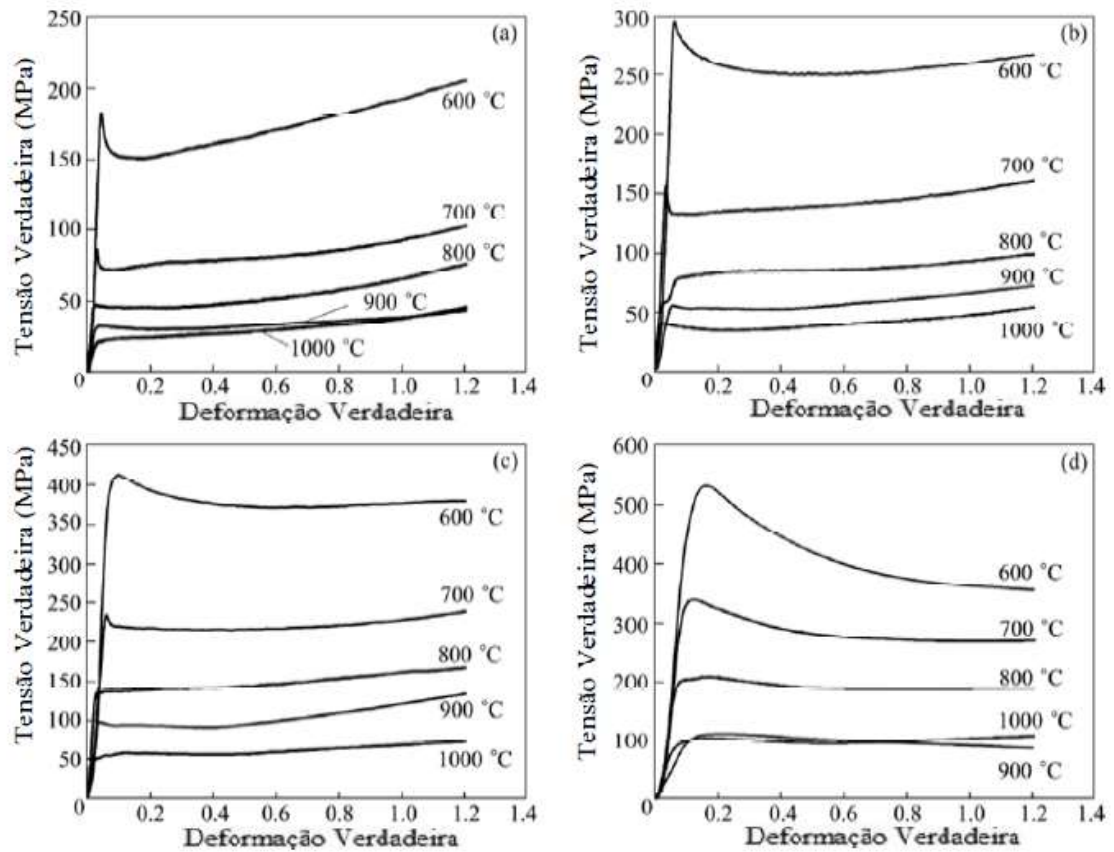


FIG. 2.19 – Curvas verdadeiras de tensão *versus* deformação da liga de NiTi em diferentes faixas de temperatura e tensão: (a) 0,001 s⁻¹; (b) 0,01 s⁻¹; (c) 0,1 s⁻¹; (d) 1s⁻¹ (Adaptado de JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

A evolução microestrutural das amostras das ligas de NiTi quando submetidas a deformação por compressão na taxa de deformação variando entre 0,001 s⁻¹ a 1 s⁻¹, e temperaturas variando entre 600 °C a 1000 °C foi observado com o objetivo de compreender a recuperação e recristalização dinâmica. Na FIG. 2.20, observa-se que na temperatura de 600 °C, a microestrutura da liga é considerada diferente se comparada às outras temperaturas, sendo caracterizada pela combinação da recuperação e recristalização dinâmica. Nesta condição, a recuperação dinâmica é dominante, sendo constatada pelo alongamento dos grãos.

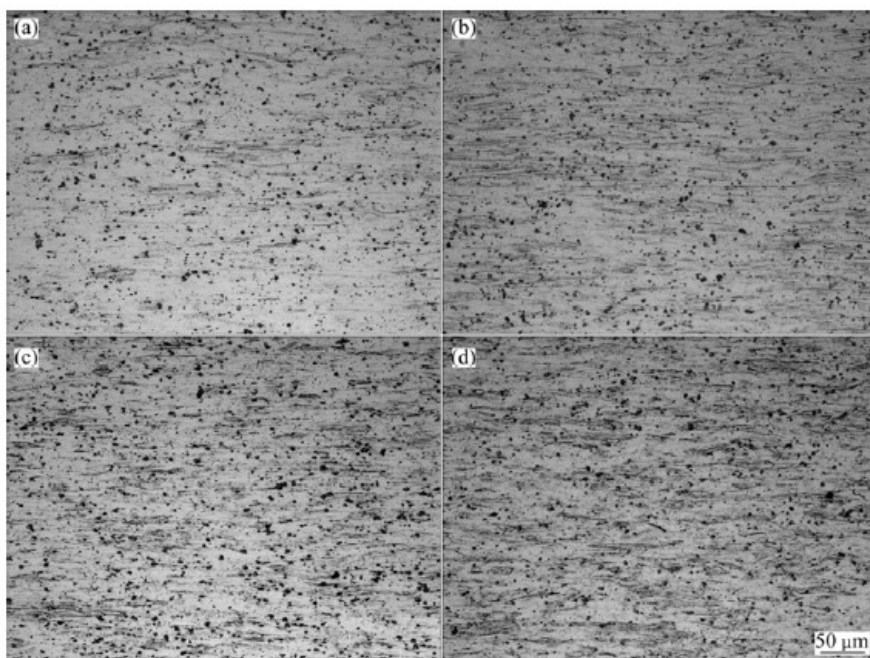


FIG. 2.20 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 600 °C: (a) 0,001 s⁻¹; (b) 0,01 s⁻¹; (c) 0,1 s⁻¹ ; (d) 1s⁻¹ (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

Nas amostras mantidas a temperatura de 700 °C, a microestrutura observada é de uma recristalização dinâmica quase completa nas taxas de deformação de 0,001 s⁻¹ e 0,01 s⁻¹, porém a recuperação dinâmica das amostras prevalece nas taxas de deformação 0,1 s⁻¹ e 1 s⁻¹, como a observar na FIG. 2.21.

As microestruturas observadas nas demais temperaturas empregadas exibem uma recristalização dinâmica completa, ao passo que tanto a recuperação quanto a recristalização dinâmica são caracterizadas por ocorrerem simultaneamente no encruamento e suavização dinâmica. A suavização dinâmica da recuperação dinâmica é baseada movimentação de discordâncias no plano, contribuindo para a redução da sua densidade, no entanto, o mecanismo de suavização dinâmica da recristalização dinâmica é atribuído a nucleação e crescimento de novos grãos, que são resultantes do processo de recristalização dinâmica.

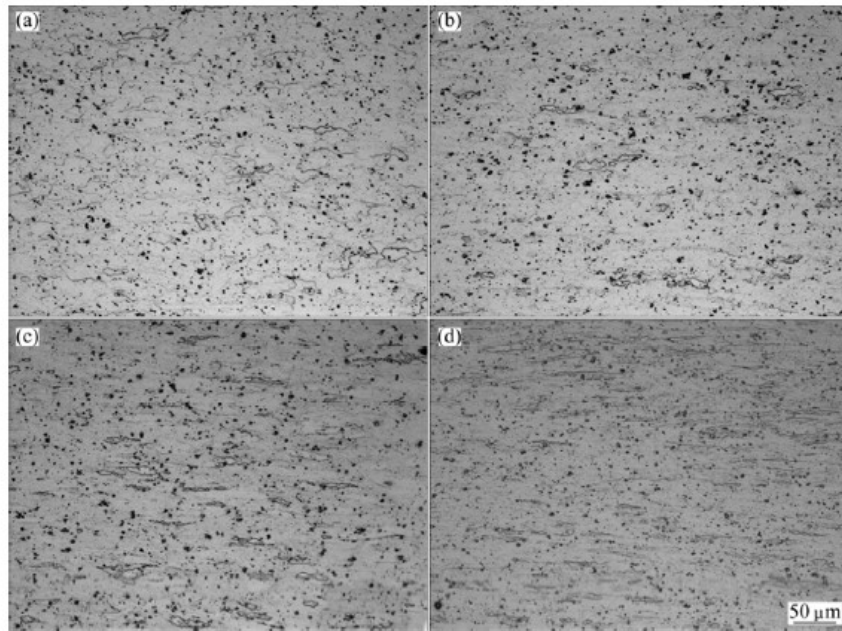


FIG. 2.21 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 700 °C: (a) 0,001 s⁻¹; (b) 0,01 s⁻¹; (c) 0,1 s⁻¹ ; (d) 1s⁻¹ (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

As taxas e temperaturas de deformação possuem grande influência na recuperação e recristalização dinâmica na liga de NiTi, geralmente em menores taxas de deformação e em altas temperaturas podem requerer um maior tempo para que a energia seja acumulada, para que se promova maior migração da interface para a nucleação e crescimento dos grãos recristalizados dinamicamente, como também para a aniquilação de discordâncias, contribuindo assim, para um menor fluxo de tensão na liga de NiTi, onde pode-se observar nas FIG. 2.22 a 2.24. Nestas imagens das microestruturas, também pode-se observar que as taxas e temperaturas de deformação possuem efeitos visíveis no tamanho do grão oriundo da recristalização dinâmica, onde o incremento da temperatura de deformação ou redução da taxa de deformação contribuem diretamente na formação de grãos equiaxiais maiores.

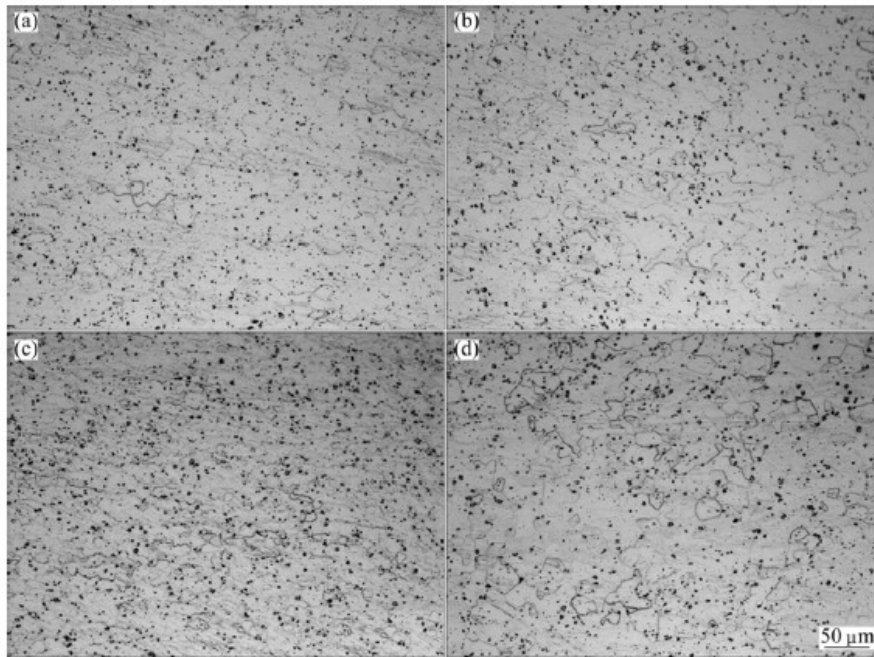


FIG. 2.22 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 800 °C: (a) $0,001 \text{ s}^{-1}$; (b) $0,01 \text{ s}^{-1}$; (c) $0,1 \text{ s}^{-1}$; (d) 1 s^{-1} (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

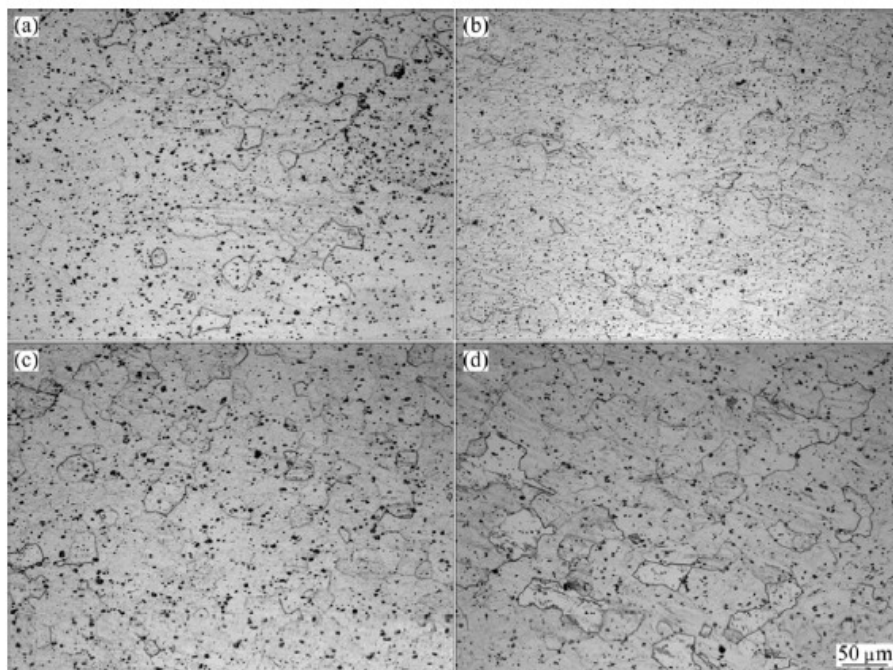


FIG. 2.23 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 900 °C: (a) $0,001 \text{ s}^{-1}$; (b) $0,01 \text{ s}^{-1}$; (c) $0,1 \text{ s}^{-1}$; (d) 1 s^{-1} (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

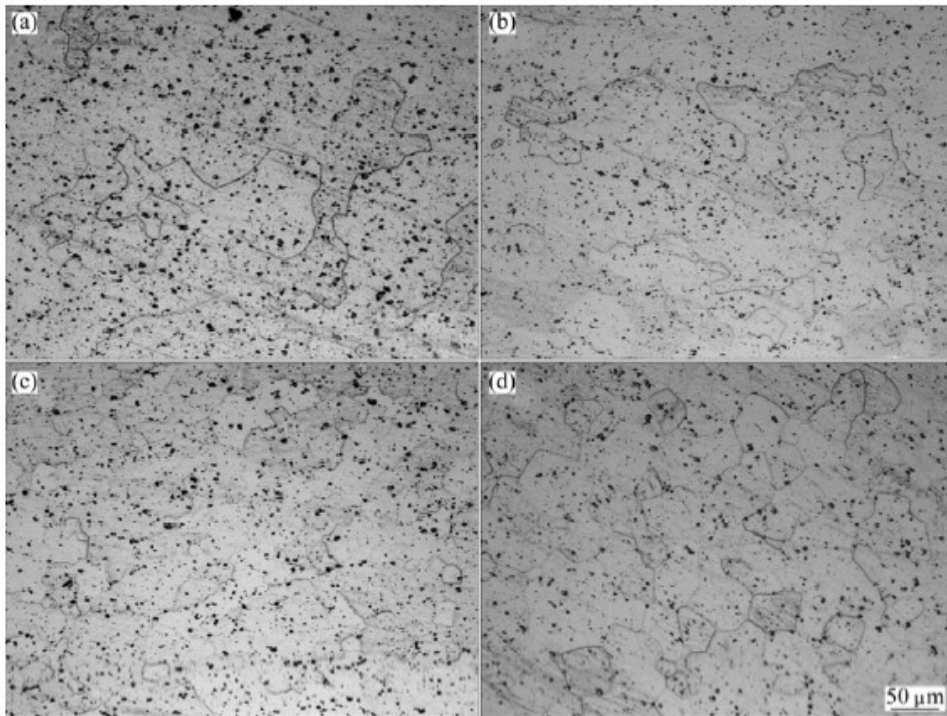


FIG. 2.24 – Microestrutura óptica das amostras de NiTi quando submetidas a compressão na temperatura de 1000 °C: (a) 0,001 s⁻¹; (b) 0,01 s⁻¹; (c) 0,1 s⁻¹; (d) 1 s⁻¹ (JIANG, ZHANG, ZHAO, 2012).

Rodrigues (2018) estudou a evolução estrutural no forjamento rotativo a quente da mesma liga de NiTi rica em Ni objeto de estudo nesta dissertação, ou seja, uma liga de NiTi elaborada em um forno de indução a vácuo (VIM) em cadinho de grafite e seccionadas em partes de 90 g para posterior refusão em forno a arco elétrico (VAR) em cadinho de cobre e obtenção de lingote na geometria e dimensões adequada para forja rotativa disponível em escala laboratorial. No entanto, o processamento forjamento rotativo a quente de Rodrigues (2018) iniciou-se com o lingote refundido, com simples reaquecimento a 800 °C por 30 minutos antes da primeira redução na forja, e subsequentes reaquecimentos a 800 °C por 10 minutos antes das próximas 3 etapas de redução a quente.

A autora avaliou as condições estruturais e termofísicas da sua liga refundida em estudo, onde observou que a matriz B2 apresentou a presença de óxidos e carbeto, suportada pelos resultados da análise de EDS que se evidenciou a presença de Ti, Ni, O e C nas partículas que se faziam presentes na região interdendrítica. A temperatura final da transformação de fase reversa A_f foi observada próxima a temperatura ambiente. O ensaio de DRX (radiação de Síncroton) ainda revelou a presença da fase B2 (110) e ainda a presença de Ti_2Ni , Ni_4Ti_2O , TiC e Ni_3Ti .

Foram coletadas amostras processadas no primeiro passe e terceiro passe de redução. Após o 1º passe de deformação a quente, no forjamento a quente do lingote simplesmente refundido, observou-se que a temperatura A_f (17,5 °C) foi reduzida, além de apresentar o alargamento dos picos no resfriamento e aquecimento, após a análise de DRX com ciclo térmico, onde pôde-se observar a presença da fase R, que foi formada abaixo da temperatura ambiente. A 3ª etapa de deformação a quente apresentou o valor da temperatura A_f próxima a 19,5 °C, e a análise por DRX da amostra apresentou a presença de B2 em temperatura ambiente.

Rodrigues ainda observou a diferença dos picos de transformação de fases martensítica e reversa por meio do DSC entre o 1º e 3º passe de deformação a quente, onde observou-se claramente picos mais alargados e um deslocamento da temperatura M_f para temperaturas inferiores no 3º passe (comparando-se ao 1º passe), em relação a transformação martensítica. Isso provavelmente se deu pela menor temperatura efetiva do forjamento no 3º passe, em função da redução da seção transversal do material forjado que resulta em uma maior perda de calor do forno de rea aquecimento e a forja rotativa, provocando um maior encruamento na matriz metálica deformada a quente que dificulta a transformação martensítica e reversa e ocorrência da transformação em múltiplas etapas com alto grau de sobreposição dos picos destas transformações ($B2 \leftrightarrow B19'$; $B2 \leftrightarrow R$ e $R \leftrightarrow B19'$).

Ao longo das etapas de deformação a quente, a partir das amostras coletadas, ainda foi possível observar por meio das análises de MO e MEV a evolução microestrutural do material, com um notório refinamento dos grãos e ainda a observação de segunda fase. Em outras análises de EBSD e textura, o trabalho ainda reportou a existência de alguns grãos recristalizados e a ocorrência majoritária de recuperação indicando que a taxa de deformação e temperatura, mesmo esta sendo inferior ao ideal, sendo o suficiente para promover tais fenômenos nas etapas do 1º e 3º passe de forjamento rotativo a quente. Os resultados podem ser observados na FIG.2.25.

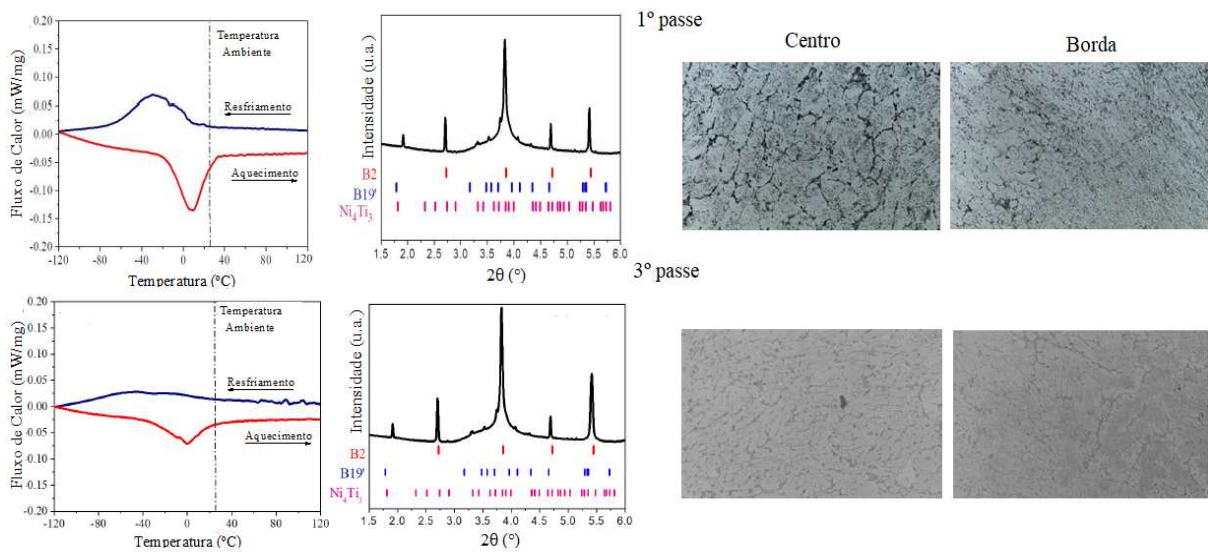


FIG. 2.25 – Análises de DSC, DRX e MO da amostra refundida de NiTi rica em Ni, no 1º e 3º passe de deformação a quente (RODRIGUES, 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho envolveu o estudo preliminar do comportamento mecânico a quente via compressão uniaxial em uma liga de NiTi rica em Ni utilizando a máquina Gleeble[®], em concomitância à difração de Raios X, submetida a compressão em altas temperaturas, e a avaliação da influência da deformação a quente na homogeneização/refinamento da estrutura bruta de solidificação. Este estudo permitiu melhor estabelecer os parâmetros para o processamento termomecânico via forjamento rotativo a quente para obtenção de barra com diâmetro próximo a 8 mm. As amostras resultantes do estudo preliminar e do forjamento rotativo foram analisadas por meio das características estruturais (análises de MEV, MO e DRX) e propriedades termofísicas (análises de DSC), ao longo das etapas selecionadas do processamento de modo a criticar a metodologia adotada e confrontar com resultados de trabalhos de outros autores.

3.1 MATERIAL

O material em estudo consiste em uma liga de NiTi rica em Ni, elaborada pelo professor e pesquisador Dr. Jorge Otubo do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP, Brasil. A liga foi fabricada através do processo de fusão por indução a vácuo (VIM), do qual obteve-se um lingote de aproximadamente 20 kg denominado de VIM74, subdividido em amostras com dimensões menores, por meio de corte por eletroerosão.

Em estudo prévio conduzido por Teixeira (2013) a composição da liga foi estimada em 49,2%at. Ti e 50,8%at. Ni, estes dados foram obtidos através da análise semi-quantitativa por EDS/MEV. Por outro lado, em trabalho posterior, Ribeiro (2015) utilizou a técnica de *Wavelength Dispersive Spectrometer* (Espectrômetro de comprimento de onda dispersiva de Raios X - WDS) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo (FEG), e estabeleceu a composição de amostra extraída do lingote em seu estado bruto de fusão, encontrando 48,48%at. Ti e 51,52%at. Ni, e do lingote refundido, apresentando 48,97%at. Ti e 51,03%at Ni, ratificando que o material é uma liga de NiTi rica em Ni. Ribeiro (2015) ainda apresentou que existe pouca diferença da composição química

global do lingote advindo do estado bruto de fusão do processo VIM e refundido pelo processo VAR. Essa diferença é um indicativo que a atmosfera protetiva de argônio no forno VAR não promoveu oxidação significativa na massa fundida do material (CODA, 2012).

De forma a criticar as estimativas de composição química estabelecidas com auxílio das microanálises via EDS e WDS, e ter informações mais completas sobre a composição da liga, no âmbito deste trabalho foi procedida a análise de composição química via úmida na empresa Villares Metals. Ao considerar os teores de Ni e Ti efetivos, desconsiderando as impurezas presentes, são apresentados na TAB. 3.1 o percentual atômico relativo entre os elementos Ni e Ti igual a 50,28 %at.Ni e 49,72 %at.Ti.

TAB. 3.1 - Composição química da liga VIM74 em (% em massa e atômico).

Ni	Ti	C	O	N	S	Al	Fe	Mn
% em massa								
55,40	44,50	0,046	0,014	0,002	0,014	0,010	0,10	0,010
% atômico								
50,07	49,52	0,20	0,05	0,01	0,02	0,02	0,10	0,01

Trabalhos prévios, Teixeira (2013) e Rodrigues (2018), reportaram algumas dificuldades relacionadas ao forjamento rotativo aplicado na liga em estudo (VIM 74). Essas dificuldades foram observadas pela formação excessiva de trincas e ocorrências de fraturas durante o processamento, que podem estar associadas a:

- superfície irregular (com protuberâncias) dos lingotes refundidos no forno VAR na forma de barra (aproximadamente 90 g e diâmetro máximo de 12 mm e mínimo 10 mm) submetidos ao forjamento;
- a temperatura de 800 °C adotada no reaquecimento para as etapas de forjamento a quente, sem tratamento térmico prévio para promover alguma homogeneização da estrutura fundida.

Para este trabalho buscou-se ao refundir o lingote para ter uma superfície regular ao longo do seu comprimento, com dimensões similares ao processamento prévio (aproximadamente 90 g e diâmetro máximo de 12 mm e mínimo 10 mm), com uso do mesmo forno VAR instalado no ITA (TEIXEIRA, 2013; RODRIGUES, 2018). Além disso, foi

conduzido um recozimento para promover uma homogeneização parcial do lingote refundido, utilizando um forno tubular com fluxo contínuo e passante de argônio durante todo ciclo térmico. O lingote foi introduzido no forno frio e seu aquecimento se deu com taxa controlada de 10 °C/min até a temperatura de encharque de 950 °C com manutenção por 2 horas, seguido de resfriamento no interior do forno com taxa de acordo com inércia térmica do forno desligado.

3.1.1 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

3.1.1.1 Estudo Preliminar Simulador Termomecânico (Gleeble® 3S50)

O estudo preliminar do processo termomecânico foi realizado por compressão a quente no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50), concomitante a ensaios de difração de Raios X e simulação termomecânica na linha XRD1-XTMS, situada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, Brasil. As amostras para este estudo foram extraídas com auxílio de corte abrasivo de precisão de um lingote, oriundo da fusão pelo processo VIM e refusão de uma pequena porção pelo processo VAR, e recozido a 950 °C por 2 horas, conforme descrito no item 3.2.1. As amostras para estes ensaios de compressão apresentavam dimensão de aproximadamente 12 mm, no eixo de compressão, com seção transversal de 8 x 8 mm, onde o ajuste dimensional foi feito com auxílio de lixas d'água (220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500 mesh) e subsequente polimento químico com solução de 45% H₂O + 45% HNO₃ + 10% HF, para reduzir a camada residual encruada pelo lixamento.

Nas FIG. 3.1 a 3.3 é demonstrada o simulador termomecânico (Gleeble® 3S50), com seus respectivos detalhes, na linha XRD1-XTMS (linha de Raios X) em operação no processo de compressão da liga estudada. Bem como nas TAB 3.2 e 3.3 são apresentados o plano de deformação empregue para as amostras deformadas com taxas de deformação da ordem de 10⁻¹ (VIM 74 H1) e 10⁻² s⁻¹ (VIM74 H2).



FIG. 3.1 – Gleeble® System associado a um difratômetro (XRD-1/XTMS).

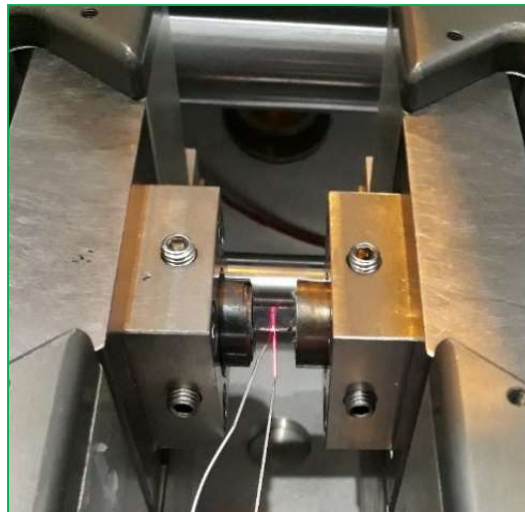


FIG. 3.2 – Detalhes do sistema de compressão e detector de Raios X de Mythen.

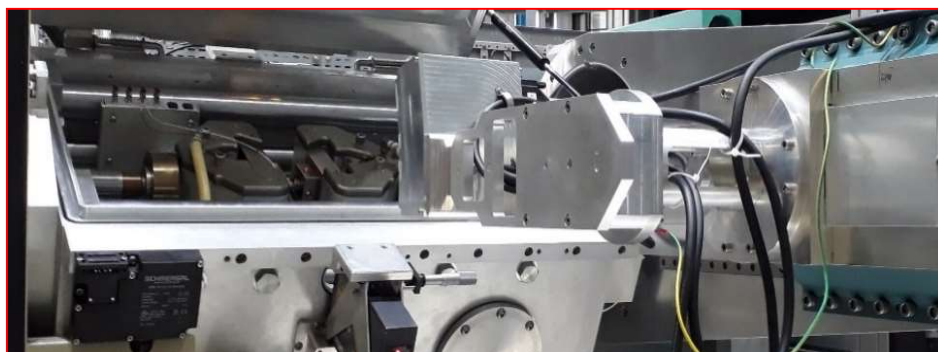


FIG. 3.3 – Detalhe da amostra fixada no sistema de compressão e termopar.

TAB. 3.2 - Plano de deformação empregue para a amostra VIM 74 H1 deformada com taxa de deformação da ordem de $10^{-1} s^{-1}$.

h_o (mm)	h_{fi} (mm)	Δh (mm)	tempo residência (s)	taxa de deformação (s^{-1})
11,39	9,12	2,27	0,5	0,40
9,12	8,35	0,77	0,5	0,17
8,35	6,68	1,67	0,5	0,40
6,68	5,56	1,11	0,5	0,22

TAB. 3.3 - Plano de deformação empregue para a amostra VIM 74 H2 deformada com taxa de deformação da ordem de $10^{-2} s^{-1}$.

h_o (mm)	h_{fi} (mm)	Δh (mm)	tempo residência (s)	taxa de deformação (s^{-1})
12,77	10,23	2,54	19,92	0,01
10,23	9,36	0,86	8,45	0,01
9,36	7,49	1,88	20,04	0,01
7,49	6,24	1,25	16,67	0,01

3.1.1.2 Forjamento Rotativo a Quente

O processo termomecânico via forjamento rotativo a quente foi realizado no laboratório da Divisão de Engenharia Mecânica do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), conforme o fluxograma da FIG. 3.4 e na Tabela 3.4. O lingote submetido aos passes de forjamento rotativo a quente, como citado no item 3.2.1, foi previamente recozido a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas, denominado VIM 74 Recozido $950\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

Ao realizar o forjamento rotativo a quente em 5 passes, o material (FIG.5) foi pré-aquecido a cada etapa a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 min no 1º passe e 10 min para os passes seguintes – detalhados na Tabela 3.4) em um forno tipo mufla da FIG.3.6, sendo removido do forno e seguindo diretamente para o processo de conformação por forjamento rotativo a quente, como demonstrado na FIG. 3.7. O reaquecimento do lingote teve como objetivo reduzir a resistência mecânica do material, a fim de alcançar maiores reduções quando conformados, não obstante,

promove também promover avanços na homogeneização microestrutural do material. Entre os passes de deformação a quente, o lingote foi resfriado em água a temperatura ambiente, a fim de evitar a precipitação que pode ocorrer no caso de um resfriamento ao ar.

TAB. 3.4 - Detalhamento do processo termomecânico de forjamento rotativo.

Etapa de redução	Ciclo Térmico (Antes da Deformação / Após a Deformação)	Diâmetro interno dos martelos (mm)
1	Reaquecimento a 950°C por 30 minutos / Resfriamento em água	10,41
2	Reaquecimento a 950°C por 10 minutos / Resfriamento em água	9,53
3		8,76
4		7,62
5		6,35

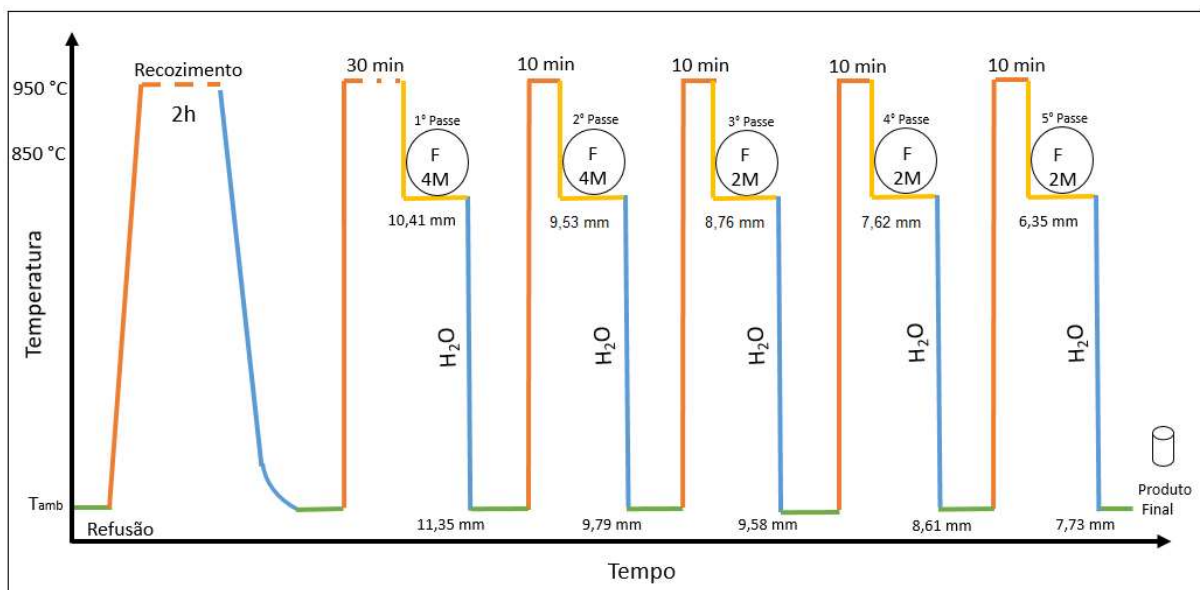


FIG. 3.4 – Fluxograma das etapas de processamento termomecânico da amostra recozida, previamente a 950 °C, e reaquecida a 950 °C antes de cada etapa do forjamento a quente com 4 martelos (F4M) e 2 martelos (F2M). São indicados o diâmetro interno (mm) do ferramental da forja e o diâmetro (mm) da barra que foi obtida a cada passe de redução.



FIG. 3.5 – Lingote com comprimento inicial de 85,92 mm, antes do forjamento rotativo.



FIG. 3.6 – Forno mufla com sistema de controle de temperatura acoplado, utilizado nas etapas de reaquecimento do lingote e barra entre passes de redução no forjamento rotativo a quente.



FIG. 3.7 – Forjadoras rotativas com 4 martelos e 2 martelos nas instalações do ITA, Campinas/SP, Brasil.



FIG. 3.8 – Barra com comprimento final de 196,00 mm e diâmetro de 7,73 mm, após 5 passes de forjamento rotativo a quente.

Diferentemente do executado por Teixeira (2013), Ribeiro (2015) e Rodrigues (2018), foram adotados 5 passes de redução ao invés de 4 passes até o estabelecimento do diâmetro final forjado a quente menor que 8 mm. Essa opção foi tomada introduzindo uma ferramenta com diâmetro interno intermediário no 3º passe de modo a reduzir a dificuldade de passagem do material conformado pelo ferramental. Pois como pode-se observar pelos valores superiores de diâmetro da barra em relação ao diâmetro interno do ferramental (FIG. 3.4), após a redução em cada um destes, este material apresentam uma grande recuperação de forma mesmo sendo deformado em altas temperaturas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterizações que foram adotadas a fim de garantir o cumprimento dos objetivos propostos para esta dissertação foram: Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A observação dos aspectos microestruturais foram realizados através da microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, com base nas amostras extraídas ao longo das etapas de processamento (refundida, recozida e após forjamento rotativo) em confronto com as amostras submetidas ao estudo prévio no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50) instalada na linha de DRX do LNLS.

O uso da microscopia óptica teve a finalidade de avaliar a evolução da homogeneização estrutural em relação a distribuição da segunda fase e/ou inclusões na matriz metálica em diferentes regiões da amostra e ainda a observação da média do tamanho de grão para verificar seu comportamento em diferentes condições de processamento. Essa medida foi realizada de acordo com ASTM E-112-96 (2000).

As imagens foram realizadas com o microscópio Olympus BX60M, com câmera digital acoplada modelo Olympus U-TV0.5XC-3 e software Olympus Stream, instalado no Laboratório de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET), Rio de Janeiro / RJ - Brasil.

As amostras para MO foram extraídas por meio de um processo de corte abrasivo em uma máquina de corte de precisão com o auxílio de disco diamantado. Todas as amostras selecionadas para análise tiveram a seção transversal analisada nas regiões do centro, borda e superfície (quando aplicável), exceto para a condição final de forjamento a quente que também teve a seção longitudinal ao forjamento analisada. Após o corte, a face da seção a ser analisada de cada amostra foi submetida a lixamento com auxílio de uma lixadeira rotativa manual com lixas de carbetto de silício até 2500 mesh. Após a etapa de lixamento, as amostras foram polidas eletroliticamente com uma solução composta por 20% de ácido sulfúrico e 80% de metanol à temperatura ambiente por aproximadamente 15 a 20 s e sob tensão de 20 V.

A caracterização em relação aos detalhes dos aspectos microestruturais foram realizadas com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com uso dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados instalados no microscópio eletrônica de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG, com canhão de emissão de campo (FEG), instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro / RJ – Brasil.

Os parâmetros utilizados foram:

- tensão de aceleração: 10 kV e 20 kV;
- distância de trabalho (WD): 10,0 mm para SE e BSE;
- *Spot Size*: 4,5;
- Abertura: 5.

As mesmas amostras analisadas via microscopia óptica, sob a mesma rotina de preparação, foram analisadas no MEV.

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de Raios X foi adotada nesta dissertação com duas finalidades:

- análise a temperatura ambiente, identificar as fases associadas a matriz metálica, segunda fase e/ou inclusões presentes nas amostras ao longo das etapas de processamento (refundida, recozida e após forjamento rotativo, denominadas respectivamente de VIM74 Refundida, VIM74 Recozida a 950 °C/2h e VIM74 Forjada);

- análise em distintas temperaturas, observar as possíveis evoluções estruturais associadas a matriz metálica e segunda fase inicialmente presente na condição recozida e passível de mudança em função da sequência de ciclo termomecânico adotado nos experimentos no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50) instalado na linha de DRX do LNLS.

Para as análises a temperatura ambiente, as superfícies vinculadas a seção transversal das amostras foram preparadas a partir do embutimento a frio com resina, posteriormente lixadas com lixas de carbetto de silício de 220 a 2500 mesh, e polidas quimicamente com a solução ácida de 45ml de HNO₃, 45ml de H₂O e 10ml de HF, por 30s, promovendo a remoção da camada superficial deformada oriunda do lixamento.

As medidas de DRX em temperatura ambiente foram realizadas no laboratório de Difração de Raios X da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) utilizando-se o difratômetro de Raios X, modelo X'PERT PRO MRD da PANalytical, acoplado com um tubo de Cu K α ($\lambda= 0,154$ nm), com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com a técnica de θ - 2θ acoplados. A varredura empregada em 2θ foi executada em um intervalo angular de 15 a 65° para todas as amostras analisadas. O tempo por passo foi de 100 s e o passo angular de 0,0167°, na configuração foco linha, utilizando o software Data Collector e posteriormente analisados/identificados com uso das fichas apresentadas nos Anexos desta dissertação.

Como citado anteriormente, com a finalidade de avaliar e evolução dos parâmetros de processamento do trabalho a quente da liga estudada, o espalhamento / difração de Raios X e simulação termomecânica (the X-Ray scattering and Thermo-Mechanical simulation - XTMS) foram realizados experimentos utilizando a linha de luz XRD1, LNLS - CNPEM, Campinas - Brasil. Os testes por compressão uniaxial foram realizados sob uma atmosfera de gás inerte de argônio, sob atmosfera de vácuo 10⁻² mbar, e deformada através de um simulador termomecânico avançado, o sistema Gleeble® Synchrotron com Kapton proteção, como mostrado na FIG. 3.9.

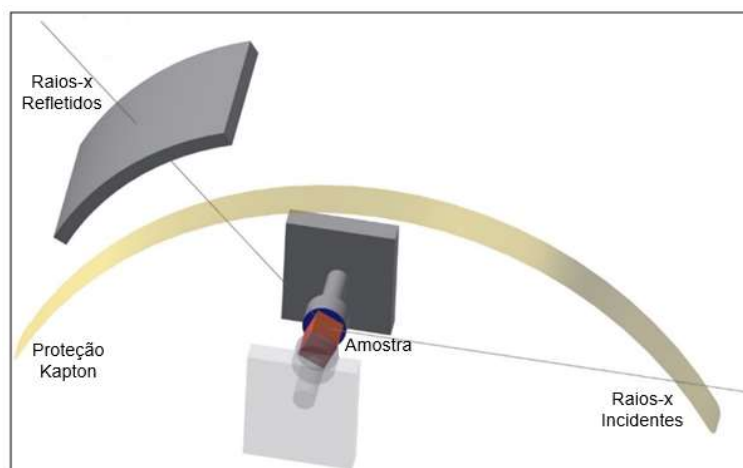


FIG. 3.9 – Simulador termomecânico e de medição do Sistema Síncrotron Gleeble®.

Neste simulador a amostra foi aquecida a 850°C com uma taxa de aquecimento de 200 °C/min, durante o período de 3 min. As amostras foram comprimidas na temperatura de 850 °C, com taxa de deformação da ordem de 10^{-2} e 10^{-1} s⁻¹ em 4 passes de deformação a 850 °C (FIG.3.10), com resfriamento rápido adotado até 300 °C, após cada etapa de deformação a 850 °C, para proceder a análise de DRX entre os passes de deformação por compressão no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50). A deformação foi determinada no intuito de promover uma mudança de $\phi = 0,12$ (igual a 12% de redução de altura). Após os 4 passes de deformação foi realizado um resfriamento linear até a temperatura ambiente. Os padrões de difração foram registrados com um detector Mythen1K, usando um comprimento de onda de 1,0332 Å (12 keV). A avaliação e interpretação dos dados foi realizada por meio do software Origin. Os picos de difração foram identificados com uso das fichas apresentadas nos Anexos desta dissertação. O foco desta medição foi verificar o comportamento termomecânico sob duas taxas de deformação controlada, apesar de ser inferiores a taxa de deformação empregada no forjamento rotativo aplicado neste trabalho de 10^3 s⁻¹, calculado conforme Equação 3.1, ao levar em consideração a redução de 10% entre as etapas de deformação (HELMAN, CETLIN, 2005).

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \quad \text{Equação 3.1}$$

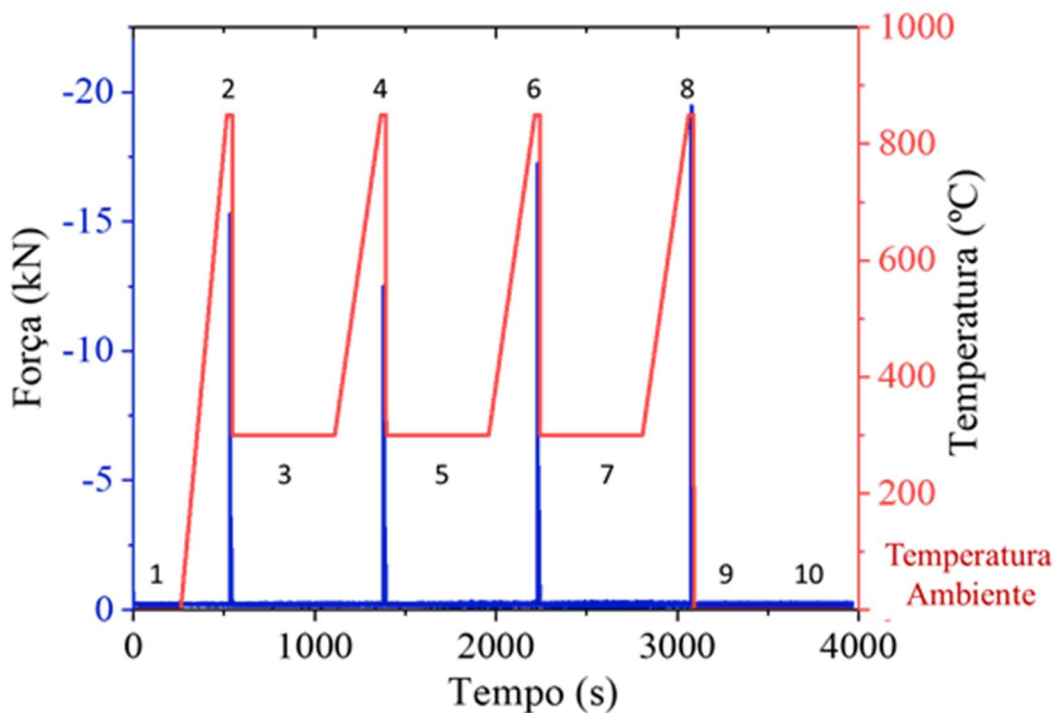


FIG. 3.10 – Esquema do processo termomecânico com a taxa de deformação a quente da ordem de 10^{-2} e 10^{-1} s^{-1} realizadas no LNLS.

Neste trabalho serão apresentados somente os difratogramas referentes ao ensaio com taxa de 10^{-1} s^{-1} (VIM74 H1), uma vez que não possível obter uma aquisição de dados suficiente para críticas de DRX para o ensaio com taxa de 10^{-2} s^{-1} (VIM74 H2), havendo a necessidade de repetir futuramente o ensaio.

3.2.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi empregada com a finalidade de verificar a ocorrências de transformação martensítica e reversa nas condições estruturais selecionadas e extraídas ao longo do processamento (refundida, recozida e após forjamento rotativo). Nas transformações de fases que assim se façam presentes, possibilita-se observação da definição das respectivas temperaturas de transformação e evolução estrutural do material em função do histórico de processo empregue.

As análises das amostras refundida e recozida foram realizadas no laboratório do Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/i3N) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), Caparica - Portugal. O equipamento utilizado foi o DSC 204 F1 Phoenix da Netzsch. A análise da amostra forjada foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), Rio de Janeiro/RJ, Brasil, e o equipamento utilizado foi o DSC Standard Cell RC a TA Instruments.

As amostras utilizadas no ensaio foram cortadas de modo a manter o centro da amostra e com massa próxima a 30 mg. Após foram decaçadas em uma solução uma solução de 45 mL de HNO₃ (ácido nítrico), 45 mL de H₂O (água destilada) e 10 mL de HF (ácido fluorídrico), por aproximadamente 60 minutos de imersão.

Todas as amostras foram submetidas a ciclos entre -150 e +150 °C (exceto para análise no IMA que a temperatura mínima foi de -80 °C) a fim de observar a presença ou a supressão das transformações de fase no aquecimento e/ou resfriamento. As taxas de aquecimento e resfriamento adotadas foram de 10 °C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio gasoso, de modo a minimizar qualquer efeito de oxidação associada a ciclagem térmica.

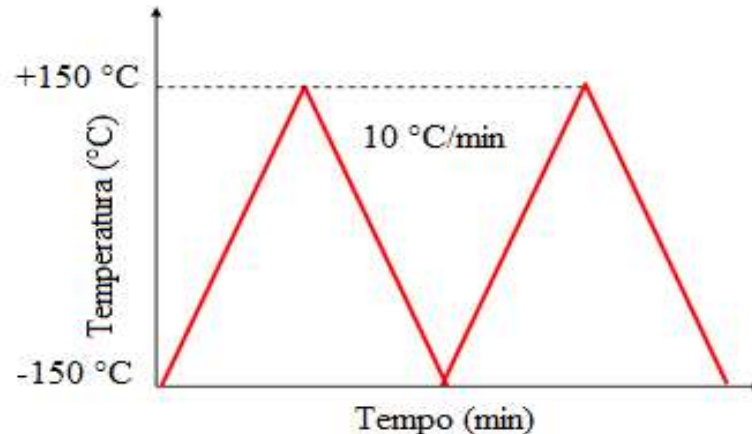


FIG. 3.11 – Curvas de aquecimento e resfriamento de DSC (Adaptado de RODRIGUES, 2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho foi então conduzido a partir de um tratamento térmico de recozimento (VIM74 Recozida 950 °C/2h) para homogeneização da estrutura do lingote refundido (VIM74 Refundido), para ser utilizado como material de partida no processo de forjamento rotativo a quente, no intuito de obter no fim do processamento uma barra com diâmetro inferior a 8 mm.

Foram realizados ensaios de MO, MEV, DRX e DSC nas amostras VIM74 Refundida e VIM 74 Recozida, para identificar as características iniciais do material a ser processado e na amostra VIM74 Forjada para caracterizá-la após o processamento de forjamento rotativo a quente.

Com base nos resultados preliminares da amostra VIM74 Recozida, duas amostras recozidas foram utilizadas para caracterização do comportamento mecânico durante os ensaios de compressão uniaxial a quente concomitante a DRX, com diferentes taxas de deformações 10^{-1} e 10^{-2} s^{-1} . Após o ensaio termomecânico foram realizadas análises via MO e MEV das diferentes zonas das amostras (B) borda, (C) centro e (S) superfície, no intuito de compreender a influência de diferentes taxas de deformações em relação a mesma temperatura 850 °C.

4.1 VIM74 REFUNDIDO

Os resultados obtidos pela microscopia óptica, realizados na região da borda e centro da amostra relativa a seção transversal, com aumento de 100x, 200x e 500x, permitiram observar a presença de regiões segregadas em função da distribuição de inclusões e/ou segunda fase precipitada.

Além disso, na FIG. 4.1 (a), (b) e (c) pôde-se observar a diferença microestrutural entre as regiões, onde a borda apresenta uma estrutura mais refinada, em virtude do contato com a superfície de cobre do cadinho resfriado com água que resulta numa taxa de resfriamento maior do que a região central, onde esta última apresenta uma estrutura ligeiramente mais

grosseira, conforme observado na FIG. 4.1 (d), (e) e (f), com uma média de tamanho de grão de $0,9 \mu\text{m} \pm 0,8 \text{mm}$ (Anexo 8.3).

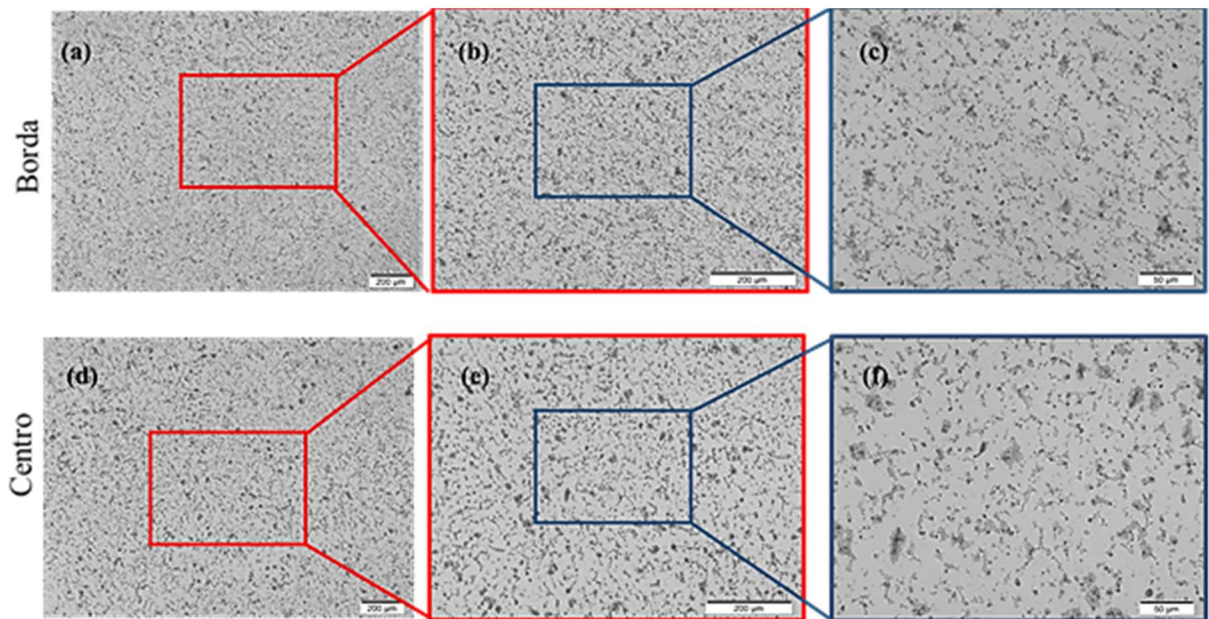


FIG. 4.1 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida com aumentos de 100x, 200x, 500x. As micrografias (a), (b) e (c) correspondem à região da borda e (d), (e) e (f) correspondem à região central da amostra, através da MO.

A fim de complementar os resultados obtidos pela microscopia óptica, a amostra foi analisada através da micrografia do MEV, onde observou-se que a microestrutura do lingote relativa a seção transversal apresentou uma estrutura dendrítica típica do processo de solidificação de ligas metálicas e a presença de grãos associados a matriz metálica, com coloração escura, circundados por partículas, com coloração mais claras, que se encontram segregadas na região interdendrítica, a conforme a FIG. 4.2 associada ao uso do detector de elétrons secundários (SE). A observação desta mesma região da microestrutura com uso do detector de elétrons retroespalhados distingue a presença de partículas na região dendríticas de menor peso atômico, pontos pretos, e de maior peso atômico, pontos claros, conforme a FIG.4.3(a) e detalhado na FIG. 4.3(b). Possivelmente as partículas de coloração mais escuras na micrografia obtida com detector de retroespalhados podem estar associadas ao Ti, C, O e Ni, em forma de óxidos ou carbetos. Essas inclusões segundo a literatura (CODA, 2012), são inclusões típicas das ligas de NiTi elaboradas em forno de indução a vácuo (VIM) com cadinho de grafite, em virtude da alta afinidade do Ti com o C, ocorrendo assim, uma interdifusão entre os componentes, FIG.4.3(a). Enquanto as partículas de coloração mais clara

devem estar associadas a segunda fase precipitada na forma de Ni_xTi_y na matriz metálica da liga NiTi, que ocorrem de acordo com a concentração que o percentual de Ni e Ti difundidos pelo metal líquido durante o processo de solidificação (FRENZEL, 2004a). Como apresentado por JIANG (2012) seus colaboradores, que estudaram liga semelhante, essa microestrutura é típica à condição como fundida (JIANG, 2012).

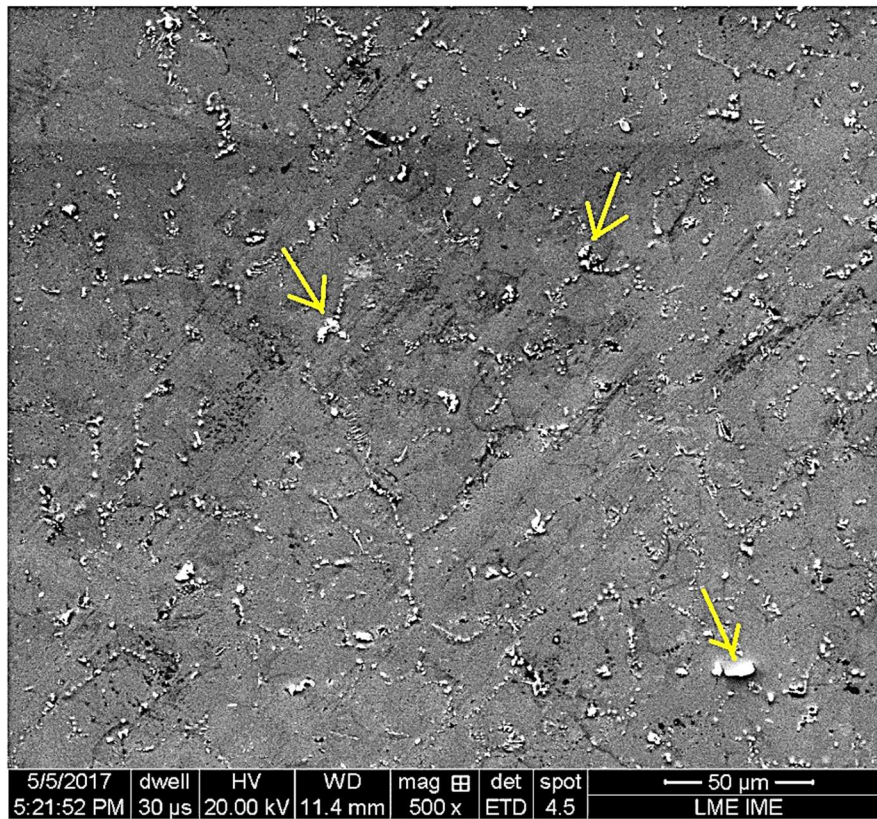


FIG. 4.2 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x com uso do detector de elétrons secundários, com indicativo de segunda fase (seta amarela), através do MEV.

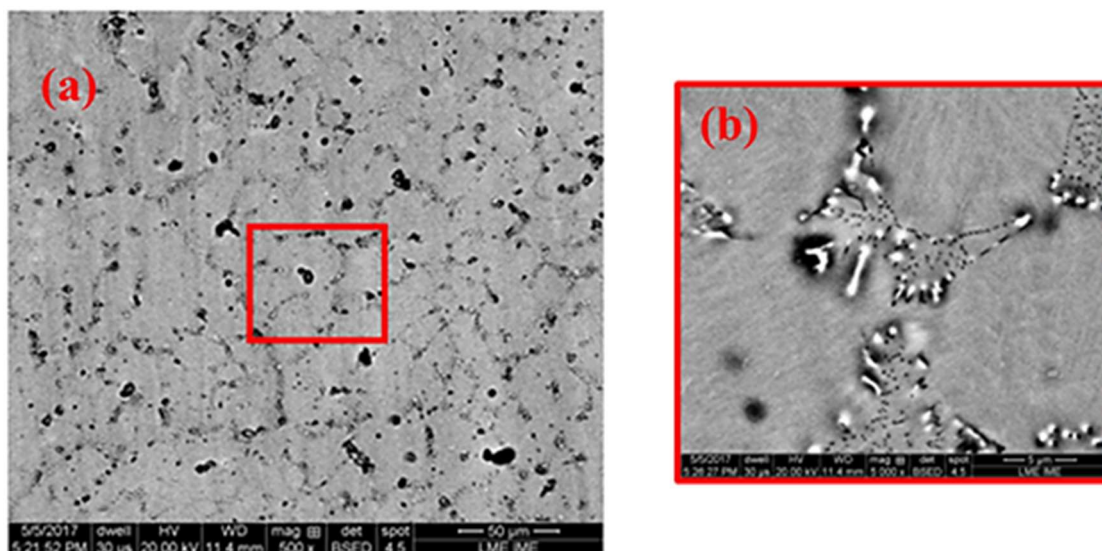


FIG. 4.3 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x e detector de elétrons retroespalhados: (a) com aumento de 500 x no mesmo campo destacado na FIG. 4.2 e (b) Detalhes de segunda fase / inclusões presentes na microestrutura, com aumento de 5000x, através do MEV.

Com base nas análises de DRX (FIG. 4.4), verificou-se que o material a temperatura ambiente apresenta picos da fase B2 (austenita), pela difração dos planos (100) e (110). No trabalho prévio realizado por PELEGRINI *et al.* (2017), foi constatado que a microestrutura do lingote da liga em estudo (VIM 74), resultante da refusão no forno VAR do ITA, apresenta uma estrutura dendrítica típica da solidificação de ligas metálicas, onde pode-se observar a presença grãos associados a matriz com coloração escura circundados por partículas mais claras segregadas na região interdendrítica (FIG. 4.5). Os autores ainda afirmam que com base nas análises pontuais de EDS (FIG 4.6) que estas partículas estariam relacionadas a inclusões advindas do processo de fusão em forno VIM, por estarem associadas a Ti, C, O e Ni, em forma de TiC e Ti_2Ni_4O – inclusões típicas das ligas de NiTi elaboradas em forno de indução a vácuo (VIM) com cadinho de grafite (OTUBO, *et al.*, 2006; OTUBO, *et al.*, 2008; KOCICH, *et al.*, 2013)

Porém, não foi possível detectar picos de difração do óxido Ni_2Ti_4O , do carbeto TiC e da segunda fase precipitada na forma de Ni_xTi_y , a princípio evidenciados pelo indicativo de compostos de menor e maior peso atômicos na região interdendrítica, observada com auxílio do detector de retroespalhados. Isto pode ser justificado pelo limite de detecção da técnica de DRX vinculado as mínimas frações volumétricas e dimensão das partículas/precipitados de interesse.

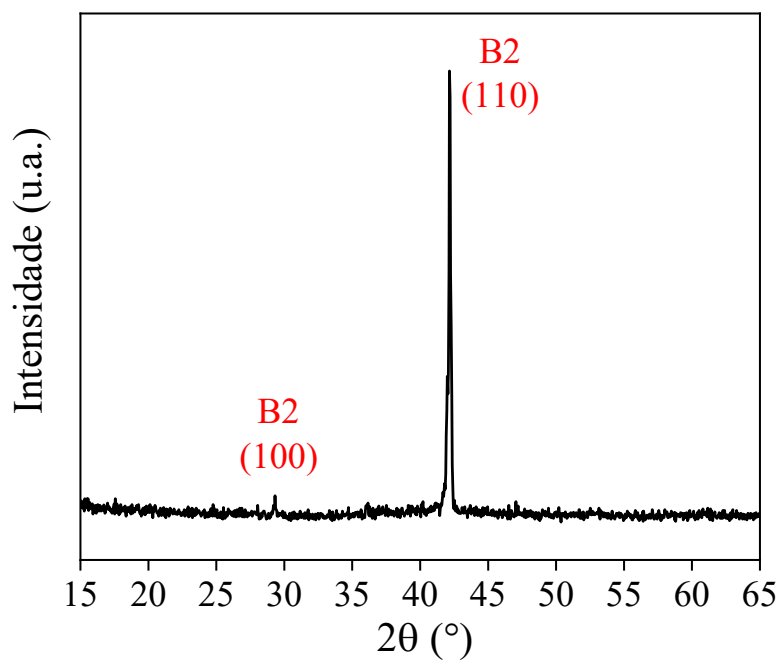


FIG. 4.4 – Difratoograma da amostra VIM74 Refundida em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).

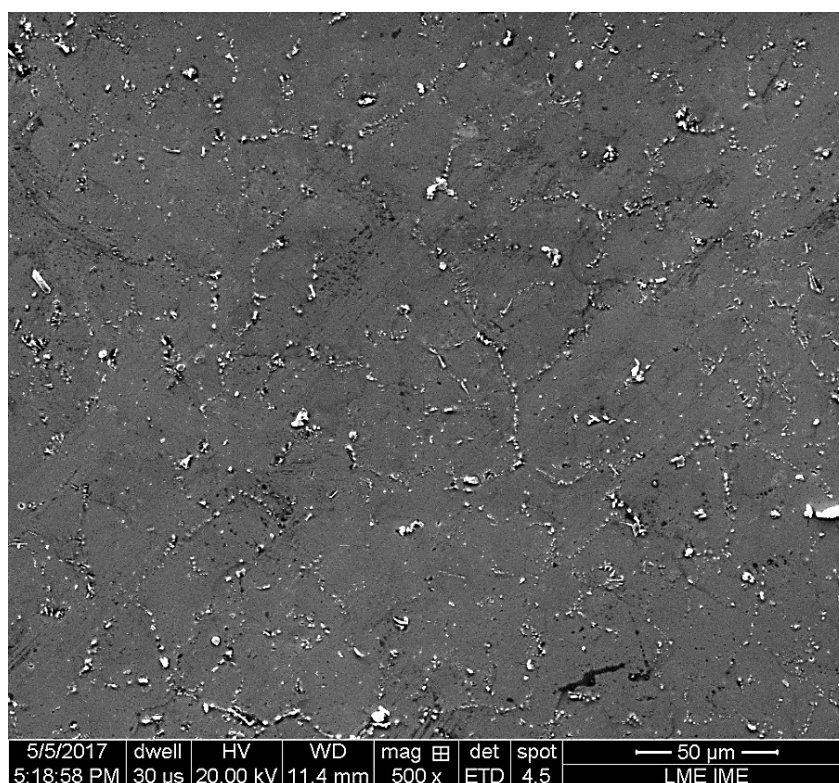


FIG. 4.5- Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida, com aumento de 500 x, por MEV. (PELEGRINI *et al*, 2017).

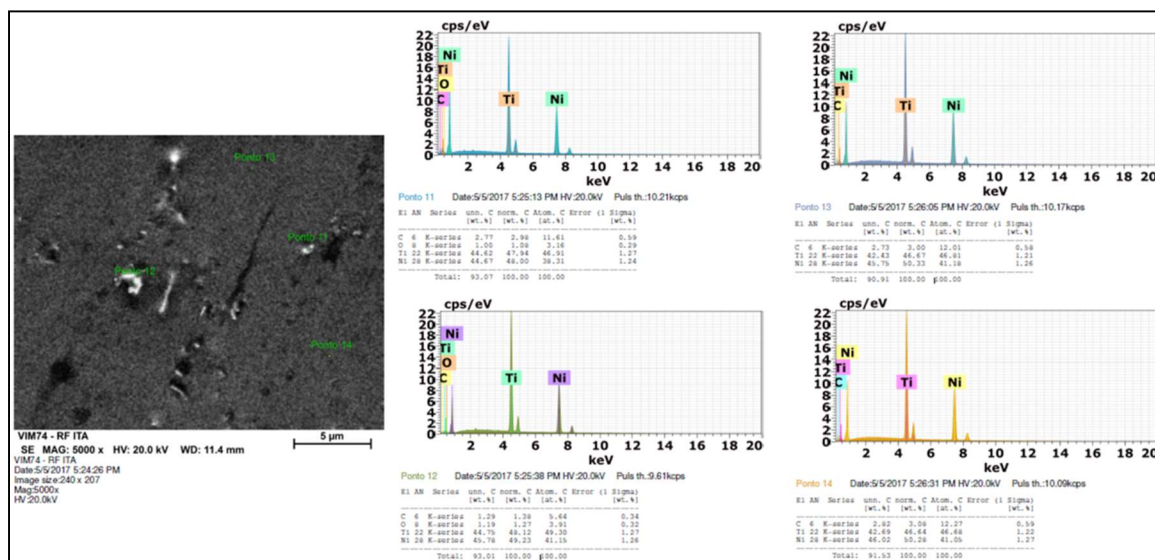


FIG. 4.6 - Análise de EDS da amostra VIM74 refundida (PELEGRINI, 2017).

A técnica de DSC foi empregada com a finalidade de observar as transformações de fases, possibilitando a definição das respectivas temperaturas de transformação de fase da amostra VIM74 refundida (FIG. 4.7).

O material refundido apresentou um pico bem definido da transformação martensítica e reversa de B2 ↔ B19', sem a clara formação de fase R intermediária

Com isto estabeleceu-se as temperaturas de transformação martensítica no resfriamento, M_i em 3,1 °C e M_f em -31,3 °C, e a respectiva reversão no aquecimento, onde A_i é igual a -7,3 °C e A_f um pouco acima da temperatura ambiente, a 31,7 °C, o que é esperado nas ligas ricas em Ni (OTSUKA, 2005), conforme observado na FIG. 4.5. De acordo com o diagrama de equilíbrio Ni-Ti (FIG. 2.6) esse resultado sugere uma certa homogeneidade composicional na matriz de NiTi, pelo fato da liga já apresentar transformações martensítica e reversa na condição refundida.

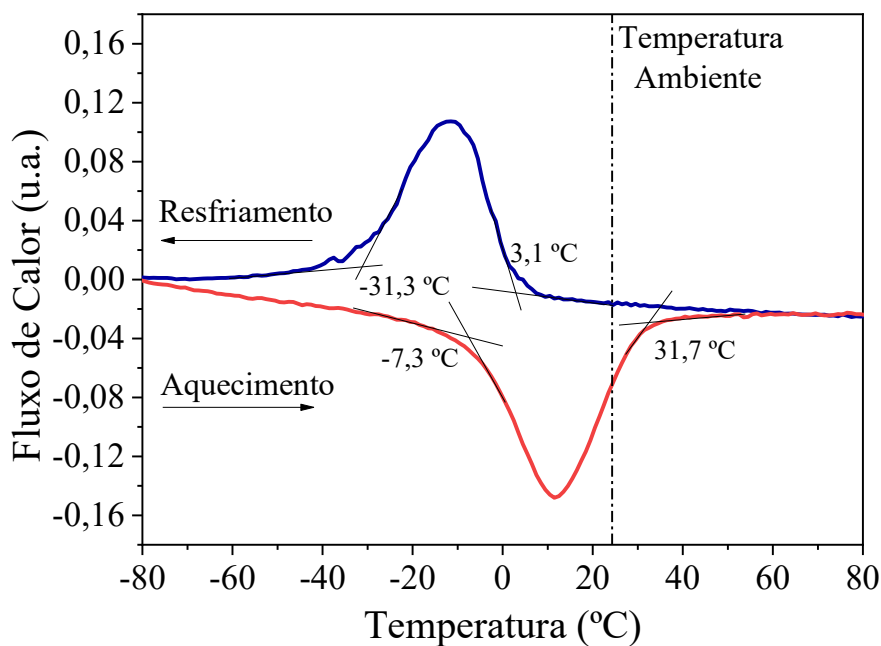


FIG. 4.7 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra refundida (VIM74 Refundido).

4.2 VIM74 RECOZIDO

Ao analisar a amostra da seção transversal (centro e borda) do lingote deste material após recozimento para homogeneização a 950 °C por 2 horas, foi possível constatar uma significativa modificação microestrutural em relação a condição somente refundida.

A análise microestrutural da amostra recozida realizada pelo ensaio de MO, com aumento de 100x, 200x e 500x, conforme apresentada na FIG. 4.8 apresentou a redução das partículas e/ou inclusões após o tratamento térmico de recozimento. Similar a condição refundida, a borda da amostra (FIG. 4.6 (a), (b) e (c)) apresenta uma estrutura mais refinada que a região central, conforme a FIG. 4.6 (d), (e) e (f), herança do resfriamento mais acelerado durante a solidificação da liga refundida no cadinho de cobre refrigerado com água (FRENZEL *et al*, 2004). A estrutura na parte central apresenta um valor médio de tamanho de grão de 1,4 mm \pm 1,4mm. Pode-se observar um aumento do tamanho de grão quando comparado com a amostra Refundida (0,9 mm), isso está relacionado ao efeito do tratamento térmico imposto ao material.

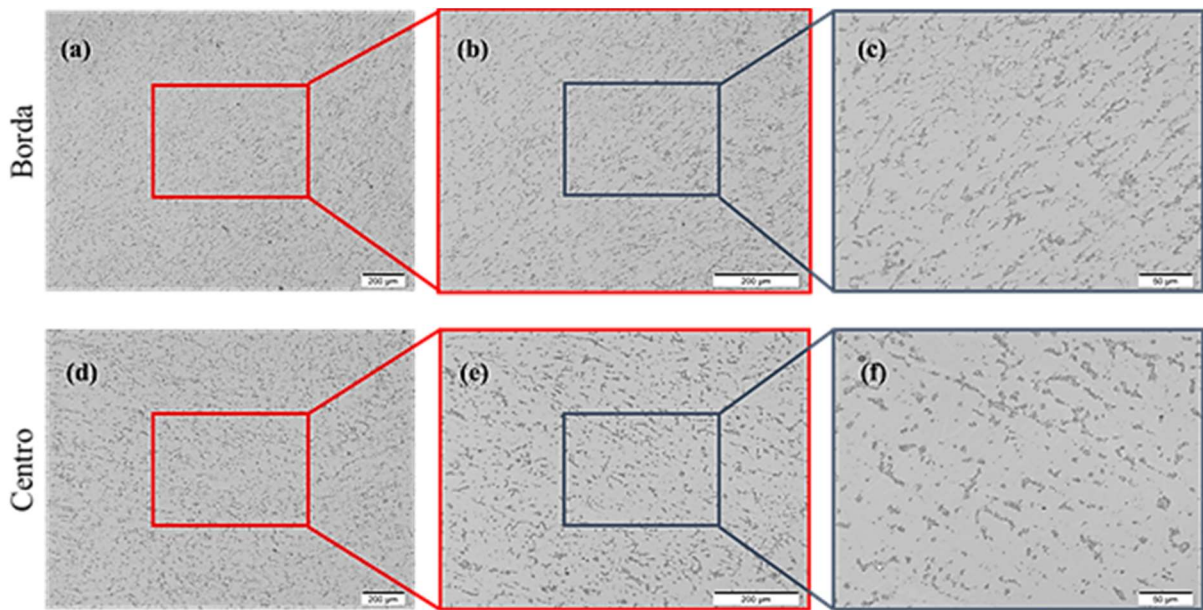


FIG. 4.8 – Microestrutura da liga VIM74 na condição recozida a 950 °C/2 h com aumentos de 100x, 200x, 500x. As micrografias (a), (b) e (c) correspondem à região da borda e (d), (e) e (f) correspondem à região central da amostra, através do MO.

A análise da microestrutura resultante do tratamento de homogeneização (FIG 4.9 (a) e (b)) caracteriza-se por uma redução na fração de partículas associadas às regiões interdendríticas, onde na amostra refundida, essas faziam-se presentes de forma contínua delineando os contornos entre as dendritas. Dessa forma, pode-se sugerir que parte destas partículas presente no material refundido, que não são observadas no material recozido, estão associadas a segunda fase vinculadas aos intermetálicos Ni_xTi_y (ricos em Ni ou Ti), os quais são formados no sistema Ni-Ti durante o processo de solidificação e passíveis de dissolução através de operações de tratamento térmico ou termomecânico em temperaturas superiores a 850 °C, a observar na FIG.4.10 (a) e (b) (NISHIDA, WAYMAN, HONMA, 1986). Concluindo também que as partículas restantes que ainda se fazem presentes no material homogeneizado podem estar associadas: a inclusões (TiC e Ti_4Ni_2O), devido a sua impossibilidade da dissolução (CODA, 2012) (QIUHUI, 2018); a presença de alguma segunda fase, que não teve sua dissolução completa ao longo das duas horas de encharque do tratamento e/ou formada durante o resfriamento lento (10 °C/min) após o encharque do tratamento de recozimento para homogeneização (FAN, 2017).

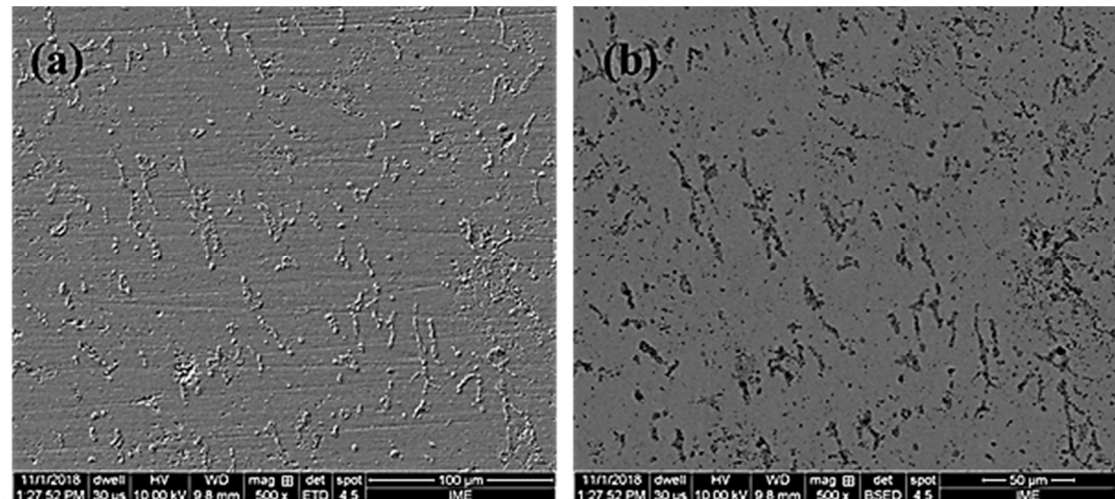


FIG. 4.9 – Microestrutura da liga VIM74 após processo de recozimento, com aumento de 500 x: (a) detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, através do MEV.

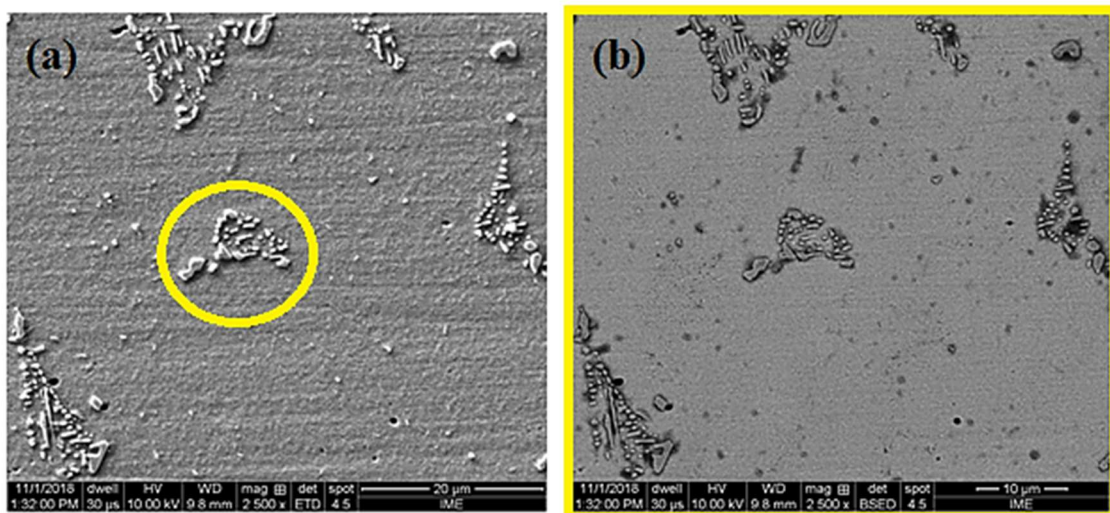


FIG. 4.10 – Microestrutura da liga VIM74 após processo de recozimento, observada na FIG. 4.7, destacando em maior aumento (2500x) a presença de segunda fase vinculadas aos intermetálicos Ni_xTi_y : (a) detector de elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, através do MEV.

O ensaio de DRX realizado a temperatura ambiente, evidenciou os picos da matriz B2 (austenita), pela difração dos planos (100), (110) e (200) (FIG. 4.11), com maior intensidade quando comparado ao resultado da amostra refundida. Ainda foi possível observar um indicativo de presença de picos de fase martensita - B19' (-111) e (020), provavelmente formada pelo procedimento de preparo do material. O ensaio revelou que o recozimento modificou as características estruturais da liga, promovendo a dissolução de precipitados e por consequência, aumentando o percentual de Ni presente na matriz e, por conseguinte incrementando a fração da fase B2 que define a matriz austenítica (OTSUKA, 2005; FRENZEL, 2012). As ligas de NiTi são comumente produzidas pelos métodos VIM e VAR,

mas estes processos necessitam que o lingote seja refundido e solubilizado, a fim de garantir a sua homogeneização (FRENZEL, 2004a).

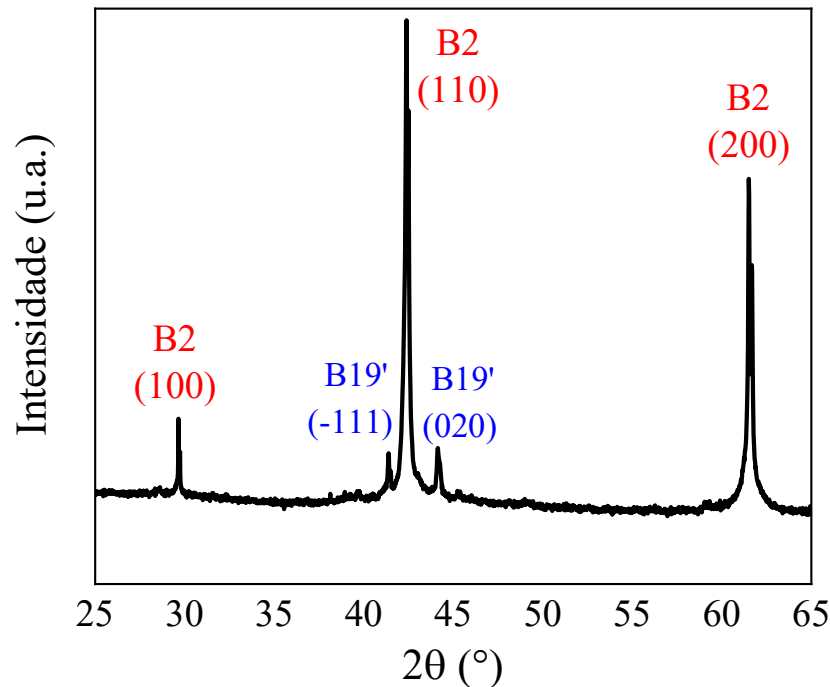


FIG. 4.11 – Difratograma da amostra VIM74 Recozido a 950 °C/2h em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).

Através da análise DSC da amostra VIM74 Recozido a 950 °C/ 2h, apresentada na FIG. 4.12, é possível reforçar a afirmação que o tratamento térmico conduzido contribuiu para a homogeneização estrutura da liga em questão. Tal constatação se dá pelas análises das suas respectivas curvas de DSC, pela forma e posição dos picos associadas as transformações de fase martensítica e reversa. Apesar do material refundido ter apresentado um pico de transformação de $B2 \rightarrow B19'$ no resfriamento e a respectiva reversão no aquecimento $B19' \rightarrow B2$, na curva de DSC da amostra homogeneizada (VIM 74 Recozido), os picos aparecem mais estreitos e mais bem definidos (em termos de pico e linha base), retratando as mesmas transformações. Somado a isto, é possível observar que as temperaturas de transformação martensítica e reversa, com exceção do fim da transformação martensítica, se deslocam para temperaturas mais baixas (conforme as FIG. 4.5 e 4.10, e TAB. 4.1). Este comportamento é indicativo que matriz metálica de NiTi foi ligeiramente enriquecida de Ni durante tratamento térmico através da dissolução de partículas de segunda fase associadas aos intermetálicos

Ni_xTi_y , ricos em Ni do sistema Ni-Ti (SOMSEN *et al*, 1999). Este comportamento corrobora com os resultados apresentados por Safdel *et al.* (2017) e S. Jiang *et al.*(2013b), que estudaram o tratamento térmico de homogeneização em uma liga de NiTi com composição de 50,5%at. Ni e 49,1%at. Ti, na temperatura de 950 °C durante 2 horas e resfriada em água, com o intuito de obter uma matriz homogeneizada.

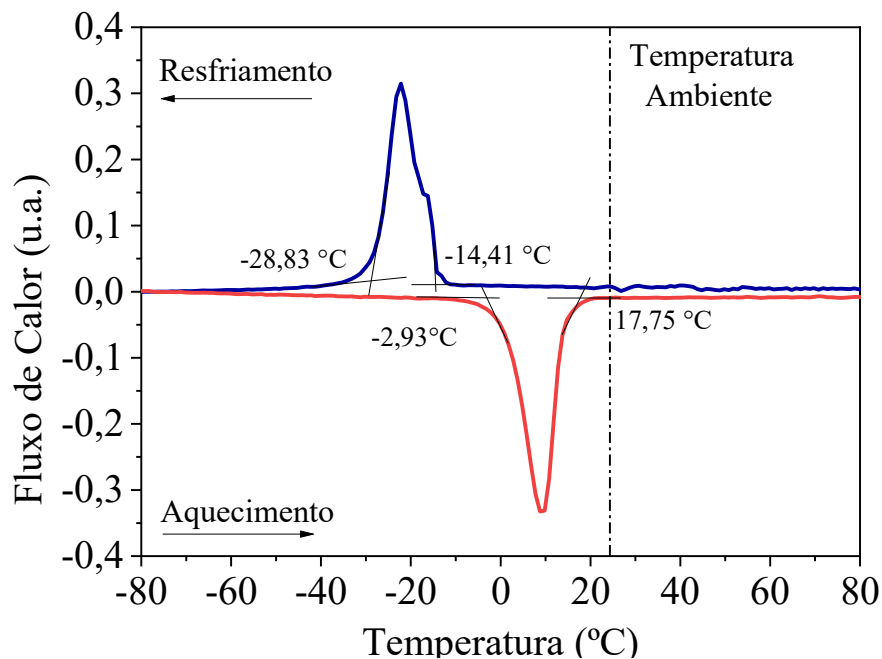


FIG. 4.12 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra homogeneizada na temperatura de 950 °C/2 h.

TAB. 4.5 - Temperaturas de transformação de fase das amostras nas condições refundida e recozida para homogeneização.

Condição Estrutural	Temperaturas de Transformação (°C)			
	M_i	M_f	A_i	A_f
Refundida	3,10	31,30	-7,30	31,70
Homogeneizada	-14,41	-28,83	-2,93	17,75

A realização da caracterização da liga refundida e recozida é de grande importância, a fim de se verificar as condições do material em seu estado de partida. A amostra que foi recozida apresentou características de homogeneização em condições satisfatórias para que se realize os testes de compressão a quente realizados no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50), bem como o processamento de forjamento rotativo a quente proposto.

4.3 VIM74 H1 E VIM74 H2

Os resultados referentes as duas amostras processadas no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) nomeadas de acordo com a taxa de deformação do ensaio 10^{-1} e 10^{-2}s^{-1} , como VIM74 H1 e VIM74 H2, respectivamente são apresentados a seguir.

Para melhor entendimento dos resultados a seguir, vale observar que o processamento realizado, o resfriamento até 300 °C e o tempo de 3s não deve ter promovido nenhuma formação significativa de segunda fase termicamente, devido à baixa temperatura e tempo curto de permanência para promover algum envelhecimento significativo (OTSUKA, 2005).

De forma a conduzir análise microestrutural destas amostras, foram realizados cortes transversais ao eixo de aplicação dos esforços compressivos sobre as mesmas, para observar dos aspectos desenvolvidos em três regiões: região que sofreu embarrilhamento durante o ensaio de compressão (B - borda), região da superfície de contato com a máquina de compressão (S - superfície) e região central (C - centro) (FIG. 4.13).

Na FIG. 4.14 são destacadas as regiões que sofrem maiores tensões quando submetidas a esforços compressivos e por consequência, a mudança microestrutural do material, exceto pelas regiões próximas a superfície que tem escoamento plástico restringido pelo atrito resultante do contato da superfície da amostra com o ferramental de compressão.

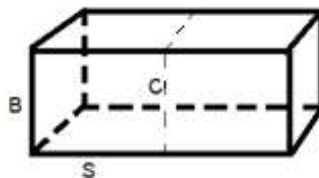


FIG. 4.13 – Esquema das regiões para análise microestrutural das amostras que sofreram compressão pelo simulador termomecânico Gleeble[®].

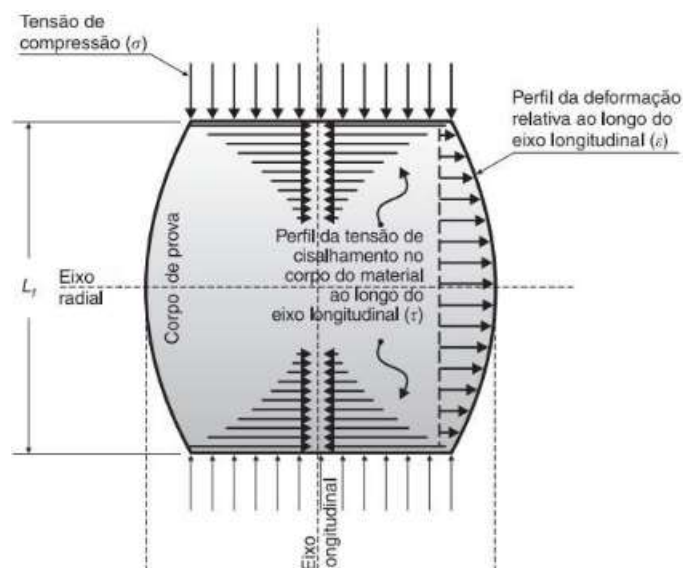


FIG. 4.14 – Regiões para análise microestrutural das amostras que sofreram compressão pelo simulador termomecânico Gleeble®.

As características microestruturais do material são diretamente dependentes dos tratamentos termomecânicos que foram aplicados durante o processo de fabricação, podendo promover a precipitação ou dissolução dos precipitados, redução de defeitos, transformação de fases, e características relevantes às propriedades estruturais e funcionais da liga (OTUBO *et al.*, 2006).

A região (S) das amostras se encontram em contato com a superfície do ferramental de compressão da máquina, devido a isto forças de atrito são estabelecidas resultando em um gradiente de tensões que incrementa das bordas (B) até o centro (região C) das amostras e gera um volume de material adjacente de fluxo plástico restringido com aumento das tensões. Assim, a região (S) localiza-se em um ponto onde a tensão é máxima, mas devido o atrito, tem sua deformação plástica restringida, conseqüentemente, as modificações estruturais da liga nesta região são mais influenciadas pela componente térmica do que a componente mecânica da ciclagem termomecânica. Por outro lado, a região C (centro) por estar distante da S (superfície) da amostra em contato com a superfície do ferramental de compressão e estar sujeita a tensões em maior intensidade, o que por conseqüência, não restringe o fluxo plástico inferindo em maiores deformidades e propiciando encruamento como energia potencial para ativar os fenômenos de restauração da estrutura deformada a quente e avanço na dissolução de precipitados se a recristalização dinâmica se colocar presente ou precipitação induzida por deformação no caso do favorecimento a ocorrência de recuperação dinâmica.

Os resultados obtidos pela MO das regiões (B), (C) e (S) das amostras processadas no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50) são apresentados na FIG. 4.15 e 4.16.

Na FIG. 4.15, são apresentados os resultados da amostra VIM74 H1. Na região B (Borda) é possível observar que os grãos foram modificados em sua estrutura na direção da tensão aplicada durante a compressão, além de poder observar a transição entre esta região e da região S (Superfície). Na região S como observado, ocorreram poucas mudanças em sua microestrutura em virtude da resistência do material em sofrer. Na região C (Centro) observa-se maiores mudanças na microestrutura, com maior alongamento dos grãos em direção às bandas das tensões impostas e apresentaram um valor médio de tamanho de grão de $2,4 \text{ mm} \pm 2,0 \text{ mm}$. Microestruturas semelhantes podem ser observadas nos resultados de Jiang, Zhang (2011) (FIG. 2.18 (a)), que reportaram a possibilidade da ocorrência de recristalização dinâmica em virtude da taxa de deformação imposta e temperatura.

O mesmo comportamento foi observado na amostra VIM74 H2 (FIG. 4.16) em relação às áreas B (Borda), C (Centro) que apresentou um valor médio de tamanho de grão de $1,3 \text{ mm} \pm 0,7 \text{ mm}$ e S (Superfície). Ao comparar as diferentes taxas empregadas, observa-se que em todas as áreas observadas na amostra VIM74 H2 ocorreu um maior refinamento dos grãos. Esse refinamento possivelmente ocorreu devido a menor taxa de deformação aplicada (10^{-2} s^{-1}).

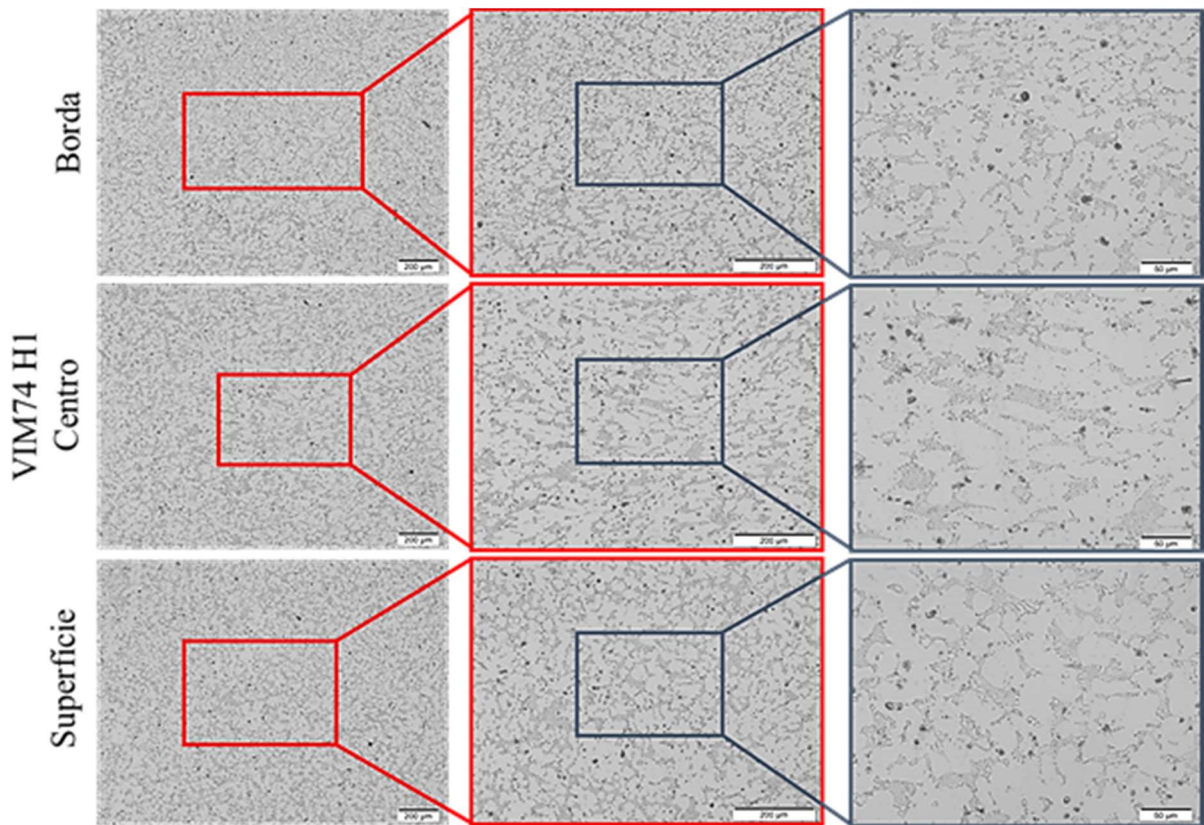


FIG. 4.15 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H1 com aumentos de 100x, 200x, 500x.

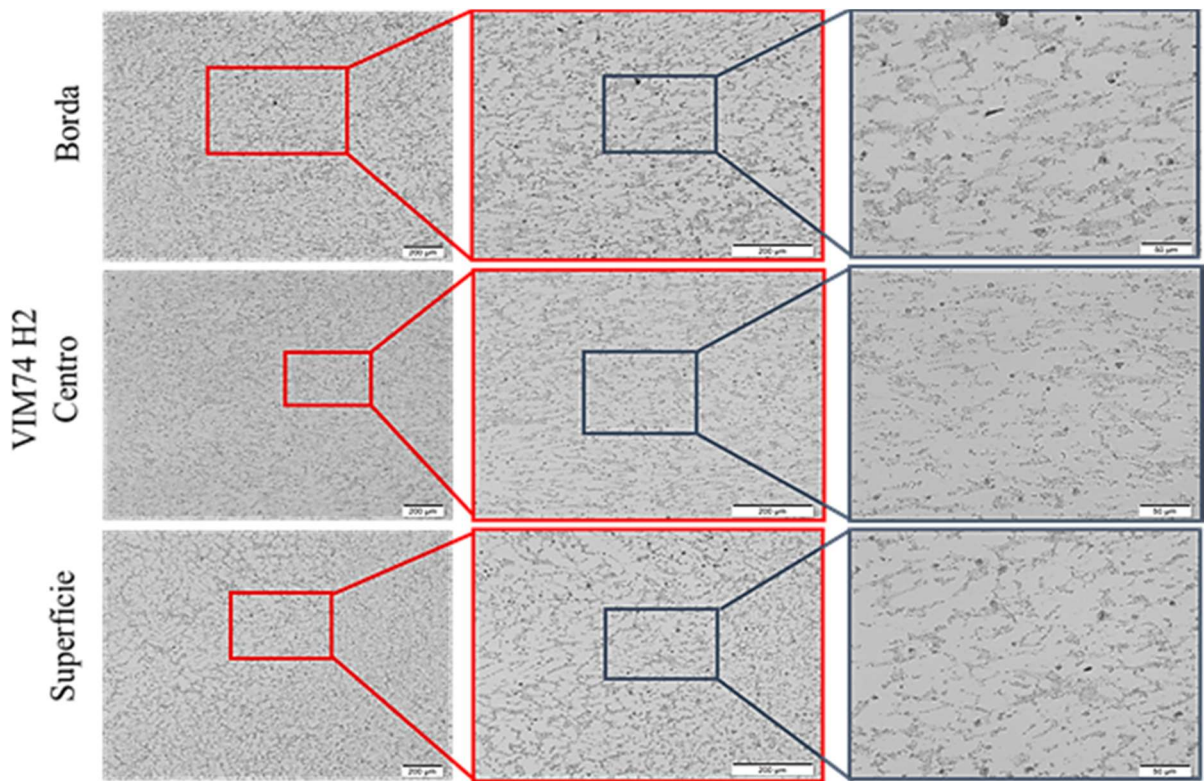


FIG. 4.16 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H2 com aumentos de 100x, 200x, 500x.

Ao se observar as micrografias proveniente da região B (Borda) da seção transversal das amostras VIM74 H1 e VIM74 H2 (FIG. 4.17 e 4.18 (a) e (b)), pode-se confirmar um significativo refinamento microestrutural, observado no ensaio de MO, em ambas as taxas adotadas, através da redução das regiões associadas a matriz circundadas por partículas de segunda fase e/ou inclusões quando comparada a condição recozida para homogeneização (FIG. 4.7 e 4.8). No entanto, para a amostra resultante do processamento com taxa de deformação da ordem de 10^{-1} s^{-1} (VIM74 H1 – FIG. 4.17) ainda é possível observar claramente o delineamento de contornos de grãos da matriz com aspecto equiaxial.

Através das micrografias pode-se observar as evoluções microestruturais da liga quando submetida ao processo termomecânico no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50), onde destaca-se nesta região ocorre maior quantidade de segunda fase de precipitados Ni_xTi_y . Na FIG. 4.24 da amostra VIM74 H1, pode-se constatar o gradiente de tensões entre a região de maior estado compressivo (C) em direção à borda (B) da amostra, onde os grãos encontram-se também alongados, porém com menor concentração, também em virtude da região sofrer com menores tensões. Na região central, onde os esforços se deram com maior intensidade, os grãos encontram-se em maior concentração e alongamento, o que corrobora com os resultados do MO, não obstante, a região da superfície também não se observou alterações significativas, confirmando a resistência a deformações da região. A amostra VIM74 H2 (FIG.4.18) sofreu também esforços compressivos, mas com maior refino da microestrutura nas regiões C (Centro) e B (Borda), enquanto na região S (Superfície) observa-se que não houve mudanças significativas, isto ocorre em função da taxa de deformação ser menor em relação à amostra H1.

Com base nos resultados preliminares obtidos da VIM74 Refundido e VIM74 Recozido, pouco pode-se inferir quanto a natureza das partículas de segunda fase presentes nestas, e pelo seu aparente aumento de fração de partículas de segunda fase em relação a condição recozida para homogeneização. No entanto, a literatura indica que pela ausência de forças eletromagnéticas durante o processo de fusão no forno VAR, as quais se fazem presente no forno VIM, isso pode trazer variações composicionais e microestruturais ao longo do volume do fundido resultante da fusão/refusão no VAR (FRENZEL, *et al.*, 2004). O que pode ser uma das justificativas para variações microestruturais entre as amostras coletadas para as análises

das diferentes condições em comparação (VIM74 Recozido e processadas no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50) - VIM74 H1 e VIM74 H2).

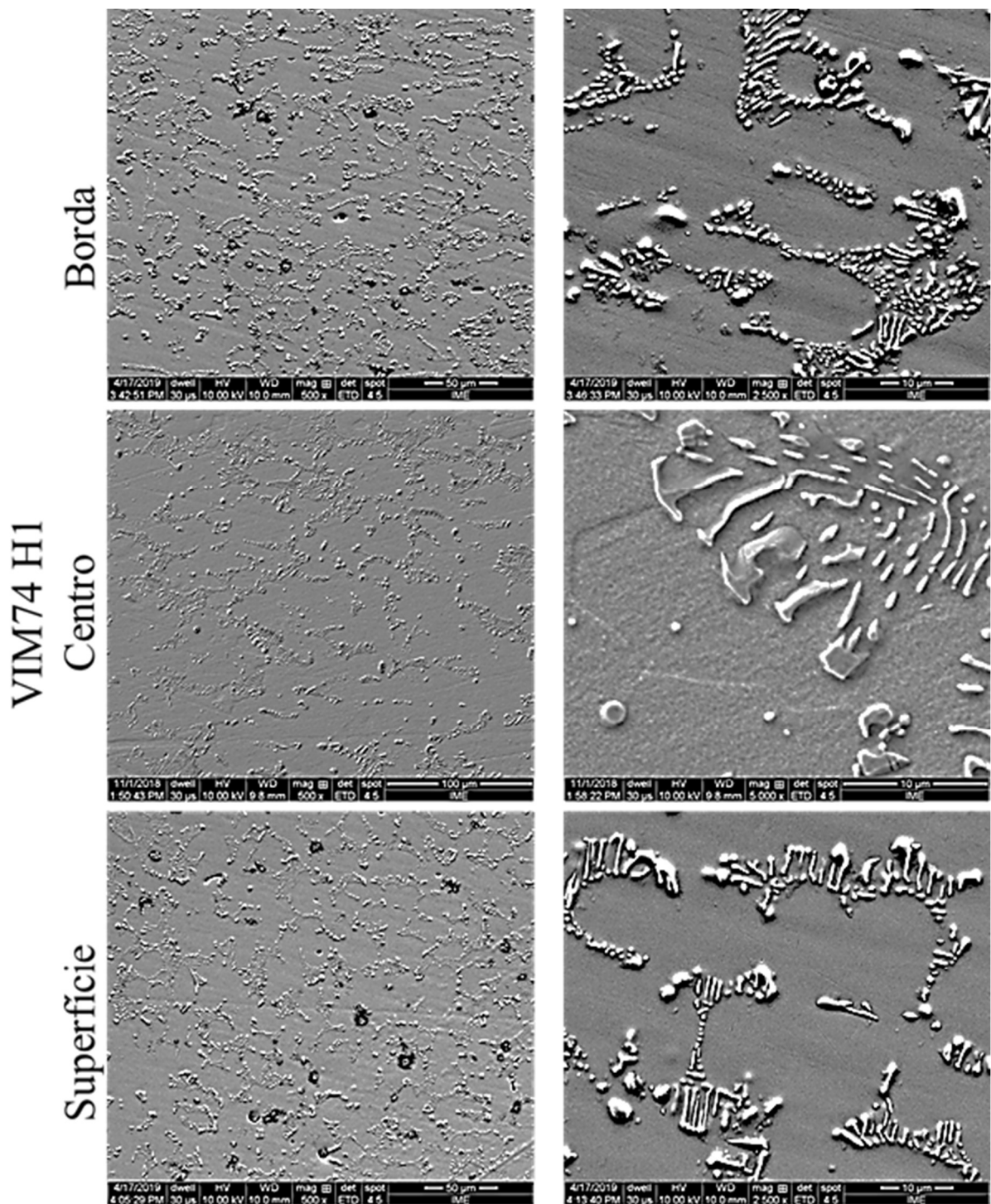


FIG. 4.17 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H1 obtidas com auxílio do MEV.

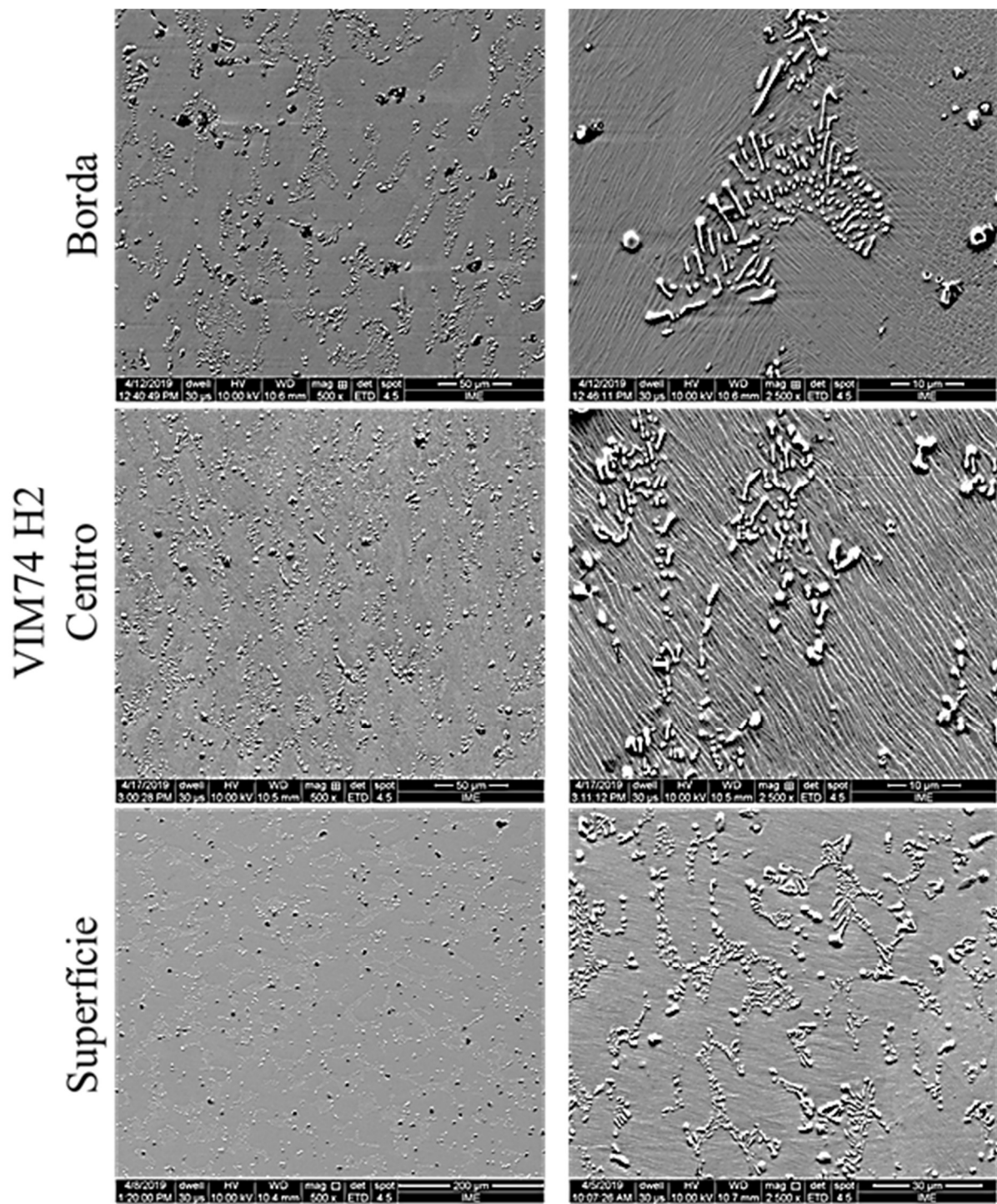


FIG. 4.18 – Microestrutura da região (B) Borda, (C) Centro e (S) Superfície da liga VIM74 H2 obtidas com auxílio do MEV.

Segundo os resultados do ensaio de DRX da amostra VIM 74 H1 (FIG 4.17 seguindo o esquema FIG 3.10) que foi realizado ao longo o ciclo termomecânico que foi imposto na amostra, como apresentado no esquema da FIG. 3.10, desde a temperatura ambiente, antes e após as deformações a 850 °C. Pode-se observar que os picos de difração do difratograma antes da deformação, relativos ao primeiro passe (ponto 1 FIG.4.19) a temperatura ambiente, não se apresentaram bem definidos e são vinculados a fase martensítica B19' (aumento 1 FIG. 4.19), em consequência da camada com altos níveis de encruamento, oriunda na preparação das amostras para este ensaio. Após o aquecimento e primeiro passe de deformação a 850 °C (2 FIG. 4.19), pôde-se observar o surgimento do pico de austenita B2 (110) e o desaparecimento dos picos associados a martensita B19' (111), sendo justificado pela alta temperatura do ensaio. De acordo com o avanço do ensaio com os passes de deformação (pontos 4, 6, 8 FIG 4.19) subsequentes concomitantes a ciclagem térmica (pontos 3, 5, 7, 9 FIG. 4.19) pôde-se observar o deslocamento dos picos de difração mais significativo, por meio do incremento da deformação, para valores maiores de 2θ . Este deslocamento pode estar associado à deformação imposta no ensaio e subsequente embarrilhamento da amostra, que altera a posição da superfície irradiada pelo feixe incidente.

Os precipitados evidenciados no difratograma, na FIG.4.19 (aumento do difratograma 10), Ni_4Ti_3 (2 1-2) e (401) e Ni_3Ti (202) são sugestivos em virtude da temperatura em que o ensaio foi realizado e a taxa de deformação imposta, já as inclusões de TiC (200) estão presentes em função do processo de fusão da liga no forno VIM.

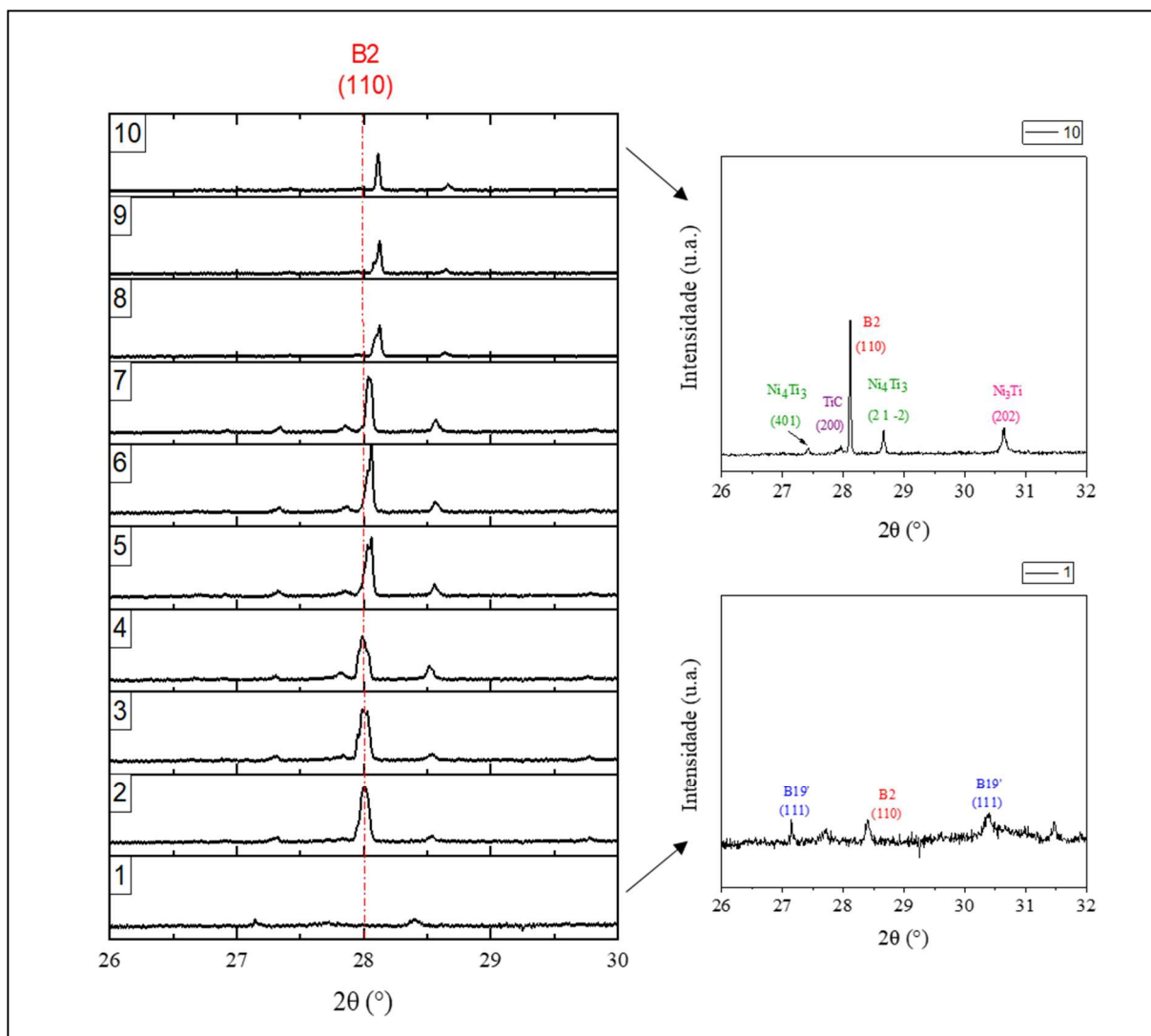


FIG. 4.19 – Difratoograma da amostra VIM74 H1 em temperatura de 850 °C (análise conduzida com comprimento de onda 1,0332 Å), como apresentado no esquema da FIG. 3.10.

4.4 AMOSTRA FORJADA

É sabido que neste trabalho o lingote da liga em estudo foi previamente recozido a 950 °C/2 h (FIG.3.6), com isso, dar-se ao início as etapas do forjamento rotativo a quente que inicialmente foi proposto nos trabalhos de Teixeira (2013), Ribeiro (2015) e Rodrigues (2018). Além de visar que o forjamento a quente fosse realizado no campo austenítico, adotou-se o incremento da temperatura de reaquecimento (do lingote/barra deformada) que antecede a cada etapa de redução no forjamento de 800 para 950 °C, concomitante com o

aumento do número de passes de 4 para 5 nas etapas de deformação. Vale ressaltar que quando o lingote/ barra é retirado do forno, na etapa de reaquecimento para o forjamento rotativo a quente até a inserção na forja, ocorre a redução de temperatura. Caso a redução de temperatura seja muito grande, pode acarretar na dificuldade da redução dimensional da seção transversal durante a deformação a quente em relação ao passe anterior. Se a temperatura estiver muito abaixo de 800 °C, não atingindo o nível mínimo de força motriz para que a estrutura austenítica do lingote/barra seja recristalizada a partir da estrutura encruada da austenita, pode acarretar somente o fenômeno de recuperação e endurecimento, e até mesmo a propagação de trincas (WU, 2002).

Para complementar este trabalho foi realizado nas instalações do IME a simulação física do reaquecimento do lingote realizado nas instalações do ITA, para assim traçar o perfil do resfriamento do material, com o intuito de verificar a perda da temperatura do lingote quando sai do forno mufla até o processo de deformação na forja rotativa.

O monitoramento do resfriamento do lingote reaquecido a 950 °C durante 10 min, com pirômetro óptico configurado com valores de emissividade de 0,70 e 0,65, encontra-se na seção de Anexos deste trabalho (FIG 8.1). A curva obtida é em função do tempo entre a retirada do lingote do forno, inserção na forja e deformação do material, estimado no intervalo de tempo de 15 e no máximo 20 s. Com a emissividade de 0,70 e tempo de 20 s, o lingote apresentou a temperatura de 757,78 °C, e com a emissividade de 0,65 durante 20 s, 802,15 °C. Avaliando os decréscimos das temperaturas no intervalo de tempo, os mesmos ainda foram superiores (intervalo entre 750 e 800 °C) em relação a temperatura do primeiro processamento dos trabalhos realizados por Teixeira (2013), Ribeiro (2015) e Rodrigues (2018), pelo fato de terem reaquecido a uma temperatura de somente 800 °C. De acordo com a literatura essa temperatura é adequada para realização da deformação deste material, uma vez que não promove a formação de camadas de óxidos significativas e facilita a deformação do material (SABURI, 1998). É claro que é importante ressaltar com a redução da seção transversal da barra com progresso das etapas de redução no forjamento que a perda de temperatura no transporte do forno de reaquecimento para a forja torna-se mais significativa.

Ao analisar a amostra da seção transversal e longitudinal (centro) (FIG 4.20) deste material após forjamento rotativo, foi possível constatar uma significativa modificação microestrutural em relação a condição recozida que antecedeu ao forjamento rotativo a quente.

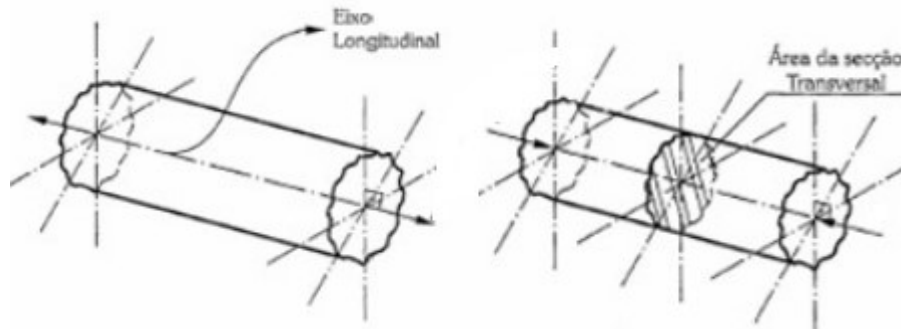


FIG. 4.20 – Esquema da análise da barra forjada demonstrado a seção transversal e longitudinal.

A análise da microestrutura da região central da seção transversal e longitudinal da amostra forjada foi observada por meio do MO, com aumentos de 100x, 200x e 500x, conforme as FIG. 4.21 e 4.22, onde a matriz é circundada pelas partículas de segunda fase devido ao suposto decréscimo na temperatura de forjamento em função da redução da seção transversal da barra ao longo do forjamento a cada etapa reaquecimento e retirada do forno. Quanto menor a temperatura de deformação maior a propensão a retenção de encruamento resultante da redução imposta a cada passe de forjamento. Na microestrutura observada na seção longitudinal é destacado o aspecto alongado, na direção de forjamento, o que é um indicativo ter apenas ocorrido recuperação da estrutura encruada nesta quinta etapa de forjamento em uma temperatura bem mais baixa de deformação do aquelas observadas nas primeiras etapas de forjamento.

Nas FIG. 4.21 e 4.22 são mostrados mostram o aspecto microestrutural da região central da seção transversal e longitudinal da amostra forjada a quente com uma taxa de deformação bem superiores àquelas simulados nos processamentos no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50), onde observa-se que após o processo termomecânico a microestrutura apresentou dissolução das partículas de segunda fase mais grosseiras, retratando um progresso na homogeneização da microestrutura com auxílio do processamento termomecânico via forjamento rotativo a quente e ainda pode-se verificar que essa amostra apresentou um valor médio de tamanho de grão de $60 \mu\text{m} \pm 11 \mu\text{m}$. Também pode-se observar que no interior da matriz existem regiões com maior rugosidade, podendo ser um indicativo de austenita encruada, advinda das cinco etapas de deformação a quente (OTSUKA, WAYMAN, 1998).

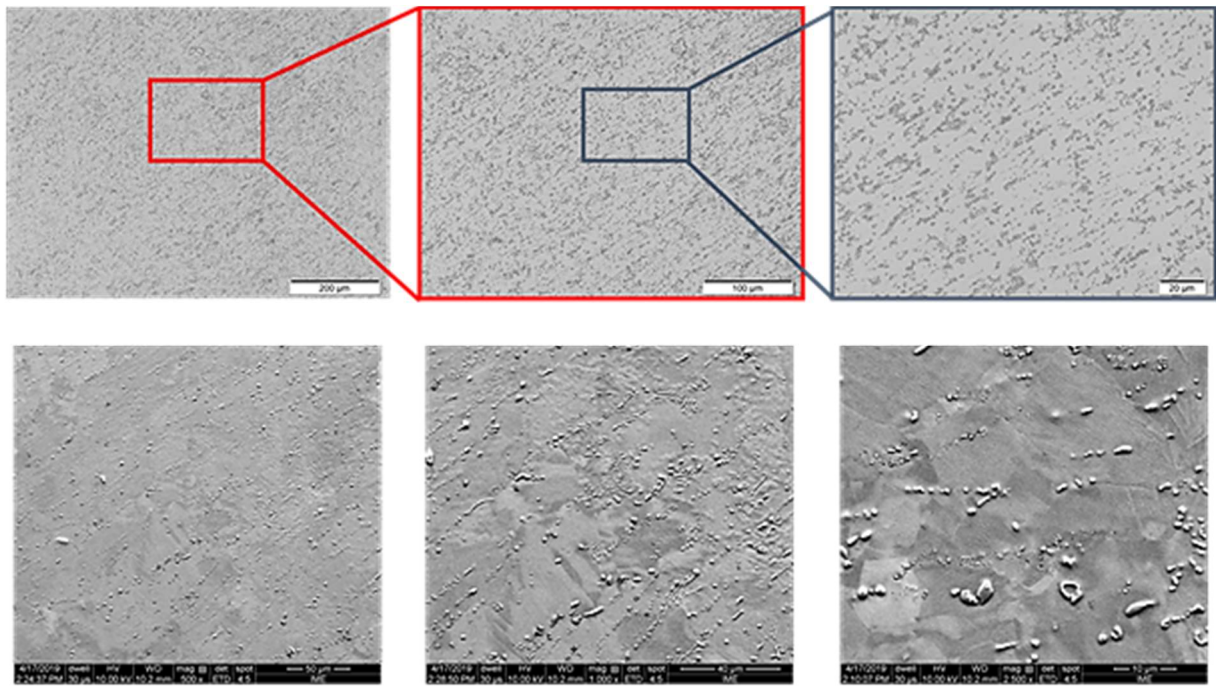


FIG. 4.21 – Microestrutura da seção transversal da liga VIM74 forjada, obtidas com auxílio MO e MEV.

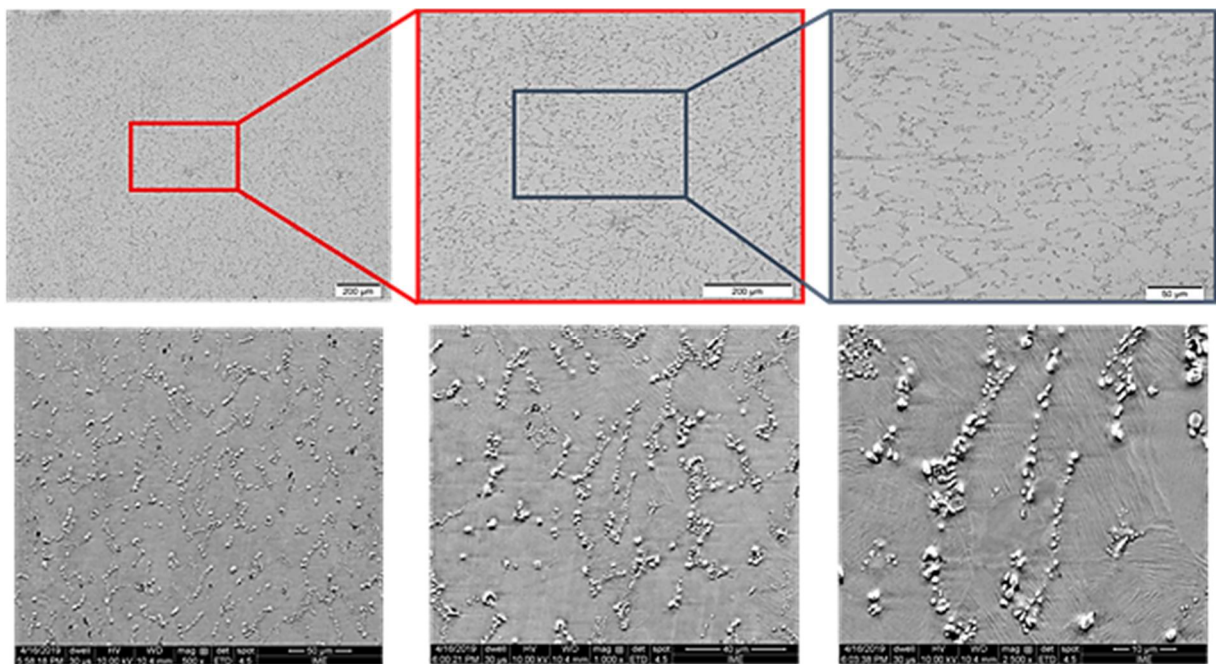


FIG. 4.22 – Microestrutura da seção longitudinal da liga VIM74 forjada, obtidas com auxílio do MO e MEV.

O ensaio de DRX (FIG. 4.23) realizado a temperatura ambiente, evidenciou picos da matriz B2 referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), porém com um indicativo de presença de picos de fase martensita - B19' (-111) e (020), provavelmente formada pelo

procedimento de preparo do material. Confirmando assim a matriz austenítica a temperatura ambiente após o processamento, como esperado para ligas ricas em Ni.

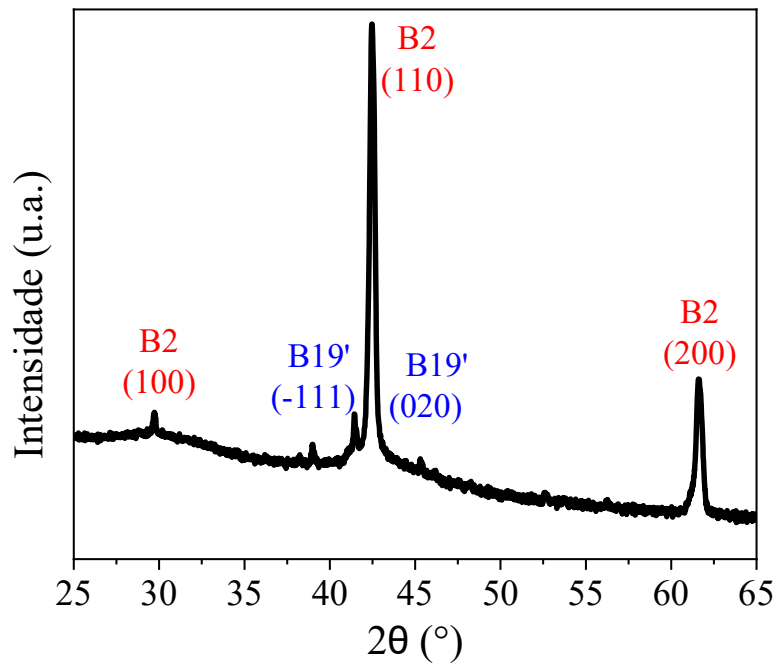


FIG. 4.23 – Difratograma da amostra VIM74 forjada em temperatura ambiente (análise conduzida com comprimento de onda 1,54 Å).

As curvas obtidas no DSC (FIG 4.24) não apresentaram informações suficientes para que se pudesse determinar as temperaturas que ocorrem as transformações de fases, tanto no resfriamento, quanto no aquecimento. As características apresentadas, tais como os picos indefinido, ou seja, não detectados, são associados ao encruamento excessivo da matriz através processamento termomecânico que foi imposto, uma vez que o material foi aquecido e transportado do forno mufla até a forja em 5 passes, o que promoveu a alteração dimensional da seção transversal da barra, o que por consequência, acentua o perfil de resfriamento por uma redução mais brusca da temperatura. Esses resultados estão de acordo aos resultados encontrados por Ribeiro (2015) e Rodrigues (2018), que identificaram comportamento semelhante no terceiro passe de deformação a quente da mesma liga em estudo.

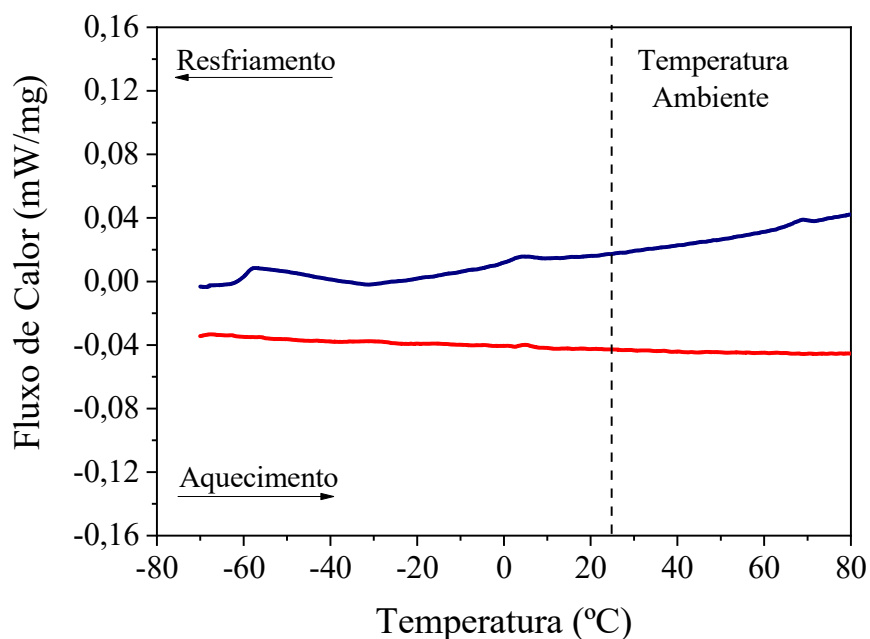


FIG. 4.24 – Curva de aquecimento e resfriamento de DSC da amostra VIM74 forjada a quente.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que:

- Mediante a comparação com os resultados de Rodrigues (2018), que ao proceder um tratamento térmico de recozimento no intuito de homogeneizar o material na temperatura e tempo proposto, em ambos os trabalhos pode-se observar a redução significativa de segunda fase do material;

- As taxas empregadas no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) apesar de serem inferiores às taxas presentes no forjamento rotativo, foram suficientes para indicar modificações estruturais na microestrutura do material. A taxa mais elevada (da ordem de 10^{-1} s^{-1}) através do seu aspecto microestrutural apresentou indícios da presença de recristalização. No entanto, a maior fração de segunda fase precipitada no material processado no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) com menor taxa de deformação (da ordem de 10^{-2} s^{-1}) a 850 °C deve-se possivelmente a temperatura de deformação associada a taxa de deformação impostas ao material possibilitarem somente a recuperação da estrutura encruada, propiciando em paralelo uma mais significativa precipitação induzida por deformação.

Apesar de não poder garantir que as reduções de forjamento rotativas fossem conduzidas a temperaturas iguais ou superiores a 850 °C, pode-se afirmar que o forjamento rotativo realizado no presente trabalho foi conduzido em temperaturas superiores àquelas

experimentadas por Teixeira (2013), Ribeiro (2015) e Rodrigues (2018). Esta afirmação é suportar com base na estimativa da perda de temperatura na transferência do lingote/barra do forno de reaquecimento para forja rotativo do material pré-recozido a 950 °C e reaquecido na temperatura de 950 °C, que de acordo com o monitoramento da redução da temperatura do lingote a o ser resfriado ao ar, em torno de 150 °C.

- Por meio das técnicas adotadas, caracterizações termofísicas (DSC) e estruturais (MO, MEV e DRX), constatou-se que o material de partida refundido e homogeneizado apresentou características de transformações martensítica e reversa associada a uma estrutura bruta de solidificação com redução da presença de segunda fase na região interdendríticas e melhor definição dos picos de DSC, promovido pelo recozimento para homogeneização. No entanto, o material relacionado ao forjamento rotativo na etapa final deixa de apresentar essas transformações, pela inexistência de picos na análises de DSC, e como também destaca-se na sua seção longitudinal uma microestrutura alongada na direção ao forjamento vinculada a uma matriz austenítica encruada, conforme o alargamento dos picos de DRX de B2. O que pode ser associado a uma temperatura mais baixa de entrada da barra na forja rotativa que propiciou um maior encruamento da estrutura deformada a quente pela ocorrência de somente recuperação como fenômeno de restauração da estrutura.

5 CONCLUSÃO

Baseado nos objetivos propostos para a presente dissertação e nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Tratamento térmico proposto para homogeneizar o material (950 °C/2h) foi satisfatório, pois apresentou uma redução significativa de segunda fase do material;

- As taxas empregadas na Gleeble® apesar de serem inferiores às taxas presentes no forjamento rotativo, foram suficientes para indicar modificações estruturais na microestrutura do material;

- A taxa mais elevada (da ordem de 10^{-1} s^{-1}) através do seu aspecto microestrutural apresentou indícios da presença de recristalização;

- A taxa de deformação da ordem de 10^{-2} s^{-1} imposta ao material combinada com a temperatura de 850 °C provavelmente possibilitou somente a recuperação da estrutura encruada;

Pode-se concluir que esta rota de processamento proposta foi efetiva no processamento do material empregando-se temperatura mais alta, mesmo com o indicativo de decréscimo da temperatura ao longo do processamento, promovendo a redução da área da barra, com ausência de trincas ao longo do processamento, atingindo o objetivo inicialmente proposto de processar o material por meio de forjamento rotativo para obtenção de uma barra com diâmetro final menor que 8 mm.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar as caracterizações que foram limitadas, como a Ultramicrodureza e EDS das amostras processadas no simulador termomecânico (Gleeble[®] 3S50) e pós processada no forjamento rotativo.

Conduzir o processamento via forjamento a frio ou laminação de longos a frio, a fim de alcançar a produção de arames com 3 mm de diâmetro, que é a condição necessária para futuro processo de trefilação.

Tendo em vista que essa liga tem significativa incorporação de C em forma de carbonetos, reproduzir o procedimento através de uma liga elaborada da sua condição zero pelo forno VAR, com uso de matéria-prima de Ni e Ti com alta pureza, com o intuito de reduzir ou eliminar a níveis residuais a incorporação de carbono, avaliando assim a ausência de seus os efeitos na liga.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLERS, M. **The Martenstic Transformation**. Revista Matéria, 9 (2004), pp. 169- 183.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). **Metals Test Methods and Analytical Procedures: ASTM E-112-96**. Annual. B. ASTM Stand, 03.01 (2000).
- BAY, B *et al.* **Evolution of F.C.C. deformation structures in polyslip**. Acta Metallurgica et materialia, 40 (1992), pp. 205-219.
- BORBÉLY, A., DRIVER, J.H. **Stored energies in plastically deformed metals**. Ed. Springer-verlag, Berlin, 2001, 321 p.
- CALLISAYA, C. E., SORIA, S and SOUL, H. **Analisis del Daño por Fretting en Alambres de Nitinol**. Revista Boliviana de Física, 29 (2016), pp.17-22.
- CAHN, R.W. **Recrystallization of single crystals after plastic bending**. Journal of the institute of metals, 76 (1949), pp.121-143.
- CHANG, S.H.; WU, S.K. **Textures in cold-rolled and annealed Ti₅₀Ni₅₀ shape memory alloy**. Scripta Materialia, 50 (2002), pp. 937-941.
- CLIFTON, R.J.; DUFFY, J; HARTLEY, K.A; SHAWKI, T.G. **On critical conditions for shear band formation at high strain rates**. Scripta Metllurgica, 18 (1984), pp. 443-448.
- CHEN, W. W. *et al.* **Compressive superelastic behavior of a NiTi shape memory alloy at strain rates of [J]**. International Journal of Solids and Structures, 2001, pp.50-51.
- CHENG, F.T.; SHI, P.; MAN, H.C. **Cavitation erosion resistance of heat-treated NiTi**. Materials Science & Engineering, v.A339, n.1-2, p.312-317, 2003.
- CONRAD, H; CHRIST, B. **Changes in internal energy associated with recovery and recrystallization**. Ed. L. Himmel, New York, 1963, pp. 134-30, New York.
- CODA A., ZILIO S., NORWICH D. and SCZERZENIE F. **Characterization of Inclusions in VIM/VAR NiTi Alloys**. Journal of Materials Engineering and Performance, 21 (2012), pp. 2572–2577.
- COSTA E SILVA A.L., MEI P. R. **Aços e Ligas Especiais**. - Sumaré-SP: Eletrometal, 2ª edição, 1988.
- DIETER, G. **Metalurgia Mecânica**. 2ª Edição, Editora Guanabara Dois, 1981, 751f.
- DUERIG, T. **Engineering aspects of shape memory alloys. 1. Alloys. Shape memory effects**. British Library Cataloguing in Publication Data, 1 (1990), pp. 1035.
- DUERIG, T.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. **An overview of nitinol medical applications**.

- Materials Science and Engineering: A, 273-275 (1999), pp. 149–160.
- FRENZEL, J. **Acta Materialia** 58 (2010), pp. 3444–3458.
- FRENZEL, J. et al. **High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles.** **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], 385, n. 1-2 (2004), pp.214-223.
- FOROOZMEHR, A. KERMANPUR, A.; ASHRAFIZADEH, F.; KABIRI, Y. **Investigating microstructural evolution during homogenization of the equiatomic NiTi shape memory alloy produced by vacuum arc remelting.** **Materials Science and Engineering**, 2011.
- FUKUDA, T., SABURI, T., DOI, K., NENNO, S. **Nucleation and Self-Accommodation of the R-Phase in Ti-Ni Alloys.** **Materials Transactions, JIM**, 33, n. 3 (1992), pp. 271-277.
- FUNAKUBO, H. **Shape Memory Alloys – Precision Machinery and Robotics.** 614 (1987), pp. 56–59.
- GALL K, SEHITOGLU H. **The role of texture in tension-compression asymmetry in polycrystalline NiTi [J].** **International Journal of Plasticity**, 1999, pp. 69-92.
- GUIMARÃES, J. R. C., **Conceituação, Cinética e Morfologia de Transformação Martensítica em Aços.** **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, 1 (1981), nº 1.
- HANSEN, N. **Cold deformation microstructures.** **Materials Science and technology**, 6 (1990), pp. 1039-1047.
- HELMAN, H. e CETLIN, P. R., **Fundamentos da Conformação Mecânica dos Metais**, Ed. Artliber, 2005.
- HUANG, X.; LIU, Y. **Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy.** **Scripta Materialia**, 45, n.2 (2001), pp.153-160.
- JIANG, S. Y. *et al.* **Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy.** **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 25, n. 12 (2015), pp. 4063–4071.
- JIANG, S., ZHANG, Y. **Microstructure evolution and deformation behavior of as-cast NiTi shape memory alloy under compression.** **Industrial Training Center**, 2011, Harbin Engineering University.
- KOCICH R, SZURMAN I, KURSA M. **Shape Memory Alloys – Processing, Characterization and Applications. Chapter 2: The Methods of Preparation of Ti-Ni-X Alloys and Their Forming.** book edited by Francisco Manuel Braz Fernandes, 2013, Intech.
- LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Application.** **Texas**, 2008, 436f.

- LIU, Y., HOUVER I., XIANG H., BATAILLARD L., MIYAZAKI S. **Strain Dependence of Pseudoelastic Hysteresis of NiTi**, Metallurgical and Materials Transactions, 1999.
- LIU, Y.; VAN HUMBEECK, J. J. **Physique**, 5 (1997), pp.519.
- MEITANG, S.; ZHEENWEN, Z.; SIQI C. **Influence of dislocation cell and twin substructure on recrystallization in type 304 stainless steel**. Recrystallization 90', the mineral, metals e materials society, Warrendale, 1990, pp. 291-294.
- MILLER, D.A., LAGOUDAS, D.C., **Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi**, Mater. Sci. Eng. a-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process, 308 (2001), pp. 161–175.
- MIRZADEH, H.; PARSA, M. H. **Hot deformation and dynamic recrystallization of NiTi intermetallic compound**. Journal of Alloys and Compounds, 614 (2014), pp. 56–59.
- NARENDRANATH, S. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. 2010, pp.343–351.
- NEMAT-NASSER S, CHOI J Y, GUO W G, ISAACS J B. **Very high strain-rate response of a NiTi shape-memory alloy [J]**. Mechanics of Materials, 2005, pp. 287-298.
- NG K. L, SUN, Q P. **Stress-induced phase transformation and detwinning in NiTi polycrystalline shape memory alloy tubes [J]**. Mechanics of Materials, 2006, pp.41-56.
- ÖLANDER, A. **An Electrochemical Investigation of Solid Cadmium-Gold Alloys**. 337, n. 1906, 1932.
- OTSUKA, K.; REN, X. **Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys**. Progress in Materials Science, 50, n. 5, 2005, pp. 511–678.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, 1998.
- OTUBO, J.; MEI, P. R.; KOSHIMIZU, S. **Materiais com efeito memória de forma, características principais e possíveis aplicações**. XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Bauru, 1997, pp 1-8.
- OTUBO J, RIGO OD, COELHO AA, NETO CM, MEI PR. **The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy**, Materials Science Engineering A, 2008, pp. 481-482, 639.
- OTUBO J, RIGO OD, NETO CM, MEI PR. **The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys**, Materials Science Engineering. A, 2006, pp. 679.
- PADILHA, A., SICILIANO, F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**, Associação Brasileira de metalurgia e Materiais – ABM, São Paulo, 2005, 232f.
- PAULA, A. DOS S. **Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti – Caracterização Estrutural e Otimização das Propriedades Associadas ao Efeito de**

- Memória de Forma.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2006.
- PELEGRINI, P.V., ASAKAWA, G. N., GURGEL, M. A. M., PAULA, A. S., GOMES, A. V., RODRIGUES, P. F., FERNANDES, F. M. B., RIBEIRO, S. B., TEIXEIRA, E. N. **Caracterização Estrutural e Termofísica de Arames de Liga de NiTi com Memória de Forma**, 72º Congresso Anual da ABM, 2017.
- Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, 2000.
- PROKOSHKIN, S.D; BRAILOVSKI, V; INAEKYAN, K.E; DEMERS, V; KHMELEVSKAYA, I.Y; DOBATKIN, S.V; TATYANIN, E.V. **Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys**. Materials Science and Engineering A, 481-482 (2008), pp.114-118.
- QIUHUI Q., PENG H., FAN Q., ZHANG L. and WEN Y. **Effect of second phase precipitation on martensitic transformation and hardness in highly Ni-rich NiTi alloys**. Journal of Alloys and Compounds, 739 (2018), pp. 873–881.
- RAMAIAH, K. V. R., **Proceedings of ISSS 2005**. International Conference on Smart Materials Structures and Systems, India, 2005.
- RIBEIRO, S. **Recuperação e Recristalização de Liga NiTi Deformada por Compressão e Tratada Termicamente no Intervalo entre 150 e 500 °C**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, 2015.
- RODRIGUES, P. F. **Structural Evolution of Ni-Ti Alloy Wires Produced by Hot and Cold Forging**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2018.
- SAFDEL A., ZAREI-HANZAKI A., SHAMSOLHODAEI A., KROOß P., NIENDORF T. **Room temperature superelastic responses of NiTi alloy treated by two distinct thermomechanical processing schemes**. Materials Science and Engineering, A, 684 (2017), pp. 303-311.
- SHAHMIR, H., Materials and Design, 32 (2011), pp. 365–370.
- SHIMADZU. **Dynamic Ultra-micro Hardness Tester**, DUH-211/ DUH-211S Instruction Manual, 2009.
- SOMSEN Ch., ZÄHRES H., KÄSTNER J., WASSERMANN E.F., KAKESHITA T., SABURI T., **Influence of Thermal Annealing on the Martensitic Transitions in Ni-Ti Shape Memory Alloys**. Materials Science and Engineering A, 1999, pp. 273-275.
- SURESH, K. S. *et al.* **Evolution of microstructure and texture in Ni_{49.4}Ti_{38.6}Hf₁₂ shape memory alloy during hot rolling**. Intermetallics, 42 (2013), pp. 1–8.
- SZURMAN, Ivo; KOCICH, Radim; KURSA, Miroslav. **Shape Memory Alloys: Fabrication and processing**. Lap Lambert Academic Publishing, 2012.
- TEIXEIRA, E. N. **Otimização das Condições de Tratamento Térmico de Solubilização e**

Envelhecimento em Arame Forjado de Liga de NiTi Rica em Ni para Aplicações Superelásticas. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, 2013.

VIANA, C. **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, 2002.

WU, M.H., **Fabrication of Nitinol Materials and Components,** Materials Science Forum, (2002), pp. 394-395.

ZHANG, Y. *et al.* **Simulation of dynamic recrystallization of NiTi shape memory alloy during hot compression deformation based on cellular automaton.** Computational Materials Science, 71 (2013), pp. 124–134.

8 ANEXOS

8.1 FICHAS CRISTALOGRÁFICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE FASES POR DRX

MARTENSITA (B19')

Os cálculos foram realizados no software Carine Crystallography 3.0 com a geometria de Bragg- Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala. Radiação $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) e Mythen-1K ($\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$). Estrutura monoclinica, grupo espacial P21/m e com os seguintes parâmetros reticular: $a_0 = 2,887 \text{ \AA}$; $b_0 = 4,120 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,626 \text{ \AA}$ e $\beta = 98,8347^\circ$.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
4,571	100,0	0 0 1	19,40
2,346	31,8	1 1 0	38,34
2,285	14,6	0 0 2	39,39
2,203	26,0	1 1 1	40,93
2,06	10,4	0 2 0	43,92
1,987	18,3	1 1 1	45,61
1,878	15,0	0 2 1	48,43
1,751	11,6	1 1 2	52,19
1,542	7,0	1 1 2	59,92
1,53	6,8	0 2 2	60,45
1,524	3,3	0 0 3	60,74
1,427	2,5	2 0 0	65,36
1,425	2,5	2 0 1	65,42
1,359	4,1	1 1 3	69,08
1,306	1,8	2 0 1	72,29

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
1,303	1,7	2 0 2	72,45
1,237	2,8	1 3 0	76,99
1,225	2,7	0 2 3	77,92
1,215	2,6	1 3 1	78,69
1,21	2,5	1 1 3	79,09
1,175	2,3	1 3 1	81,93
1,173	2,2	2 2 0	82,11
1,172	2,2	2 2 1	82,16
1,143	1,0	0 0 4	84,76
1,134	1,0	2 0 2	85,53
1,132	1,0	2 0 3	85,79
1,12	1,9	1 3 2	86,92
1,103	1,8	2 2 1	88,59
1,101	1,8	2 2 2	88,75
1,083	1,7	1 1 4	90,72

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
4,571	100,0	0 0 1	12,99
2,346	31,8	1 1 0	25,46
2,285	14,6	0 0 2	26,15
2,203	26,0	1 1 1	27,14
2,06	10,4	0 2 0	29,06
1,987	18,3	1 1 1	30,15
1,878	15,0	0 2 1	31,95
1,751	11,6	1 1 2	34,34
1,542	7,0	1 1 2	39,17
1,53	6,8	0 2 2	39,49
1,524	3,3	0 0 3	39,65
1,427	2,5	2 0 0	42,47
1,425	2,5	2 0 1	42,53
1,359	4,1	1 1 3	44,71
1,306	1,8	2 0 1	46,63

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,303	1,7	2 0 2	46,74
1,237	2,8	1 3 0	49,39
1,225	2,7	0 2 3	49,91
1,215	2,6	1 3 1	50,35
1,21	2,5	1 1 3	50,57
1,175	2,3	1 3 1	52,19
1,173	2,2	2 2 0	52,29
1,172	2,2	2 2 1	52,33
1,143	1,0	0 0 4	53,77
1,134	1,0	2 0 2	54,23
1,132	1,0	2 0 3	54,33
1,12	1,9	1 3 2	54,96
1,103	1,8	2 2 1	55,88
1,101	1,8	2 2 2	55,99
1,083	1,7	1 1 4	57,01

FASE R

Cálculos realizados no software PowderCell com a geometria de Bragg-Brentano e monocromador, aberturas fixas e sem dispersão anômala. Radiação $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$). Estrutura trigonal e grupo espacial P3.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
3,018	6,4	1 1 1	29,574
2,440	1,5	1 0 -2	36,804
2,145	95,8	1 1 2	42,083
2,123	100,0	3 0 0	42,55
2,033	2,5	2 0 2	44,527
1,839	1,0	2 2 0	49,540

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,736	1,3	2 2 -1	52,67
1,509	28,6	2 2 2	61,389
1,293	1,1	1 0 -4	73,11
1,243	11,1	1 1 4	76,584
1,230	13,5	4 1 -2	77,552
1,226	14,4	3 3 0	77,874

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
3,018	6,4	1 1 1	19,72
2,440	1,5	1 0 -2	24,46
2,145	95,8	1 1 2	27,89
2,123	100,0	3 0 0	28,18
2,033	2,5	2 0 2	29,46
1,839	1,0	2 2 0	32,65

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,736	1,3	2 2 -1	40,06
1,509	28,6	2 2 2	47,12
1,293	1,1	1 0 -4	49,14
1,243	11,1	1 1 4	49,69
1,230	13,5	4 1 -2	49,87
1,226	14,4	3 3 0	40,06

AUSTENITA (B12)

Cálculos realizados no software PowderCell com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala. Radiação $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$).

Estrutura cúbica do tipo CsCl \bar{c} grupo espacial Pm 3 m.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,997	2,4	1 0 0	29,787
2,119	100,0	1 1 0	42,629
1,730	1,2	1 1 1	52,869
1,499	21,2	2 0 0	61,868

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,340	2,0	2 1 0	70,16
1,224	49,3	2 1 1	78,038
1,060	18,5	2 2 0	93,266

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,997	2,4	1 0 0	19,86
2,119	100,0	1 1 0	28,24
1,730	1,2	1 1 1	34,77
1,499	21,2	2 0 0	40,34

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,340	2,0	2 1 0	45,38
1,224	49,3	2 1 1	49,95
1,060	18,5	2 2 0	58,36

PRECIPITADO Ti₂Ni

Valores obtidos pela ficha JCPDS 72-0442.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
6,535	16,9	1 1 1	13,538
4,002	0,1	2 2 0	22,194
3,413	0,1	3 1 1	26,088
3,268	5,0	2 2 2	27,270
2,830	0,7	4 0 0	31,590
2,597	7,0	3 3 1	34,510
2,311	29,3	4 2 2	38,948
2,178	100,0	5 1 1	41,415
2,001	25,6	4 4 0	45,281
1,913	4,3	5 3 1	47,480
1,887	8,7	4 4 2	48,196
1,790	0,1	6 2 0	50,984
1,726	0,8	5 3 3	53,005
1,706	1,5	6 2 2	53,666
1,634	1,7	4 4 4	56,259
1,585	1,9	7 1 1	58,153
1,513	1,3	6 4 2	61,226

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,474	4,4	7 3 1	63,027
1,415	0,6	8 0 0	65,968
1,383	1,3	7 3 3	67,699
1,373	0,1	6 4 4	68,271
1,334	17,5	8 2 2	70,539
1,307	5,0	5 5 5	72,219
1,298	0,9	6 6 2	72,776
1,266	0,3	8 4 0	74,985
1,242	2,4	7 5 3	76,628
1,235	3,5	8 4 2	77,172
1,207	0,1	6 6 4	79,340
1,187	0,6	9 3 1	80,956
1,155	0,1	8 4 4	83,634
1,138	8,2	9 3 3	85,234
1,110	1,9	10 2 0	87,892
1,094	2,1	9 5 1	89,484

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
6,535	16,9	1 1 1	9,07
4,002	0,1	2 2 0	14,84
3,413	0,1	3 1 1	17,42
3,268	5,0	2 2 2	18,20
2,830	0,7	4 0 0	21,05
2,597	7,0	3 3 1	22,96
2,311	29,3	4 2 2	25,85
2,178	100,0	5 1 1	27,46
2,001	25,6	4 4 0	29,94
1,913	4,3	5 3 1	31,35
1,887	8,7	4 4 2	31,79
1,790	0,1	6 2 0	33,57
1,726	0,8	5 3 3	34,85
1,706	1,5	6 2 2	35,27
1,634	1,7	4 4 4	36,88
1,585	1,9	7 1 1	38,06
1,513	1,3	6 4 2	39,95

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,474	4,4	7 3 1	41,05
1,415	0,6	8 0 0	42,85
1,383	1,3	7 3 3	43,89
1,373	0,1	6 4 4	44,23
1,334	17,5	8 2 2	45,59
1,307	5,0	5 5 5	46,59
1,298	0,9	6 6 2	46,93
1,266	0,3	8 4 0	48,19
1,242	2,4	7 5 3	49,18
1,235	3,5	8 4 2	49,48
1,207	0,1	6 6 4	50,71
1,187	0,6	9 3 1	51,62
1,155	0,1	8 4 4	53,16
1,138	8,2	9 3 3	54,02
1,110	1,9	10 2 0	55,50
1,094	2,1	9 5 1	56,38

PRECIPITADO Ni₄Ti₃

Valores obtidos da ficha JCPDS 39-1113.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,388	30,0	1 3 1	37,635
2,245	15,0	2 0 2	40,131
2,092	100,0	1 2 2	43,208
1,845	20,0	3 1 2	49,351

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,675	15,0	2 3 2	54,755
1,489	20,0	4 2 2	62,302
1,22	20,0	5 3 2	78,300

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,388	30,0	1 3 1	25,00
2,245	15,0	2 0 2	26,62
2,092	100,0	1 2 2	28,61
1,845	20,0	3 1 2	32,54

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,675	15,0	2 3 2	35,95
1,489	20,0	4 2 2	40,62
1,22	20,0	5 3 2	50,13

PRECIPITADO Ni₃Ti

Valores obtidos da ficha JCPDS 75-0878.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
4,413	0,1	1 0 0	20,104
3,897	0,6	1 0 1	22,800
3,024	0,8	1 0 2	29,515
2,548	0,4	1 1 0	35,193
2,345	0,1	1 0 3	38,355
2,207	8,9	2 0 0	40,863
2,133	47,2	2 0 1	42,348
2,076	38,0	0 0 4	43,561
1,949	100,0	2 0 2	46,572
1,879	0,1	1 0 4	48,416
1,725	20,3	2 0 3	53,030
1,668	0,1	2 1 0	55,006
1,635	0,1	2 1 1	56,201
1,609	0,2	1 1 4	57,190
1,554	0,1	1 0 5	59,414
1,548	0,2	2 1 2	59,692

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
1,512	3,7	2 0 4	61,254
1,471	0,1	3 0 0	63,152
1,429	0,1	2 1 3	65,254
1,327	5,9	2 0 5	70,971
1,300	0,1	2 1 4	72,655
1,274	12,8	2 2 0	74,405
1,224	0,1	3 1 0	78,000
1,211	0,1	3 1 1	79,000
1,200	0,1	3 0 4	79,847
1,172	9,6	2 0 6	82,141
1,146	0,1	1 0 7	84,503
1,119	0,1	3 1 3	86,961
1,103	0,4	4 0 0	88,560
1,101	0,2	3 0 5	88,774
1,094	2,3	4 0 1	89,547

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
4,413	0,1	1 0 0	13,45
3,897	0,6	1 0 1	15,24
3,024	0,8	1 0 2	19,68
2,548	0,4	1 1 0	23,41
2,345	0,1	1 0 3	25,47
2,207	8,9	2 0 0	27,09
2,133	47,2	2 0 1	28,05
2,076	38,0	0 0 4	28,83
1,949	100,0	2 0 2	30,76
1,879	0,1	1 0 4	31,93
1,725	20,3	2 0 3	34,87
1,668	0,1	2 1 0	36,10
1,635	0,1	2 1 1	36,86
1,609	0,2	1 1 4	37,47
1,554	0,1	1 0 5	38,85
1,548	0,2	2 1 2	39,01

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
1,512	3,7	2 0 4	39,98
1,471	0,1	3 0 0	41,14
1,429	0,1	2 1 3	42,41
1,327	5,9	2 0 5	45,85
1,300	0,1	2 1 4	46,85
1,274	12,8	2 2 0	47,87
1,224	0,1	3 1 0	49,95
1,211	0,1	3 1 1	50,53
1,200	0,1	3 0 4	51,02
1,172	9,6	2 0 6	52,33
1,146	0,1	1 0 7	53,62
1,119	0,1	3 1 3	55,02
1,103	0,4	4 0 0	55,88
1,101	0,2	3 0 5	55,99
1,094	2,3	4 0 1	56,38

PRECIPITADO TiC

Valores obtidos da ficha JCPDS 32-1383.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,499	80,0	1 1 1	35,907
2,168	100,0	2 0 0	41,711
1,530	60,0	2 2 0	60,450
1,305	30,0	3 1 1	72,371
1,249	17,0	2 2 2	76,141

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,082	10,0	4 0 0	90,804
0,993	13,0	3 3 1	101,785
0,968	25,0	4 2 0	105,502
0,883	25,0	4 2 2	121,377
0,833	16,0	5 1 1	135,355

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,499	80,0	1 1 1	23,87
2,168	100,0	2 0 0	27,58
1,530	60,0	2 2 0	39,49
1,305	30,0	3 1 1	46,66
1,249	17,0	2 2 2	48,89

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,082	10,0	4 0 0	57,07
0,993	13,0	3 3 1	62,73
0,968	25,0	4 2 0	64,54
0,883	25,0	4 2 2	71,65
0,833	16,0	5 1 1	76,70

ÓXIDO Ti₄Ni₂O

Valores obtidos da ficha JCPDS 72-0443.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
6,540	9,7	1 1 1	13,528
4,005	0,7	2 2 0	22,178
3,415	1,6	3 1 1	26,068
3,270	0,4	2 2 2	27,249
2,832	1,7	4 0 0	31,567
2,599	4,5	3 3 1	34,484
2,312	31,4	4 2 2	38,918
2,180	100,0	5 1 1	41,383
2,003	27,9	4 4 0	45,246
1,915	2,5	5 3 1	47,444
1,888	11,4	4 4 2	48,159
1,791	0,2	6 2 0	50,944
1,727	0,9	5 3 3	52,963
1,708	5,3	6 2 2	53,624
1,635	2,3	4 4 4	56,214
1,586	3,6	7 1 1	58,106
1,514	1,3	6 4 2	61,177

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,475	2,8	7 3 1	62,976
1,416	0,5	8 0 0	65,913
1,384	1,6	7 3 3	67,643
1,374	0,1	6 4 4	68,215
1,335	19,7	8 2 2	70,480
1,308	4,4	5 5 5	72,158
1,299	1,6	6 6 2	72,714
1,267	0,4	8 4 0	74,921
1,243	1,9	7 5 3	76,561
1,236	3,3	8 4 2	77,105
1,208	0,1	6 6 4	79,271
1,187	0,3	9 3 1	80,884
1,139	9,1	9 3 3	85,156
1,111	1,4	10 2 0	87,811
1,095	1,2	9 5 1	89,401
1,090	3,3	10 2 2	89,931

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
6,540	9,7	1 1 1	9,07
4,005	0,7	2 2 0	14,83
3,415	1,6	3 1 1	17,41
3,270	0,4	2 2 2	18,19
2,832	1,7	4 0 0	21,03
2,599	4,5	3 3 1	22,94
2,312	31,4	4 2 2	25,84
2,180	100,0	5 1 1	27,43
2,003	27,9	4 4 0	29,91
1,915	2,5	5 3 1	31,32
1,888	11,4	4 4 2	31,78
1,791	0,2	6 2 0	33,55
1,727	0,9	5 3 3	34,83
1,708	5,3	6 2 2	35,23
1,635	2,3	4 4 4	36,86
1,586	3,6	7 1 1	38,04
1,514	1,3	6 4 2	39,92

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,475	2,8	7 3 1	41,02
1,416	0,5	8 0 0	42,82
1,384	1,6	7 3 3	43,86
1,374	0,1	6 4 4	44,19
1,335	19,7	8 2 2	45,55
1,308	4,4	5 5 5	46,55
1,299	1,6	6 6 2	46,89
1,267	0,4	8 4 0	48,15
1,243	1,9	7 5 3	49,14
1,236	3,3	8 4 2	49,44
1,208	0,1	6 6 4	50,66
1,187	0,3	9 3 1	51,62
1,139	9,1	9 3 3	53,97
1,111	1,4	10 2 0	55,45
1,095	1,2	9 5 1	56,33
1,090	3,3	10 2 2	56,61

ÓXIDO TiO₂

Valores obtidos da ficha JCPDS 87-0920.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
3,248	100,0	1 1 0	27,434
2,488	43,6	1 0 1	36,077
2,297	6,5	2 0 0	39,188
2,187	17,1	1 1 1	41,237
2,055	6,0	2 1 0	44,040
1,688	48,0	2 1 1	54,317
1,624	14,2	2 2 0	56,622
1,479	6,4	0 0 2	62,754
1,543	6,5	3 1 0	64,043
1,424	0,5	2 2 1	65,505

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
1,360	15,7	3 0 1	68,999
1,346	7,7	1 1 2	69,797
1,304	0,9	3 1 1	72,413
1,274	0,2	3 2 0	74,394
1,244	1,6	2 0 2	76,533
1,201	0,9	2 1 2	79,824
1,170	3,1	3 2 1	82,330
1,149	2,1	4 0 0	84,242
1,114	0,8	4 1 0	87,473
1,094	4,9	2 2 2	89,543

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
3,248	100,0	1 1 0	18,31
2,488	43,6	1 0 1	23,98
2,297	6,5	2 0 0	26,01
2,187	17,1	1 1 1	27,34
2,055	6,0	2 1 0	29,13
1,688	48,0	2 1 1	35,66
1,624	14,2	2 2 0	37,12
1,479	6,4	0 0 2	40,91
1,543	6,5	3 1 0	39,14
1,424	0,5	2 2 1	42,56

d (Å)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ (°)
1,360	15,7	3 0 1	44,67
1,346	7,7	1 1 2	45,16
1,304	0,9	3 1 1	46,70
1,274	0,2	3 2 0	47,87
1,244	1,6	2 0 2	49,10
1,201	0,9	2 1 2	50,98
1,170	3,1	3 2 1	52,43
1,149	2,1	4 0 0	53,46
1,114	0,8	4 1 0	55,28
1,094	4,9	2 2 2	56,38

METAL Ni

Valores obtidos da ficha JCPDS 88-2326.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,992	100,0	1 1 1	45,502
1,725	41,2	2 0 0	53,045

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,220	15,7	2 2 0	78,324

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,992	100,0	1 1 1	30,08
1,725	41,2	2 0 0	34,87

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,220	15,7	2 2 0	50,13

METAL Ti

Valores obtidos da ficha JCPDS 44-1294.

Para $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,555	25	1 0 0	35,093
2,341	30	0 0 2	38,421
2,243	100	1 0 1	40,170
1,726	13	1 0 2	53,004
1,475	11	1 1 0	62,949
1,332	11	1 0 3	70,661

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,278	1	2 0 0	74,157
1,248	9	1 1 2	76,218
1,232	6	2 0 1	77,368
1,171	1	0 0 4	82,290
1,122	1	2 0 2	86,759

Para $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
2,555	25	1 0 0	23,34
2,341	30	0 0 2	25,51
2,243	100	1 0 1	26,64
1,726	13	1 0 2	34,85
1,475	11	1 1 0	41,02
1,332	11	1 0 3	45,66

d (\AA)	Intensidade (%)	(h k l)	2 θ ($^\circ$)
1,278	1	2 0 0	47,71
1,248	9	1 1 2	48,93
1,232	6	2 0 1	49,61
1,171	1	0 0 4	52,38
1,122	1	2 0 2	54,86

8.2 CURVAS DE RESFRIAMENTO DO LINGOTE EM ESTUDO

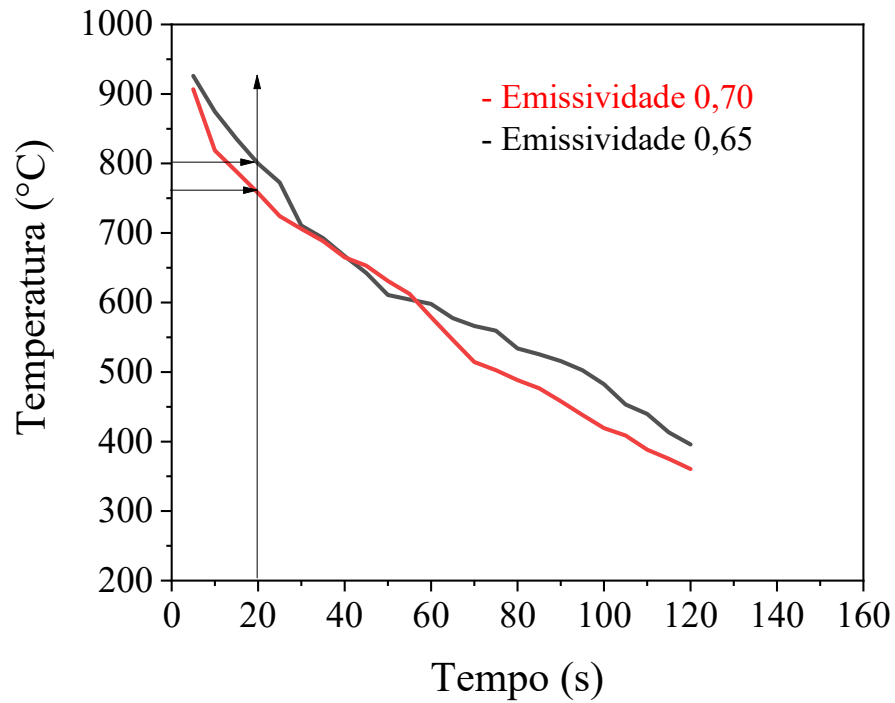


FIG. 8.1 – Curva de resfriamento ao ar do lingote em estudo com emissividades de 0,65 e 0,70 com retirada do forno após estabilização a 950 °C.

8.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM REVELAÇÃO DOS GRÃOS PARA VERIFICAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO MÉDIO

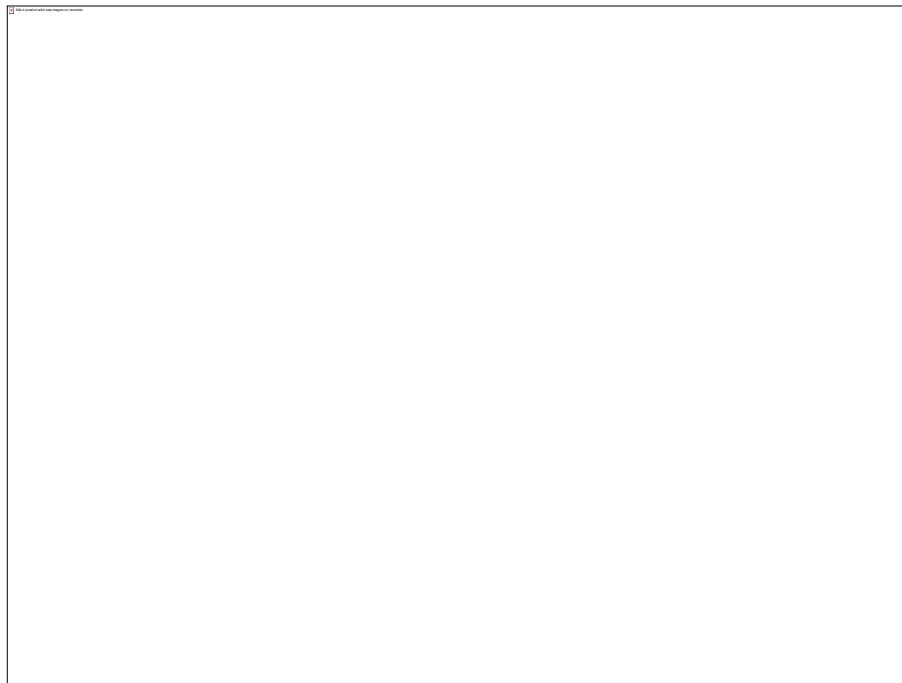


FIG. 8.2 – Microestrutura da liga VIM74 na condição refundida com aumento de 50x.

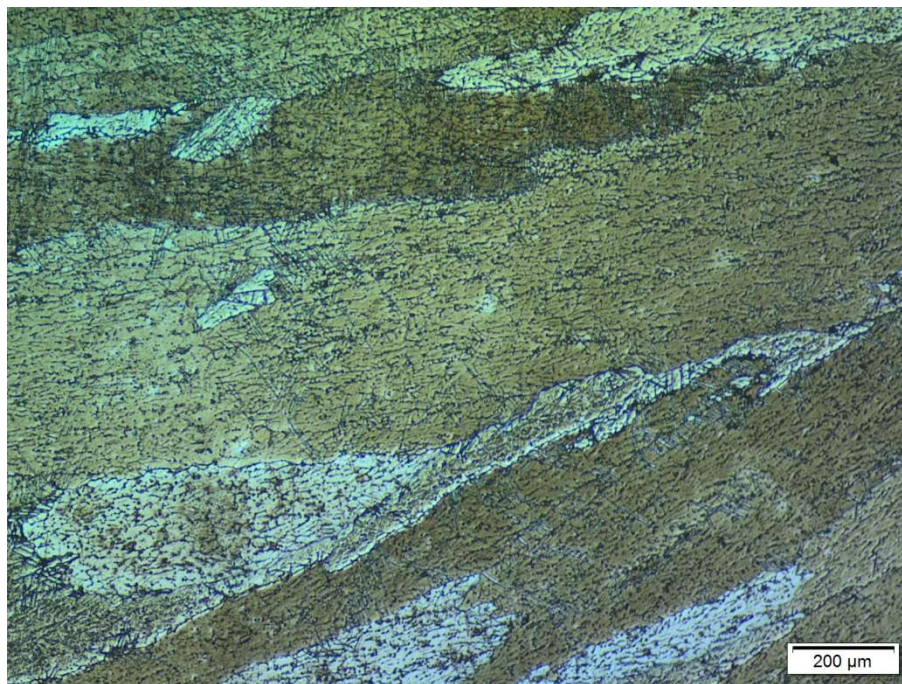


FIG. 8.3 – Microestrutura da liga VIM74 na condição recozida com aumento de 50x.

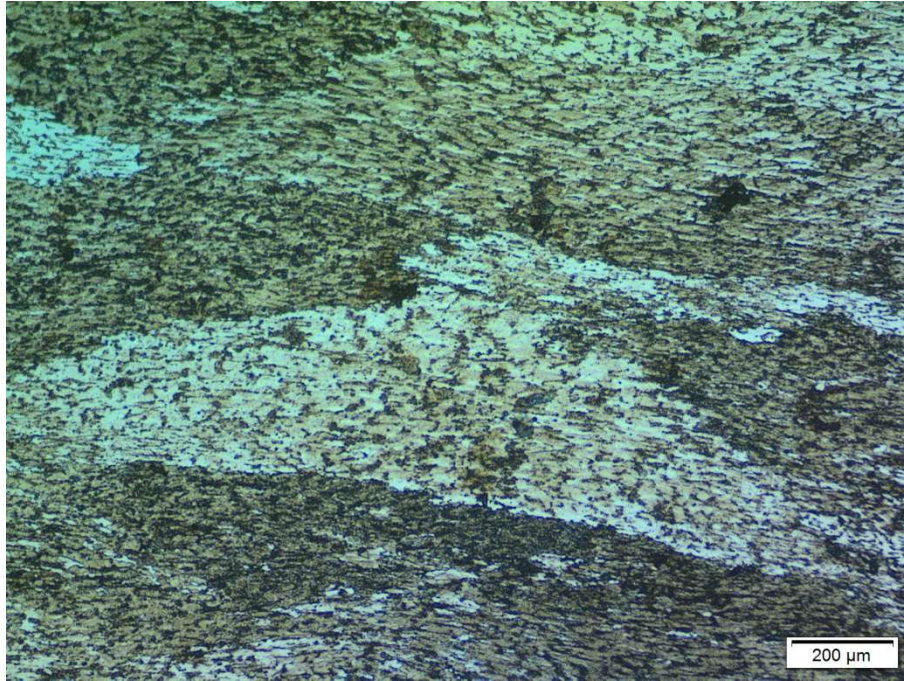


FIG. 8.4 – Microestrutura da liga VIM74 H1 com aumento de 50x.

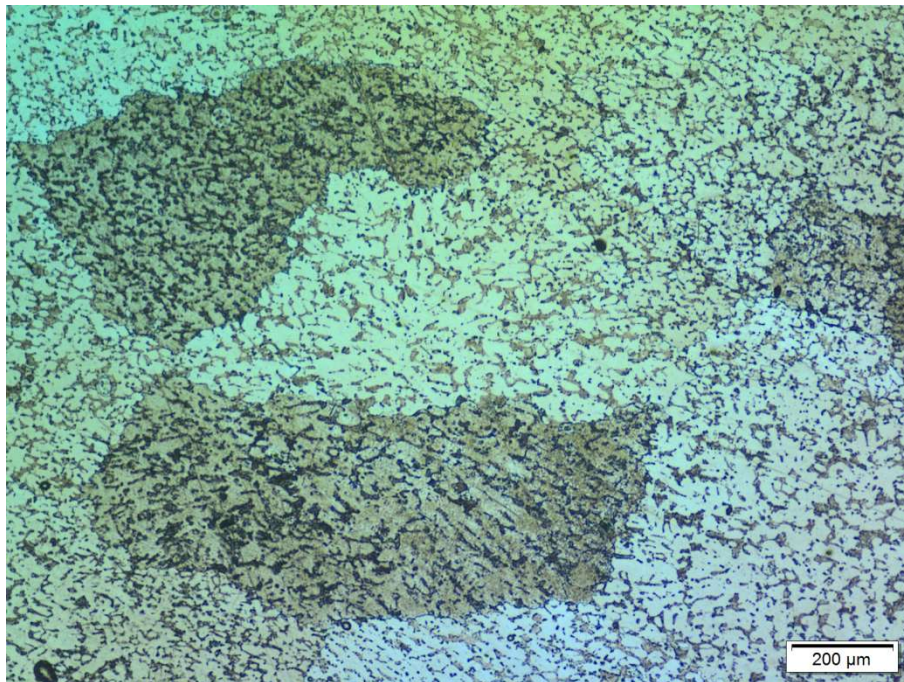


FIG. 8.5 – Microestrutura da liga VIM74 H2 com aumento de 50x.

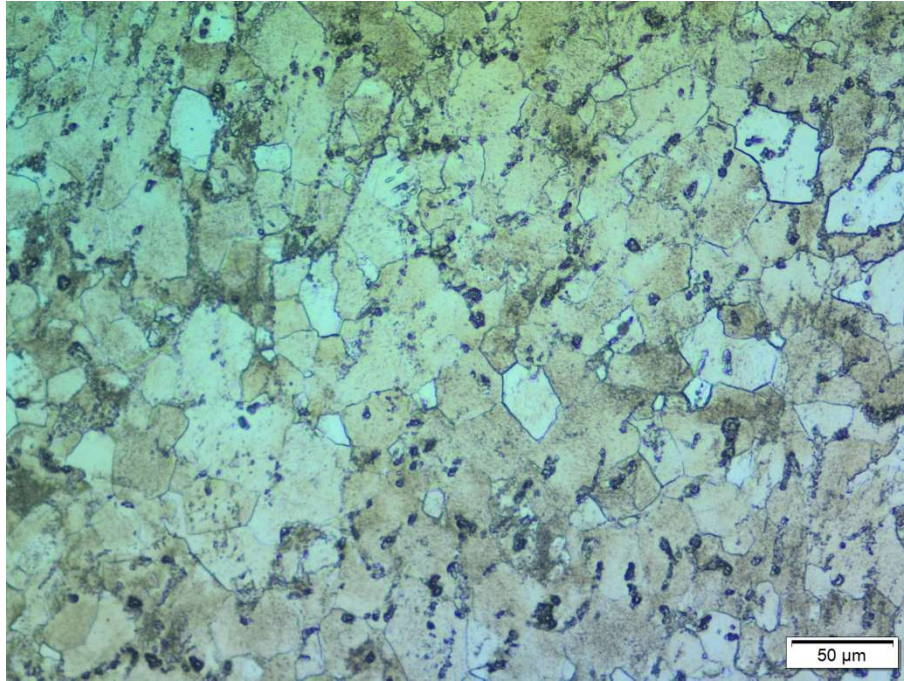


FIG. 8.6 – Microestrutura da liga VIM74 Forjada com aumentos de 200x.