

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CHRISTIAN MARIANI LUCAS DOS SANTOS

LIGAS Ni-Ti RICAS EM Ni

**Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de
Forma**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana - Ph.D.
Co-orientador: Prof. Francisco Manoel Braz Fernandes - D.C.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

c2006

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).

S2311 Santos, Christian Mariani Lucas dos.

Ligas Ni-Ti ricas em Ni: Tratamento térmico, termomecânico e efeito de micromemória de forma / Christian Mariani Lucas dos Santos. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2006.

156p.: il., graf., tab.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2006.

1. Ciências dos materiais 2. Ligas Ni-Ti. 3. Efeito de memória de forma. 4. Transformações martensíticas.
I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia

CDD 620.19

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CHRISTIAN MARIANI LUCAS DOS SANTOS

**LIGAS Ni-Ti RICAS EM Ni: TRATAMENTO TÉRMICO, TERMOMECÂNICO E
EFEITO DE MICROMEMÓRIA DE FORMA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana - Ph.D.

Co-orientador: Prof. Francisco Manoel Braz Fernandes - D.C.

Aprovada em 29 de novembro de 2006 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana – Ph.D. do IME – Presidente

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

Andersan dos Santos Paula – D.C. do INMETRO

Prof. Jorge Otubo – D.C. do CTA/ITA

Prof. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova – Ph.D. da UENF

Rio de Janeiro

2006

À minha esposa, Geovana. Fonte inesgotável da minha
inspiração e companheira incansável dos meus ideais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, primeiramente e sempre.

Aos meus orientadores Viana e Braz Fernandes, homens imensuráveis no saber da orientação e amigos em todas as outras horas.

À banca examinadora: Professores Elias, Otubo e Lioudmila.

À Andersan por toda a recepção em Portugal e pela imensa ajuda na realização deste trabalho, assim como ao Sr. Mahesh, amigo e parceiro nas publicações.

Aos meus pais, Vanderlan e Jandira, à minha irmã Christianne e ao meu irmão Fabrício, que sempre me apoiaram e torceram muito para chegar até aqui, além do carinho da D. Dalva e Jorge.

Ao grande amigo Itamar, pelos dias de paz e pelos dias de luta.

Não menos importante, ao amigo Tibério, sempre fiel às idéias de dias melhores.

À amiga Cláudia, por todo apoio e carinho, por mim e pelo grupo de trabalho.

Aos companheiros de curso, vindos de todo o Brasil: Elaine, Alison, Sheyla, Alberto, Solange, Fabiano, Fernando, Viviene, Rodrigo, ...

Aos moradores e freqüentadores da “República da Urca”: Amilkar, Luiz, Gleyce, Michele, Vagner, Renata, ...

Aos Professores, em especial Maj. Pinto, Leila, Luiz Paulo e todos os outros que contribuíram para a minha formação.

Aos funcionários Cap. Veltre e Eloísa, sempre dispostos e resolver nossos problemas.

À Família Mariani, que me incentivou muito.

Aos amigos que conheci em Portugal e de todas as partes da Europa, pelo carinho e alegria de simplesmente sermos amigos.

À minha esposa, a quem dedico este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	20
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	21
LISTA DE SIGLAS	24
1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Objetivo e relevância do trabalho.....	28
1.2 Organização do trabalho.....	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 Estrutura e transformação.....	30
2.2 Condições para boas características de memória de forma e superelasticidade	35
2.2.1 Comportamento mecânico.....	37
2.2.2 Efeito do tratamento termomecânico e da textura.....	39
2.3 Efeito de memória de forma e superelasticidade associadoS com a fase R.....	44
2.4 Efeito da ciclagem térmica e mecânica	45
2.5 Efeitos do oxigênio e do carbono	47
2.6 Efeito de Micromemória	49
2.6.1 EmM na transformação M→A.....	49
2.6.2 EmM na transformação R→A.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1 Materiais.....	56
3.2 Métodos.....	58
3.2.1 Análise calorimétrica – DSC.....	58
3.2.1.1 Procedimento do ensaio de DSC e tratamento dos resultados	58
3.2.1.2 Interpretação das curvas de DSC	60
3.2.2 Caracterização térmica – DT.....	62
3.2.3 Caracterização microestrutural – Metalografia	63
3.2.4 Caracterização microestrutural – DRX	66

3.2.5	Caracterização mecânica e elétrica – Ensaio de tração e resistência elétrica.....	67
3.2.6	Caracterização mecânica – Ensaio de Ultra Microdureza.....	70
3.2.7	Tratamentos térmicos e laminação a frio	71
3.2.8	Análise Química – Medição de carbono e oxigênio	73
4	RESULTADOS.....	74
4.1	Liga S (50,8 %at Ni)	74
4.1.1	Tratamento térmico da liga S d2p31	84
4.1.1.1	Análise de DSC	84
4.1.1.2	Análise de Dilatometria.....	88
4.1.2	Liga S e1p00 (50,8 %at Ni) - Tratamento termomecânico na DTL.....	95
4.1.2.1	Análise de DSC - Temperaturas de transformação e ciclagem térmica.....	95
4.1.2.2	Ensaio de Tração	98
4.1.2.3	Análise da Superfície de Fratura	99
4.1.2.4	Difração de Raios X	100
4.1.3	Liga S e1p00 (50,8%at Ni) - Tratamento termomecânico na DLL.....	101
4.1.3.1	Análise de DSC	101
4.1.3.2	Ensaio de Tração	103
4.1.3.3	Análise da Superfície de Fratura	104
4.1.3.4	Difração de Raios X	104
4.1.3.5	Ultramicrodureza.....	107
4.1.4	Liga S (50,8 %at Ni) - Efeito de Micromemória.....	108
4.1.4.1	EmM estimulado por temperatura.....	108
4.1.4.2	EmM estimulada por tensão.....	113
4.2	Liga N (51 %at Ni).....	116
4.2.1	Tratamento térmico da liga N d2p11.....	118
4.2.1.1	Análise de DSC	118
4.2.1.2	Análise de Dilatometria.....	122
4.2.2	Liga N (51,0 %at Ni) - Efeito de Micromemória.....	124
4.2.2.1	EmM estimulado por temperatura.....	124
4.2.2.2	EmM estimulado por tensão.....	127
4.3	Resumo dos Resultados.....	130

5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	132
5.1	Amostras CR	132
5.2	Tratamento térmico das ligas S d2p31 e N d2p11	135
5.3	Tratamento Termomecânico da liga S e1p00.....	138
5.3.1	Liga S e1p00 na DTL	138
5.3.2	Liga S e1p00 DLL.....	139
5.4	Efeito de micromemória de forma	140
5.4.1	EmM estimulado por temperatura.....	140
5.4.2	EmM estimulado por tensão.....	140
6	CONCLUSÃO	142
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
8	ANEXOS	150
8.1	ANEXO A	151
8.2	ANEXO B	154

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Caminhos de transformação para ligas à base de Ni-Ti (OTSUKA & REN – 2005).	30
FIG. 2.2	Diagrama de fases da liga Ni-Ti (MASSALSKI – 1990).	31
FIG. 2.3	Curva TTT para a liga Ti-52 %at Ni (NISHIDA <i>et al</i> – 1986).	32
FIG. 2.4	Curvas de DSC para policristais de Ti-50,6 %at Ni: (a) solubilizado-tratado a 1273 K por 1 hora seguido de têmpera em água, (b)-(f) envelhecido a 723 K por 1, 11, 24, 73 e 150 horas respectivamente, após solubilizado-tratado a 1273 K por 1 hora (OTSUKA & REN – 2005).	33
FIG. 2.5	Ângulo da deformação cisalhante romboédrica para Ti_3Ni_4 e fase R em diferentes temperaturas (KHALIL-ALLAFI <i>et al</i> – 2004).	35
FIG. 2.6	Diagrama esquemático das regiões de EMF e SE. (A) tensão limite para tensões críticas altas, (B) tensão limite para tensões críticas baixas e (C) tensão crítica para indução da martensita (OTSUKA & WAYMAN - 1998).	36
FIG. 2.7	ETU de um arame de Ti-50 %at Ni (SABURI – 1998).	37
FIG. 2.8	Ensaio de tração de um arame recozido de Ti-50,5 %at Ni testado a 34 °C (TAN <i>et al</i> – 2004).	38
FIG. 2.9	Influência da concentração de Ni na liga Ti-Ni previamente recozida (1000 °C) e resfriada no forno. Temperaturas de transformação A_i (1) e A_f (2) no aquecimento, M_i (3) e M_f (4) no arrefecimento (KORNILOV <i>et al</i> – 1971).	39

FIG. 2.10	Influência da concentração de Ni na liga Ti-Ni temperada a partir de 800 °C em suas temperaturas de transformação M_i , M_f e T_R (temperatura de formação da fase R) (LOTKOV <i>et al</i> – 1985).....	40
FIG. 2.11	Alongamento recuperável teórico para monocristais de Ni-Ti equiatômicos (SABURI <i>et al</i> - 1984).....	40
FIG. 2.12	(a) curvas de expansão térmica na DL, DT e DN de amostras de Ti-51%at Ni laminadas a frio com várias reduções. (b) temperaturas de transformação, onde $T_{OH}=(A_f + M_i)/2$ e $T_{OL}=(A_i + M_f)/2$	42
FIG. 2.13	Figuras de pólo inversa e curvas de tensão-deformação trativas e compressivas a temperatura ambiente (25 °C) para amostras de Ni-Ti (a) bruto de fusão, (b) laminado a quente e (c) laminado a frio (FRICK <i>et al</i> - 2004).....	43
FIG. 2.14	Efeito da tensão aplicada na temperatura de transformação (STACHOWIAK & MCCORMICK – 1988).....	44
FIG. 2.15	Comportamento da temperatura de transformação com o número de ciclos para uma liga Ti-49,8 %at Ni (MIYAZAKI <i>et al</i> – 1986a).....	45
FIG. 2.16	Efeito da deformação cíclica nas curvas de tensão-deformação. N: número de ciclos (MIYAZAKI <i>et al</i> – 1986b).....	46
FIG. 2.17	Influência de repetidos ciclos térmicos no comportamento da transformação em Ni-Ti equiatômico. Tensão aplicada: 200 MPa. Os números da figura são referentes ao número de ciclos (STACHOWIAK & MCCORMICK – 1988).....	47
FIG. 2.18	a) Lingote produzido por EBM com 0,11 %at C e livre de precipitados (400X); b) Precipitados de TiC, pontos escuros, do lingote produzido por VIM com 0,48 %at C (200X). Ataque: 85 %v H ₂ O + 10 %v HNO ₃ + 5 %v HF (OTUBO <i>et al</i> – 2004).	48

FIG. 2.19	EmM apresentado por curvas de DSC em ciclos térmicos (AIROLDI <i>et al</i> – 1998).	50
FIG. 2.20	EmM apresentado por curvas de DSC em (i) ciclos térmicos para T_{ICA} decrescente e (ii) T_{ICA} ciclado seis vezes na mesma temperatura (AIROLDI <i>et al</i> – 1998).	51
FIG. 2.21	EmM apresentado por ETU na transformação induzida por tensão (AIROLDI <i>et al</i> – 1998).....	52
FIG. 2.22	EmM apresentado por curvas de ETU na transformação induzida por tensão para ϵ_{ICR} decrescente (i) e ϵ_{ICR} ciclado dez vezes no mesmo ponto (ii) (AIROLDI <i>et al</i> – 1998).....	53
FIG. 2.23	Detalhamento da FIG. 2.21iib.....	54
FIG. 2.24	Apresentação esquemática do EmM segundo MADANGOPAL (2005).....	54
FIG. 3.1	(a) DSC SETARAM DSC92. (b) Perfil do aquecimento e do arrefecimento realizados para as amostras Ni-Ti SE. As setas indicam desvios da taxa de arrefecimento em relação aos ciclos programados.....	59
FIG. 3.2	Curvas de DSC em forma gráfica para análise (a) Geral e (b) Tratada numericamente.	61
FIG. 3.3	Equipamento da análise de DT (a). Detalhe do dilatômetro (b) com interface computacional (c).....	63
FIG. 3.4	Micrografia da amostra S d2p31 CR com riscos da lixa de 100 mesh.	65
FIG. 3.5	Micrografia do PE com 15 V e tempos de (a) 3 segundos, (b) 6 segundos e (c) 12 segundos de polimento, após uso da lixa de 100 mesh.	65

FIG. 3.6	Micrografia do PE com 15 V e tempos de (a) 3 segundos, (b) 6 segundos e (c) 12 segundos de polimento após uso da lixa de 1000 mesh.	66
FIG. 3.7	Difratômetro RIGAKU (a). Placa de aquecimento para ensaios de DRX (b).	67
FIG. 3.8	Visão geral da máquina de tração (a) e detalhe da ponta de prova para medição da resistência elétrica (b).....	68
FIG. 3.9	Etapas do efeito de micromemória assistida por tensão (—) no ensaio de tração uniaxial (ETU) com medições de resistência elétrica (RE) no carregamento (—) e no descarregamento (—) para (a) PreSMART, (b) SMART e (c) PostSMART. ...	69
FIG. 3.10	Equipamento para medições de Ultramicrodureza.	71
FIG. 3.11	Forno de mufla (a) e detalhe do controlador e termopar (b). Laminador piloto PORFIL (c).....	72
FIG. 4.1	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 CR.....	75
FIG. 4.2	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S e0p10 CR.....	76
FIG. 4.3	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S e1p00 CR.....	76
FIG. 4.4	Ensaio de tração para as amostras da liga S d2p31 CR, S e1p00 CR na direção transversal de laminação (T) e S e1p00 CR na direção longitudinal de laminação (L).....	77
FIG. 4.5	Amostra S d2p31 CR observada por MEV com (a) eixo $z = 0^\circ$ e (b) $z = 70^\circ$	78
FIG. 4.6	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR com PE (15V/3s) seguido de ataque com Nofac por 3 segundos.	79

FIG. 4.7	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com alumina de 1,0 e 0,3 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.....	80
FIG. 4.8	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polimento com sílica coloidal por 30 minutos e ataque com Nofac por 3 segundos.....	80
FIG. 4.9	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 6 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.....	80
FIG. 4.10	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 3 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.....	81
FIG. 4.11	Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 1 e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$ e ataque com Nofac por 3 segundos	81
FIG. 4.12	Micrografia ótica da amostra S d2p31 com PE a 15 V por (a) 3 segundos com ocorrência de martensita e (b) 6 segundos sem a ocorrência de martensita após ataques com Nofac por 3 segundos.....	82
FIG. 4.13	Amostras S e1p00 CR preparadas com lixa de 4000 mesh, polimento com sílica coloidal por 10 minutos e observadas no MEV. (a) ataque com Nofac por 5 segundos e (b) ataque com Glinofac por 20 segundos.....	82
FIG. 4.14	Micrografia ótica da amostra S d2p31 polida suavemente com alumina 0,3 μm após uso da lixa de 1000 mesh.....	83
FIG. 4.15	Análise dos teores de carbono e oxigênio para as amostras da liga S e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00 e com os padrões industriais (P.I.).....	84
FIG. 4.16	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 350 °C por 30 min com têmpera em água.....	85

FIG. 4.17	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 400 °C por 30 min com têmpera em água.....	85
FIG. 4.18	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 450 °C por 30 min com têmpera em água.....	86
FIG. 4.19	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 500 °C por 30 min com têmpera em água.....	86
FIG. 4.20	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 550 °C por 30 min com têmpera em água.....	87
FIG. 4.21	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 600 °C por 30 min com têmpera em água.....	88
FIG. 4.22	Análise de DT e DSC para a liga S d2p31 CR.	89
FIG. 4.23	Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31 CR.	90
FIG. 4.24	Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31 CR..	90
FIG. 4.25	Análise de DT e DSC para a liga S d2p31-TT550.	91
FIG. 4.26	Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31-TT550.	92
FIG. 4.27	Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31-TT550.	92
FIG. 4.28	Análise de DT e DSC para a liga S d2p31-TT600.	93
FIG. 4.29	Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31-TT600.	94

FIG. 4.30	Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31-TT600.	94
FIG. 4.31	Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL.....	95
FIG. 4.31	(continuação) Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL.....	96
FIG. 4.32	Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL com 10 ciclos térmicos..	97
FIG. 4.32	(continuação) Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL com 10 ciclos térmicos.....	98
FIG. 4.33	(a) Ensaio de tração das amostras da liga S e1p00 DTL. (b) Ampliação do patamar de transformação	98
FIG. 4.34	Imagens de MEV das amostras S e1p00 DTL fraturadas no ensaio de tração.	99
FIG. 4.35	Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DTL a 20 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos principais picos em $27,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e (c) $38,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$	100
FIG. 4.35	(continuação) Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DTL a 20 °C com a) perspectiva isométrica, b) sobreposição e identificação dos principais picos em $27,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e c) $38,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$	101
FIG. 4.36	Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DLL.....	102
FIG. 4.36	(continuação). Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DLL.....	103
FIG. 4.37	Curva σ - ϵ até a ruptura em tração das amostras da liga S e1p00 DLL.	103
FIG. 4.38	Superfície de fratura de algumas amostras S e1p00 DLL após ensaio de tração.	104

FIG. 4.39	Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DLL a 20 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos principais picos em $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e (c) $41,5^\circ < 2\theta < 46^\circ$	105
FIG. 4.39	(continuação) Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DLL a 20 °C com a) perspectiva isométrica, b) sobreposição e identificação dos principais picos em $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e c) $41,5^\circ < 2\theta < 46^\circ$	106
FIG. 4.40	Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DLL a 100 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos picos em $40^\circ < 2\theta < 46^\circ$ e $75^\circ < 2\theta < 80^\circ$	106
FIG. 4.41	Curva de carga-profundidade de penetração para as amostras (a) S e1p00 CR e (b) S e1p00 AqLfAq DLL.....	107
FIG. 4.42	DSC da amostra S d2p31 CR com $T_{ICA} = 0^\circ\text{C}$	108
FIG. 4.43	DSC da amostra S e0p10 CR com $T_{ICA} = 0^\circ\text{C}$	109
FIG. 4.44	DSC da amostra S e1p00 CR com $T_{ICA} = 0^\circ\text{C}$	110
FIG. 4.45	DSC da amostra S d2p31 CR com T_{ICA} em -10 e 5 °C, e $T' = 5^\circ\text{C}/\text{min}$	111
FIG. 4.46	DSC da amostra S d2p31 tratada a 550°C por 30 minutos com têmpera em água. $T' = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $T_{ICA} = 6^\circ\text{C}$	111
FIG. 4.47	DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10^\circ\text{C}$ e $T' = 5,0^\circ\text{C}/\text{min}$	112
FIG. 4.48	DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10^\circ\text{C}$ e $T' = 7,5^\circ\text{C}/\text{min}$	112
FIG. 4.49	DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10^\circ\text{C}$ e $T' = 10,0^\circ\text{C}/\text{min}$	112
FIG. 4.50	ETU da amostra S e0p10 CR ensaiada com diversos ϵ_{ICR}	113

FIG. 4.50	(detalhamento) ETU da amostra S e0p10 CR ensaiada com diversos ϵ_{ICR}	114
FIG. 4.51	EmM acompanhado de RE com diferentes g no ETU para a liga S d2p31 CR...	115
FIG. 4.52	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 CR.	116
FIG. 4.53	ETU da liga N d2p11.	117
FIG. 4.54	Análise dos teores de carbono e oxigênio para a amostra da liga N e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00 e com os padrões industriais.	118
FIG. 4.55	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 350 °C por 30 min com têmpera em água.	119
FIG. 4.56	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 400 °C por 30 min com têmpera em água.	119
FIG. 4.57	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 450 °C por 30 min com têmpera em água.	120
FIG. 4.58	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 500 °C por 30 min com têmpera em água.	120
FIG. 4.59	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 550 °C por 30 min com têmpera em água.	121
FIG. 4.60	Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 600 °C por 30 min com têmpera em água.	121
FIG. 4.61	Análise de DT e DSC para a liga N d2p11 tratada a 500 °C.	122

FIG. 4.62	Detalhes da análise de DT e DSC durante o arrefecimento para a liga N d2p11 tratada a 500 °C.	122
FIG. 4.63	Detalhes da análise de DT e DSC durante o aquecimento para a liga N d2p11 tratada a 500 °C.	123
FIG. 4.64	DSC da amostra N d2p11 CR com $T_{ICA} = -6$ °C.....	124
FIG. 4.65	DSC da amostra N d2p11 CR com T_{ICA} em -11 e 3 °C, e $T' = 5$ °C/min.	125
FIG. 4.66	DSC da amostra N d2p11 tratada a 550°C por 30 minutos com têmpera em água. $T' = 5$ °C/min e $T_{ICA} = 0$ °C.....	125
FIG. 4.67	DSC da liga N d2p11 CR: $T' = 5,0$ °C/min e $T_{ICA} = -10$ °C.....	126
FIG. 4.68	DSC da liga N d2p11 CR: $T' = 7,5$ ° C/min e $T_{ICA} = -10$ °C.....	126
FIG. 4.69	DSC da liga N d2p11 CR, $T' = 10,0$ °C/min e $T_{ICA} = -10$ °C.....	127
FIG. 4.70	Amostra N d2p11 CR com 3 ciclos internos e externos ao patamar de deformação.	127
FIG. 4.71	Comparação entre ciclos internos e externos em diferentes g	128
FIG. 4.72	EmM acompanhado de RE com diferentes \dot{g} no ETU.....	129
FIG. 5.1	Replotagem das análises de DSC para os picos nítidos das ligas S e N.....	133
FIG. 5.2	ETU das amostras em forma de arames com diferentes composições.....	133
FIG. 5.3	Análise dos teores de carbono e oxigênio para as amostras da liga S e N, e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00, com os padrões industriais e solubilidade máxima de oxigênio e carbono nas ligas Ni-Ti.	134

FIG. 5.4	Replotagem dos resultados de DSC nos tratamentos térmicos das amostras S d2p31 e N d2p11.	136
FIG. 5.5	Análise de (a) DT e (b) DSC para amostras com uma ou duas etapas de transformação.	137
FIG. A.1.	Amostra S e1p00 CR.	151
FIG. A.2	Amostra S e1p00 Aq DTL.	151
FIG. A.3	Amostra S e1p00 AqLf DTL.	152
FIG. A.4	Amostra S e1p00 AqLfAq DTL.	152
FIG. A.5	Amostra S e1p00 Lf DTL.	153
FIG. A.6	Amostra S e1p00 LfAq DTL.	153
FIG. B.1	Amostra S e1p00 CR.	154
FIG. B.2	Amostra S e1p00 Aq DLL.	154
FIG. B.3	Amostra S e1p00 AqLf DLL.	155
FIG. B.4	Amostra S e1p00 AqLfAq DLL.	155
FIG. B.5	Amostra S e1p00 Lf DLL.	156
FIG. B.6	Amostra S e1p00 LfAq DLL.	156

LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1	Apresentação da nomenclatura adotada nas amostras.....	57
TAB. 4.1	Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para a liga S no estado CR. ..	74
TAB. 4.2	Resultados do ensaio de tração [tensão - deformação] para o arame S d2p31 e para a chapa S e1p00 na direção longitudinal e transversal de laminação.....	78
TAB. 4.3	Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para liga S d2p31 tratada de 350 a 600 °C por 30 min com têmpera em água.	85
TAB. 4.4	Resultados dos ensaios de UHD.....	107
TAB. 4.5	Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para a liga N d2p11 CR.....	116
TAB. 4.6	Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para liga N d2p11 tratada de 350 a 600 °C por 30 min com têmpera em água.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

%at	–	porcentagem atômica
%vol	–	porcentagem volumétrica
CR	–	Material (amostra) Como Recebido
DEMF		Duplo Efeito de Memória de Forma
DL	–	Direção de Laminação
DN	–	Direção Normal
DRX	–	Difração de Raios X
DSC	–	Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calometry)
DT	–	Direção Transversal
EBS	–	Electron BackScatter Diffraction
EDS	–	Energy Dispersive Spectroscopy
EDT	–	Ensaio de Dilatometria
EMF	–	Efeito de Memória de Forma
EmM	–	Efeito de Micromemória
ETU	–	Ensaio de Tração Unidirecional
EumHD		Ensaio de Ultramicrodureza
LMF	–	Ligas com Memória de Forma
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	–	Martensita Induzida por Tensão
MO	–	Microscopia Ótica
RE	–	Medidas de Resistência Elétrica
SE	–	Superelasticidade
SMART		Step-wise Martensite to Austenite Reverseble Transformation
TM	–	Transformação Martensítica
TMME		Transformação Martensítica em Múltiplas Etapas
TT	–	Tratamento Térmico
TTT	–	Tempo-temperatura-transformação

SÍMBOLOS

β	–	fase beta
α e β		ângulos entre os eixos de rede cristalina
$\varepsilon_{B19'}$	–	deformação durante a transformação de fase R→B19' (%)
ε_{ICR}	–	deformação de interrupção do ciclo na recuperação (%)
σ_M	–	tensão de escoamento para o início da martensita B19' induzida (MPa)
ε_R	–	deformação durante a transformação de fase B2→R (%)
σ_R	–	tensão de escoamento devido ao rearranjo das variantes da fase R (MPa)
A	–	austenita
a, b e c		parâmetro de rede cristalina (nm)
A_f	–	temperatura final de transformação da fase austenítica (°C ou K)
A_s	–	temperatura inicial de transformação da fase austenítica (°C ou K)
B19	–	fase ortorrômbica martensítica de ligas a base de Ni-Ti
B19'	–	fase monoclinica martensítica de ligas a base de Ni-Ti
$B19'_f$		temperatura final de transformação de B19' (°C ou K)
$B19'_i$		temperatura inicial de transformação de B19' (°C ou K)
B2	–	fase cúbica austenítica associada à fase β nas ligas Ni-Ti
$B2_f$	–	temperatura final de transformação de B2 (°C)
$B2_i$	–	temperatura inicial de transformação de B2 (°C)
E	–	energia (J)
e	–	espessura de chapa
g	–	medida de massa em gramas
\dot{g}	–	taxa de deslocamento das garras (mm/min)
J	–	unidade de energia em Joule
K	–	medida de temperatura em graus Kelvin
M	–	martensita
M_f	–	temperatura final de transformação da fase martensítica (°C)
M_i	–	temperatura inicial de transformação da fase martensítica (°C)
mJ	–	medida de energia em miliJoule
mW/g		medida de fluxo de calor por unidade de massa

\emptyset	–	diâmetro
$^{\circ}\text{C}$	–	unidade de temperatura em graus Celsius
R	–	fase trigonal martensítica de ligas a base de Ni-Ti, fase R
R/R_0		resistência relativa (adimensional)
R_f	–	temperatura final de transformação da fase R ($^{\circ}\text{C}$)
R_i	–	temperatura inicial de transformação da fase R ($^{\circ}\text{C}$)
T'	–	taxa de aquecimento ou arrefecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
T_{ICA}	–	temperatura de interrupção do ciclo no aquecimento ($^{\circ}\text{C}$)
W	–	fluxo de calor ou potência em Watts

LISTA DE SIGLAS

CENIMAT	Centro de Investigação de Materiais
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
IME	Instituto Militar de Engenharia
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UNL	Universidade Nova de Lisboa

RESUMO

As ligas Níquel-Titânio (Ni-Ti) são as mais atrativas dentre aquelas que apresentam o Efeito de Memória de Forma (EMF) devido suas boas propriedades funcionais, como a elevada resistência e boa ductilidade. As fases associadas a este efeito tem uma transformação B2 (austenita) \leftrightarrow B19' (martensita), ditas por uma etapa, ou com uma fase intermediária R, dita por duas etapas, no arrefecimento e no aquecimento. Estas ligas são muito sensíveis aos tratamentos térmicos e termomecânicos e usualmente as temperaturas de transformação estão abaixo da temperatura ambiente para as ligas binárias com teores atômicos de Ni acima de 50,5%.

O Efeito de Micromemória (EmM) é caracterizado pela identificação de pontos de interrupção da transformação durante o aquecimento ou no retorno de um carregamento controlado na transformação da martensita reversível induzida por tensão.

A proposta deste trabalho foi a de caracterizar a transformação de fase e avaliar as propriedades térmicas e mecânicas de duas ligas comerciais de Ni-Ti, ricas em Ni, após submetê-las a tratamentos térmicos e termomecânicos, no intuito de explorar o potencial deste material para aplicações em bioengenharia e robótica, por exemplo.

O presente trabalho inclui técnicas de caracterização em diferentes estágios de manipulação do material: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Ensaio de Tração Uniaxial (ETU), Dilatometria (DT), Resistência Elétrica (RE), Difração de Raios X (DRX), Ultra-microdureza, análise química e metalográfica com o auxílio de Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV).

Os resultados mostram diferentes caminhos para modificar as propriedades das ligas Ni-Ti ricas em Ni. Foi observada a mudança das temperaturas de transformação com os tratamentos térmicos e a variação dos limites de proporcionalidade para a fase austenítica em tração uniaxial nos tratamentos termomecânicos.

Em relação ao Efeito de Micromemória (EmM), os melhores resultados são referentes às menores taxas de aquecimento e velocidades de deformação. Em adição, o estudo deste efeito na transformação B19' \rightarrow R apresenta um avanço significativo no conhecimento deste fenômeno.

ABSTRACT

The Nickel-Titanium (Ni-Ti) alloys are the most attractive amongst of those with Shape Memory Effect due to their functionality properties, high strength and good ductility. The phases associated to this effect have a B2 (austenite) \leftrightarrow B19' (martensite) transformation, called one step, or with an intermediate R-phase, called two steps, on cooling and on heating. These alloys are very suitable for thermal and thermal mechanics treatments and the transformation temperatures are less than environment temperature to binary alloys with %at Ni more than 50.5, usually.

The Micro memory Effect is characterised by the identification of interruption points of the transformation during heating or in the stress return of a reversible martensite of stress induced transformation.

The purpose of this work was to characterise the phase transformation and to evaluate the properties of two commercial Ni-Ti alloys rich in Ni, that were submitted to thermal and thermo mechanical treatments, to explore the material's potential for bioengineering and robotics applications, for example.

The present work includes characterization techniques in the different stages of material manipulation: DSC, tensile and dilatometer tests, electrical resistance, X-ray diffraction, ultra-micro hardness Vickers, chemical and metallographic analysis with optical and scanning electronic microscopy.

The results show different ways to modify the Ni-Ti rich Ni alloy properties. Thermal treatment affects the transformation temperatures, while the thermo mechanical treatments affects the mechanical behaviour in austenite field during tensile tests. Despite of micro memory effect, the best results are using the minor heating and deformation speed rates. In addition, the study of this effect in B19' \rightarrow R transformation has a better pronunciation.

1 INTRODUÇÃO

A contínua evolução da Engenharia e Ciência dos Materiais aproxima o mundo moderno das ligas metálicas com alto controle composicional. Isto permite o estudo de materiais com propriedades e aplicações únicas em diferente áreas. Para os metais e ligas é muito importante o estudo da transformação de fase e suas variantes em conhecidos processos, como por exemplo, a estrutura martensítica proveniente da têmpera. Desta forma, o estudo da transformação martensítica reversível permite o desenvolvimento de ligas com efeito de memória de forma e superelasticidade para aplicações nas áreas de engenharia e medicina.

As Ligas com Efeito de Memória de Forma (LMF) comumente apresentam dois mecanismos principais de transformação de fase: o Efeito de Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE), sendo comercialmente viáveis as ligas à base de cobre e as ligas de níquel-titânio (Ni-Ti) - esta última, o objeto deste trabalho.

Estas propriedades são encontradas nas ligas que apresentam Transformação Martensítica (TM) reversível. No caso das ligas de Ni-Ti deste trabalho, há três fases envolvidas: austenita, martensita e fase-R, com as seguintes abreviações.

A_i ou $B2_i$ – Início da formação da fase austenítica;

A_f ou $B2_f$ – Fim da formação da fase austenítica;

M_i ou $B19'_i$ – Início da formação da fase martensítica;

M_f ou $B19'_f$ – Fim da formação da fase martensítica;

R_i – Início da formação da fase R;

R_f – Fim da formação da fase R.

O EMF caracteriza-se por uma transformação de fase reversível pela aplicação de uma tensão, estando o material no domínio martensítico. No EMF o material retorna a uma forma previamente estabelecida após um aquecimento adequado acima de A_f .

A SE ocorre quando uma tensão é aplicada em uma temperatura acima de A_f , podendo gerar uma Martensita Induzida por Tensão (MIT). A forma e a fase inicial do material são recuperadas após o alívio da carga.

Outro mecanismo observado nas ligas Ni-Ti é o Efeito de Micromemória (EmM), o qual se caracteriza por uma transformação por etapas, a partir da fase martensítica para a fase austenítica devido a interrupção prévia da transformação.

Embora uma variedade relativamente grande de ligas apresente o EMF, somente as ligas que podem recuperar quantidades substanciais de alongamento ou que geram forças significativas de retorno, quando deformadas, e que realizam trabalho, quando carregadas, são de interesse comercial. Atualmente, estas são ligas à base de Ni-Ti e ligas à base de cobre, tais como as de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni.

1.1 OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Segue o seguinte objetivo geral:

Caracterizar e estudar duas ligas comerciais de Ni-Ti com diferentes teores de Ni no estado “Como Recebido” (CR) e após tratamentos térmicos e termomecânicos com ênfase na mudança das temperaturas de transformação de fase e no comportamento mecânico.

Objetivos específicos:

- Avaliar como diferentes temperaturas de tratamento térmico, conjugadas ou não, com os tratamentos termomecânicos, influenciam nas fases presentes, nas temperaturas de transformação destas e no comportamento mecânico.

- Investigar o efeito de micromemória quando induzido termicamente ou mecanicamente.

Relevância:

Sendo as ligas Ni-Ti sensíveis aos tratamentos térmicos e termomecânicos, o estudo em questão possibilita a variação das temperaturas de transformação de fase e do comportamento mecânico em ligas comerciais, diversificando suas aplicações em diversas áreas da engenharia e da medicina. Para o efeito de micromemória de forma, testes adicionais em diferentes condições levam a um melhor entendimento deste fenômeno ainda pouco explorado.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos com subitens devidamente assinalados, sendo o Capítulo 1 a presente Introdução.

O Capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica sobre as principais características das fases envolvidas, bem como a importância dos precipitados e dos processos metalúrgicos.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados com suas características iniciais de forma e composição. Também são abordados os procedimentos experimentais para as diversas técnicas utilizadas na caracterização das amostras provenientes dos tratamentos térmicos e termomecânicos, bem como a descrição do tratamento de dados.

Os resultados são apresentados no Capítulo 4 e a discussão dos mesmos no Capítulo 5. Esta discussão traz uma análise dos fenômenos metalúrgicos envolvidos nos processos e, sempre que possível, uma comparação com a referida Revisão Bibliográfica. É importante ressaltar que para uma melhor interpretação, deve-se consultar o Capítulo 3 referente à metodologia de análise dos resultados, principalmente para os de DSC e RE.

A Conclusão está no Capítulo 6, onde uma idéia geral do trabalho realizado é apresentada. Seguem sugestões para futuros trabalhos no intuito de melhor esclarecer alguns resultados obtidos e dar continuidade às análises não abordadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTRUTURA E TRANSFORMAÇÃO

Nas ligas Ni-Ti quase equiatômicas, o EMF e a SE ocorrem em associação com a transformação da martensita termoelástica, a partir de uma fase mãe (β) com uma estrutura cúbica B2 ordenada, para uma fase final de estrutura monoclinica B19'. Pode ocorrer também em associação com a transformação em duas etapas: a partir de B2 para uma fase trigonal R ou para uma fase ortorrômbica B19, e em seguida para a fase B19'. Estas etapas são sensíveis à fina estrutura da fase mãe β , além de outros fatores tais como o teor de Ni, envelhecimento, tratamento termomecânico e adição de elementos de liga que alteram a estrutura e afetam o controle do comportamento de memória (OTSUKA & REN – 2005). A FIG. 2.1 mostra de forma esquemática estes caminhos de transformação.

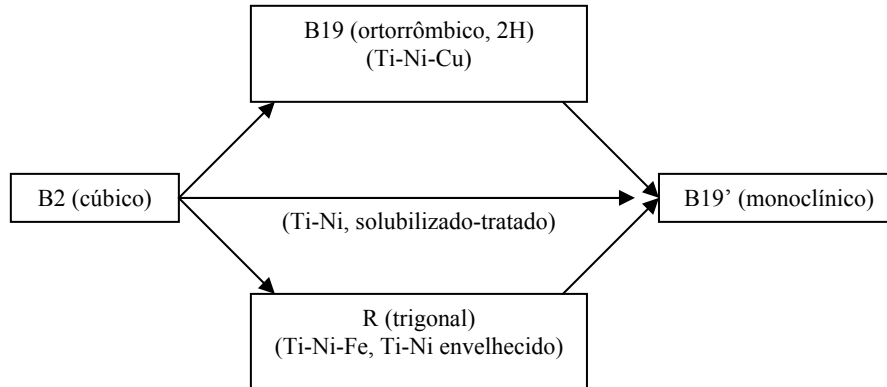


FIG. 2.1 Caminhos de transformação para ligas à base de Ni-Ti (OTSUKA & REN – 2005).

Nos diagramas de equilíbrio de fases para o sistema Ni-Ti, a região da fase B2 é muito estreita para as temperaturas abaixo de 650 °C. A FIG 2.2 é o diagrama da liga Ni-Ti proposto por MASSALSKI (1990) com destaque ao equilíbrio das fases entre B2 e Ti_3Ni_4 .

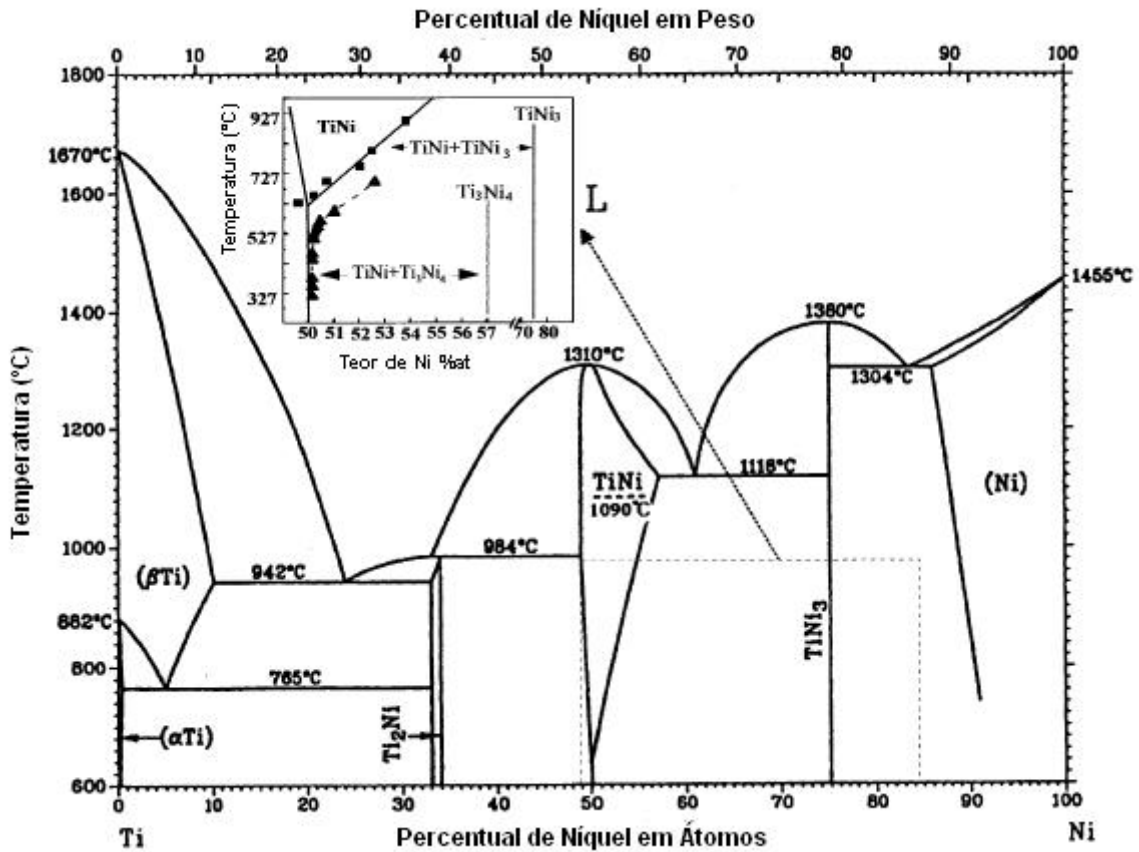


FIG. 2.2 Diagrama de fases da liga Ni-Ti (MASSALSKI – 1990).

As ligas de Ni-Ti com teores maiores que 50,5 %at de Ni se decompõem sob resfriamento lento quando aquecidas a altas temperaturas ou sob envelhecimento em temperaturas abaixo de 700 °C, após têmpera. Como exemplo, a FIG. 2.3 apresenta um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para uma liga binária com 52 %at de Ni, quando envelhecida a várias temperaturas, após têmpera, partindo de 1000°C. Neste diagrama observam-se três faixas de temperatura nas quais a decomposição apresenta sempre o produto final TiNi + TiNi₃.

A fase Ti₃Ni₄ se forma nos estágios iniciais do envelhecimento nas temperaturas abaixo de 680 °C:



Esta fase é romboédrica (parâmetros $a = 0,6704$ nm e $\alpha = 113,85^\circ$) e afeta as propriedades das ligas Ni-Ti.

Os precipitados de Ti₃Ni₄, na matriz B2, produzem um campo de tensões ao seu redor, aumentando a recuperabilidade do efeito de memória de forma (SABURI – 1998).

Outro aspecto, descrito por ZHANG *et al* (1999), é o controle ou a mudança das temperaturas de transformação das fases B19' e R de ligas Ti-51 %at Ni por envelhecimento, onde os autores consideram a formação dos precipitados de Ti_3Ni_4 um importante meio de reduzir o teor de Ni da matriz e assim modificar as propriedades da liga.

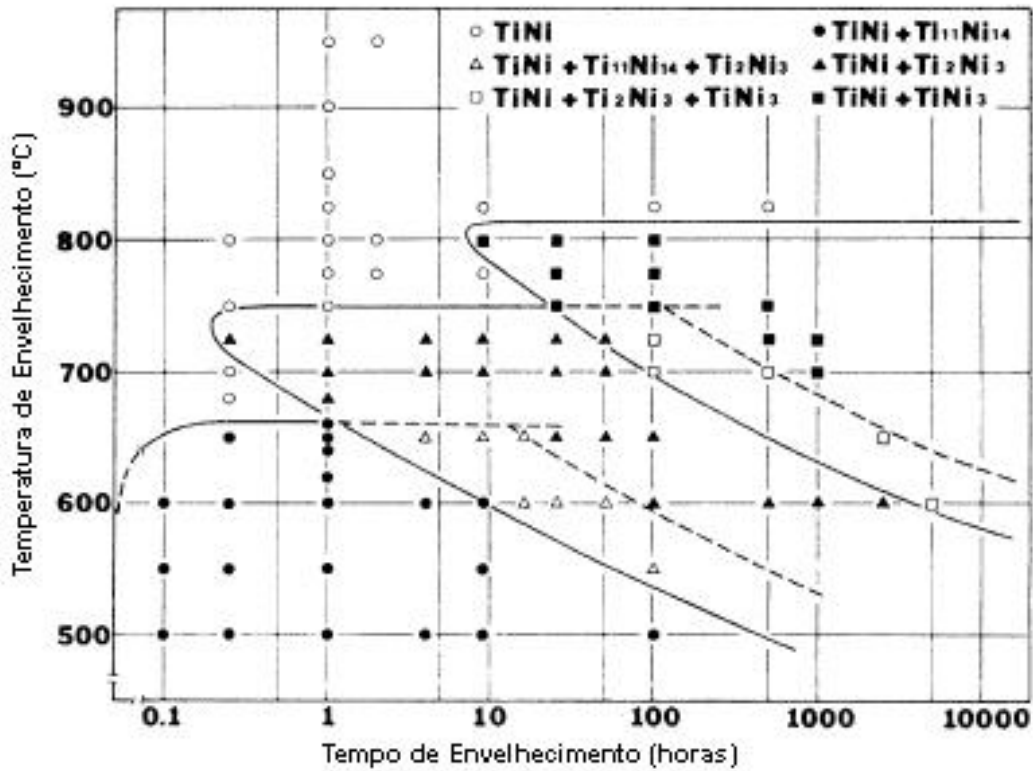


FIG. 2.3 Curva TTT para a liga Ti-52 %at Ni (NISHIDA *et al* – 1986).

Em ligas envelhecidas ricas em Ni são formados finos precipitados de Ti_3Ni_4 na matriz B2. Os sistemas com partículas de Ti_3Ni_4 são conhecidos pela ocorrência da transformação em duas etapas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$), porém alguns resultados de DSC mostram a ocorrência de 3 picos durante o arrefecimento, chamados de Transformação Martensítica em Múltiplas Etapas (TMME), o que poderia sugerir a formação de uma outra fase, como mostra a FIG. 2.4.

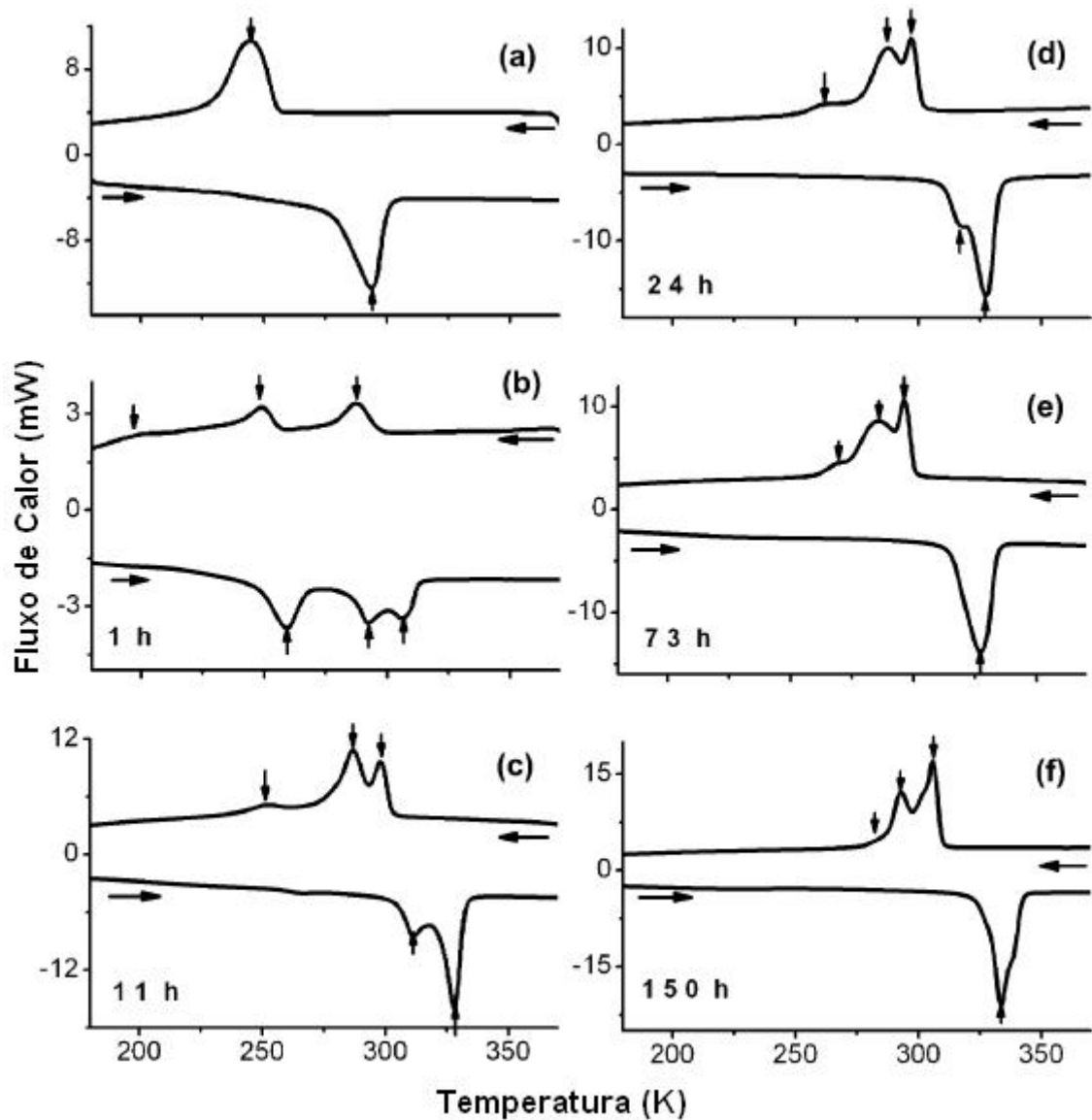


FIG. 2.4 Curvas de DSC para policristais de Ti-50,6 %at Ni: (a) solubilizado-tratado a 1273 K por 1 hora seguido de têmpera em água, (b)-(f) envelhecido a 723 K por 1, 11, 24, 73 e 150 horas respectivamente, após solubilizado-tratado a 1273 K por 1 hora (OTSUKA & REN – 2005).

As observa es de OTSUKA & REN (2005) foram feitas em amostras com teores de Ni em torno de 50,6 %at em ligas de Ni-Ti policristalinas e com tempos de envelhecimento (entre 1 e 170 horas) considerados médios por CARROL *et al* (2004). Os autores não observaram a ocorrência de TMME em amostras monocristalinas de Ni-Ti com teores de Ni próximos ou acima de 51,5 %at, envelhecidas por tempos muito curtos ou demasiadamente longos.

Nenhuma observa o relativa ao surgimento de uma outra fase foi reportada. Desta forma, os autores sugerem as seguintes transforma es para os picos apresentados na FIG 2.4 durante o arrefecimento:

Pico 1 – transformação B2 → R da região de contorno de grão, onde há uma alta densidade de partículas de Ti₃Ni₄.

Pico 2 – transformação B2 → B19' da região interna do grão, onde esta se encontra essencialmente livre de partículas de Ti₃Ni₄.

Pico 3 – transformação R → B19' da região de contorno de grão.

A fase martensítica B19' tem uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede (a , b , c e β) para a liga Ti – 49,2 %at Ni de $a = 0,2898$ nm, $b = 0,4108$ nm, $c = 0,4646$ nm e $\beta = 97,78^\circ$, sendo estes parâmetros dependentes da composição. A célula unitária é alongada em torno de 10 % relativamente à direção $[223]_{B2}$, sendo 10% a deformação máxima recuperável ao longo desta direção (SABURI *et al* – 1984).

A fase R tem uma estrutura trigonal, que por conveniência é dada como hexagonal, com parâmetros de rede $a_R = 0,738$ nm e $c_R = 0,532$ nm, e é alongada 0,94 % ao longo da direção $[111]$ da fase B2. Nos textos de UCHIL (UCHIL *et al* – 1999 e UCHIL – 2002), a fase R é citada como uma fase romboédrica. Na verdade é comum observar algumas abordagens nas quais se diz que a “fase R” vem da expressão “distorção Romboédrica da fase mãe”, como citado por SOMSEN *et al* (1999).

GORYCZKA & MORAWIEC (2004) fizeram um minucioso trabalho de investigação em uma liga Ni-Ti com 51,2 %at de Ni para identificar a fase R a partir de padrões de difração de Raios X. Os resultados dos parâmetros são bem próximos aos apresentados por SABURI (1998) e reafirmam a estrutura trigonal, a qual utiliza o plano $\{111\}_R$ e a direção $\langle 112 \rangle_R$ como a etapa final de transformação para a fase martensítica monoclinica.

KHALIL-ALLAFI *et al* (2004) avaliaram a influência da temperatura nos parâmetros de rede das fases coexistentes em ligas de Ni-Ti. Para o estudo em questão foi utilizado o refinamento Rietveld em resultados de difração de nêutrons que apresentam parâmetros de rede precisos em uma amostra Ti-50,7 %at Ni envelhecida a 400 °C por 20 horas. Na temperatura de 21 °C, as fases B2, R e Ti₃Ni₄ coexistem e foi observada a ocorrência de uma deformação de forma romboédrica na formação de Ti₃Ni₄ e fase R em B2 com similar magnitude e sinal oposto, como mostra a FIG. 2.5. O autores concluem que, desta forma, o campo de tensões ao redor do precipitado Ti₃Ni₄ pode ser compensado por uma simples variante da fase R.

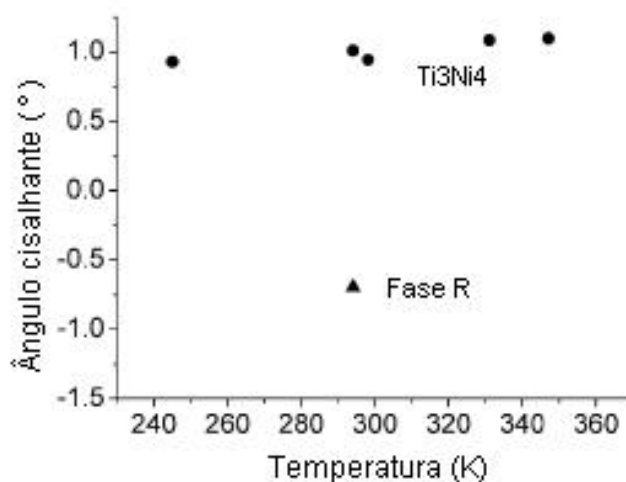


FIG. 2.5 Ângulo da deformação cisalhante romboédrica para Ti_3Ni_4 e fase R em diferentes temperaturas (KHALIL-ALLAFI *et al* – 2004).

CAI *et al* (1999) e STRÓZ (2002) estudaram ligas de Ni-Ti com 50,7 e 51,0 %at Ni respectivamente, e sugerem a existência de uma fase intermédia pré-fase R, coexistente em pequena escala com a fase B2 e na seguinte seqüência: B2→pré-R→R→B19'. As observações partiram das curvas de resistividade elétrica durante as transformações de fase, além da observação de padrões de difração feitos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Porém OTSUKA & REN (2005) revisam vários trabalhos e concluem que não existe uma fase que antecede a fase R, mas sim uma antifase de contorno criada em domínios específicos para a formação da fase R.

2.2 CONDIÇÕES PARA BOAS CARACTERÍSTICAS DE MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE

O EMF e a SE são fenômenos que têm uma relação muito próxima. A FIG. 2.6 é uma representação esquemática das regiões de EMF e SE em coordenadas de tensão-temperatura. A princípio, tanto o EMF quanto a SE são observados para a mesma amostra, dependendo da temperatura e da tensão aplicada. O EMF ocorre abaixo de A_i e com o aumento da temperatura, a SE ocorre acima de A_f onde a martensita é instável na ausência de tensões aplicadas. Entre A_i e A_f ambos os fenômenos ocorrem parcialmente (OTSUKA & WAYMAN - 1998).

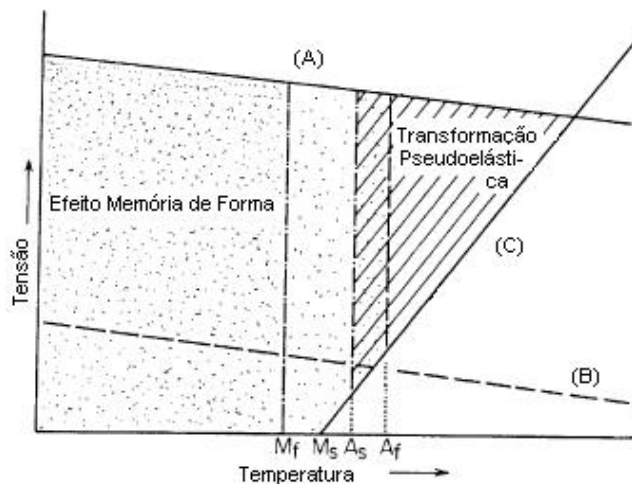


FIG. 2.6 Diagrama esquemático das regiões de EMF e SE. (A) tensão limite para tensões críticas altas, (B) tensão limite para tensões críticas baixas e (C) tensão crítica para indução da martensita (OTSUKA & WAYMAN - 1998).

A linha com inclinação positiva indica a tensão crítica para indução da martensita e as linhas com inclinação negativa indicam a tensão crítica para ocorrência de deformação por deslizamento de discordâncias (A ou B), sendo que o caso (B) representa uma amostra com baixa tensão crítica e o caso (A) uma amostra com alta tensão crítica. Na ocorrência de deslizamento não há recuperação com aquecimento ou descarregamento e, assim, a tensão deve estar abaixo das linhas indicadas para a realização do EMF ou da SE. Para o caso (B) não há SE se a tensão crítica é baixa, pois o deslizamento ocorre prioritariamente em relação à martensita induzida.

As condições essenciais para a realização do EMF e da SE estão na reversibilidade cristalográfica da TM e na não ocorrência de deslizamento durante a deformação. OTSUKA & WAYMAN (1998) propõem que o EMF é uma característica das ligas ordenadas com TM termoelásticas.

As ligas termoelásticas favorecem o EMF e a SE devido em parte pela pequena força motriz para a transformação, o que evita a introdução de discordâncias, e em parte pela presença de muitas maclas móveis, promovendo assim a reversibilidade cristalográfica. A estrutura ordenada é também relacionada com a reversibilidade cristalográfica e a não ocorrência de deslizamentos. Se a estrutura é desordenada há vários caminhos possíveis para a evolução estrutural da fase mãe e a mudança de caminho muda a estrutura, que, por consequência, aumenta a energia do sistema. Mas se for ordenada, haverá um único caminho sem destruir a ordem original da fase mãe, durante a transformação reversa. Esta também é

favorável por ter alta tensão crítica em comparação com as estruturas desordenadas, o que evita a ocorrência de deslizamentos.

Sob este aspecto, espera-se que as características do EMF e da SE possam ser melhoradas por endurecimento das ligas termoelásticas. Do ponto de vista metalúrgico há três meios de aumentar a tensão crítica para o deslizamento: endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e encruamento.

2.2.1 Comportamento mecânico

A curva tensão deformação mostrada na FIG. 2.7 (SABURI – 1998) é o ensaio em tração unidirecional (ETU) típico de um arame com 0,8 mm de diâmetro de uma liga Ti-50 %at Ni. A amostra foi recozida por 1 hora a 400 °C após trabalho a frio e ensaiada a 30 °C, temperatura que está entre R_f (43 °C) e M_i (-27 °C), estando assim por completo na fase R.

Sob tensão, o primeiro escoamento ocorre em σ_R que é o ponto de início da deformação devido ao rearranjo das variantes da fase R, apresentando uma deformação de 0,8 %. O segundo escoamento ocorre em σ_M que é o ponto de início da deformação devido à formação da martensita B19' induzida por tensão, e apresenta uma deformação em torno de 5 % incluindo aquela da fase R. Em seguida, com o aumento continuado da tensão, a deformação por deslizamento tem início e finalmente a fratura ocorre em torno de 15 % de alongamento.

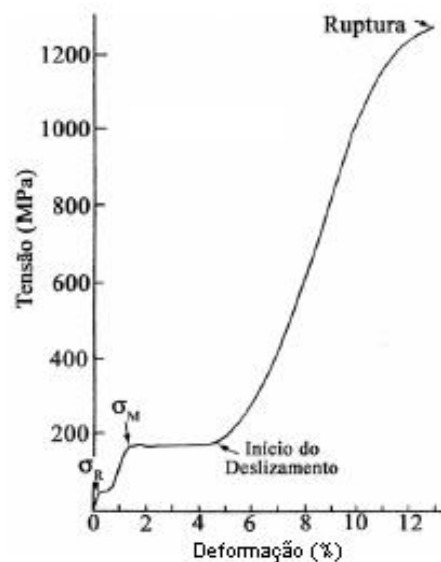


FIG. 2.7 ETU de um arame de Ti-50 %at Ni (SABURI – 1998).

Se a amostra é testada a uma temperatura abaixo de M_f , o primeiro escoamento não ocorre já que a fase R não existe, e somente é observado um longo *patamar* resultante do rearranjo das variantes da martensita B19'. Se o teste é feito a uma temperatura acima de A_s ,

somente um escoamento ocorre devido à fase B19' aparecer induzida por tensão, antes do início da deformação por deslizamento.

Diversos trabalhos foram realizados para melhor entender o comportamento da martensita induzida por tensão (LIU & TAN – 2000, SCHMAHL *et al* – 2004, TAN & LIU – 2004, BRINSON *et al* – 2004).

A FIG. 2.8 apresenta uma curva tensão-deformação para uma liga Ti-50,5 %at Ni recozida a 800 °C seguido de têmpera e testada a 34 °C (temperatura de A_s). Observa-se que quatro estágios estão assinalados: deformação elástica da austenita (I), transformação martensítica induzida por tensão (II), pós-patamar de deformação da martensita orientada (III) e deformação plástica da martensita orientada (IV).

Geralmente, é considerado que o início e o fim do patamar de deformação está associado ao início e ao fim da transformação induzida por tensão. Entretanto TAN *et al* (2004) concluíram que o estágio III vai além desta observação. Ele é uma deformação tipo Lüders em conjunto com a (i) deformação elástica dos agregados, (ii) transformação adicional da austenita residual, (iii) reorientação e demaclagem da martensita induzida por tensão, bem como (iv) deformação plástica.

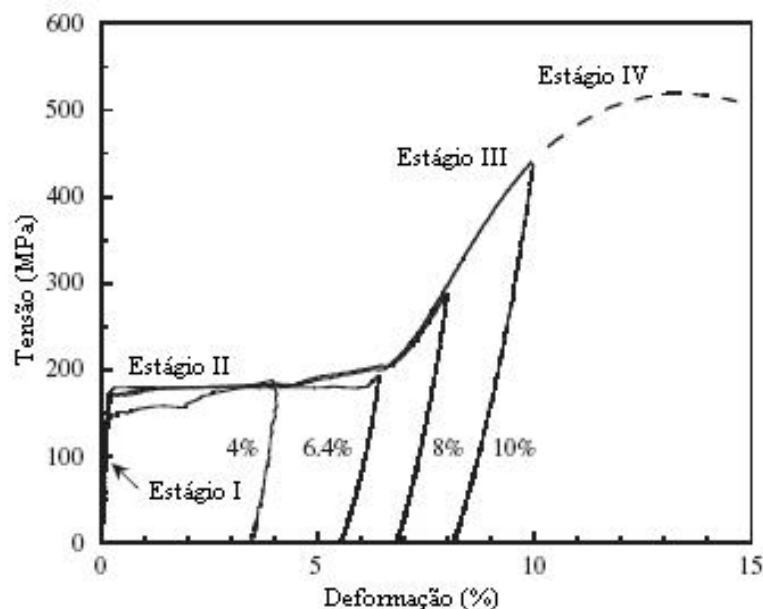


FIG. 2.8 Ensaio de tração de um arame recozido de Ti-50,5 %at Ni testado a 34 °C (TAN *et al* – 2004).

Os mecanismos (ii) e (iii) contribuem para o aumento da deformação recuperável no estágio III que, apesar da dependência da cristalografia da transformação B2→B19' e da

textura policristalina, também depende da quantidade da austenita não transformada e do grau de demaagem envolvido na deformação da banda de cisalhamento.

Apesar da recuperação elástica ser parcial na FIG. 2.8, na seção 2.6 esta propriedade é descrita com detalhes para a ocorrência do efeito de micromemória.

2.2.2 Efeito do tratamento termomecânico e da textura

As propriedades das ligas de Ni-Ti com teores de Ni acima de 50,5 %at são muito sensíveis aos tratamentos térmicos entre 300 e 500 °C. As ligas de Ni-Ti tendem ao comportamento pseudoelástico em uma faixa de temperaturas acima de M_i sempre em uma condição de recozimento completo seguido de têmpera, e esta faixa de temperatura passa para valores mais baixos quando se aumenta o teor de Ni como mostram as FIGs. 2.9 (KORNILOV *et al* – 1971) e 2.10 (LOTKOV *et al* – 1985).

No caso de uma liga com 51,3 %at de Ni e que posteriormente foi envelhecida a 500 °C, a faixa de temperatura da pseudoelasticidade passa de uma faixa entre -60 e -30 °C para valores mais altos devido à formação de precipitados de Ti_3Ni_4 . Este comportamento é entendido devido ao enriquecimento de titânio na matriz, o qual é resultado da maior retirada de níquel para a formação do precipitado. (WAYMAN & OTSUKA - 1998).

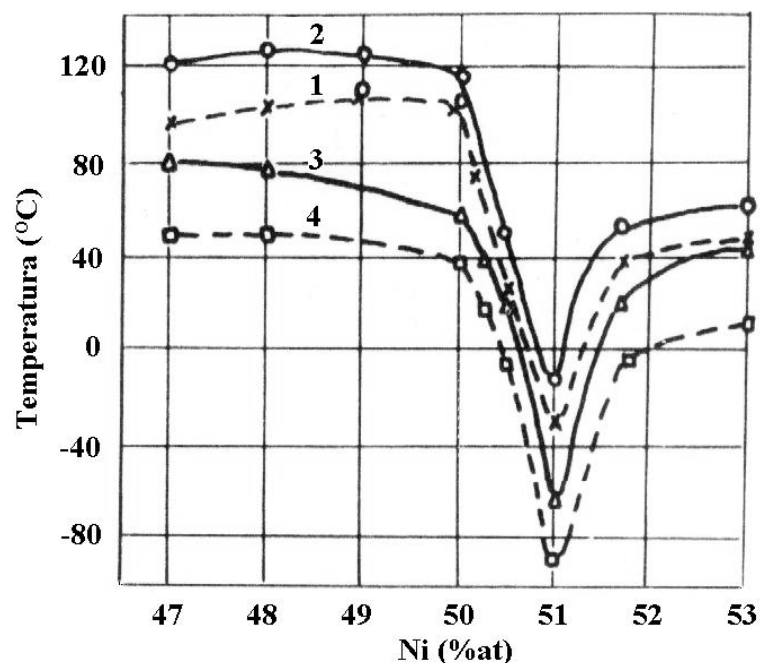


FIG. 2.9 Influência da concentração de Ni na liga Ti-Ni previamente recozida (1000 °C) e resfriada no forno. Temperaturas de transformação A_i (1) e A_f (2) no aquecimento, M_i (3) e M_f (4) no arrefecimento (KORNILOV *et al* – 1971).

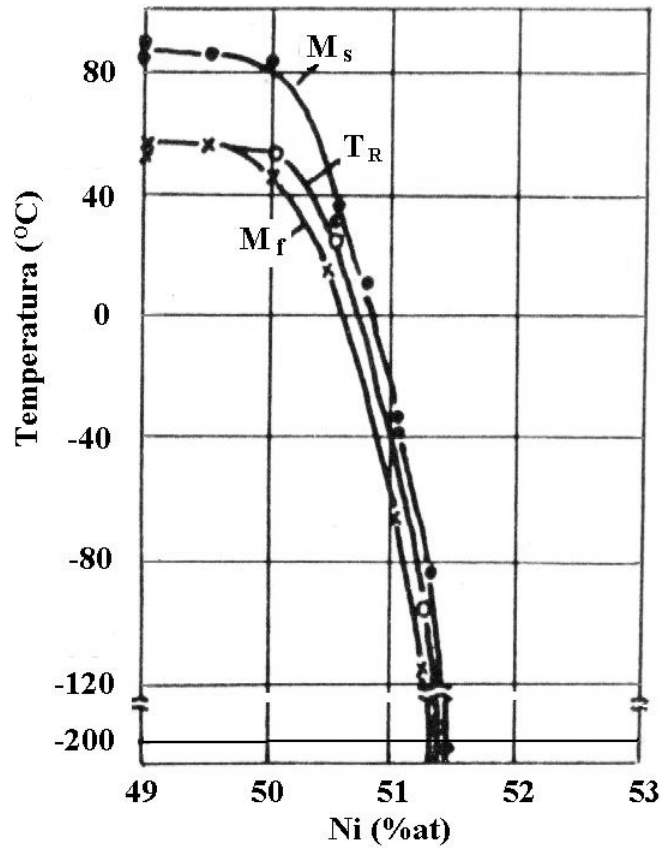


FIG. 2.10 Influência da concentração de Ni na liga Ti-Ni temperada a partir de 800 °C em suas temperaturas de transformação M_s , M_f e T_R (temperatura de formação da fase R) (LOTKOV *et al* – 1985).

Para um monocristal de Ni-Ti equiatômico a deformação reversível pode ser predita teoricamente a partir da deformação associada à transformação $B2 \rightarrow B19'$ (SABURI *et al* - 1984) como mostra a FIG. 2.11.

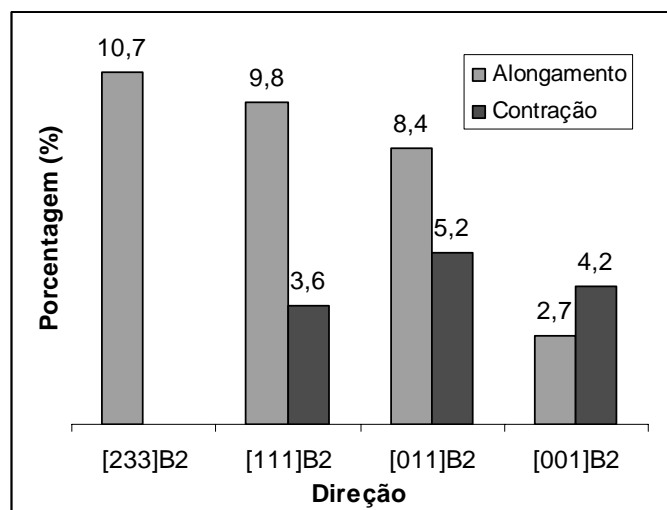


FIG. 2.11 Alongamento recuperável teórico para monocristais de Ni-Ti equiatômicos (SABURI *et al* - 1984).

Para propósitos práticos a análise no estado policristalino é importante no conhecimento das propriedades anisotrópicas. SABURI (1989) laminou amostras de Ti-50,8 %at Ni em diferentes estágios a partir de um mesmo lingote. Os resultados mais significantes ocorreram em amostras que apresentaram curvas de tensão-deformação similares às curvas das amostras brutas de fusão. Após dois passes com redução de 50 % na espessura, deformação de engenharia de 6% e temperatura do ensaio a 20 °C acima de A_f , as tensões para as quais a deformação é reversível aumentaram 125 %, para amostras laminadas na direção transversal, e 50 %, para amostras na direção de laminação.

WANG *et al* (2005) avaliaram as mudanças das temperaturas de transformação martensítica e o Duplo Efeito de Memória de Forma (DEMF) de ligas de Ti-51 %at Ni laminadas a frio com o auxílio do Ensaio de Dilatometria (EDT).

De maneira diferente do EMF em que a forma da austenita é recuperada, o DEMF ocorre em certas condições em que a forma da fase martensítica é lembrada. Isso ocorre quando amostras são submetidas a severas deformações, as quais introduzem discordâncias que estabilizam a configuração da martensita (OTSUKA & WAYMAN – 1998).

A laminação a frio de amostras em diferentes direções (DL - direção de laminação, DT - direção transversal e DN - direção normal) e com redução de espessura variando de 0 a 40 % apresenta uma grande mudança no alongamento em todas as amostras como mostra a FIG. 2.12a.

A FIG. 2.12b é a mudança das temperaturas de transformação a partir da FIG. 2.12a, sendo que T_{OH} e T_{OL} são as temperaturas definidas como $(A_f + M_i)/2$ e $(A_i + M_f)/2$ respectivamente.

WANG *et al* (2005) conclui que as temperaturas de transformação da martensita diminuem com o aumento da razão de redução da espessura quando esta é inferior a 5 %, sendo que A_f e M_s começam a aumentar a partir deste ponto. Isso ocorre supostamente devido à alta densidade de discordâncias e à não homogeneidade dos campos de tensões introduzidos pela laminação a frio.

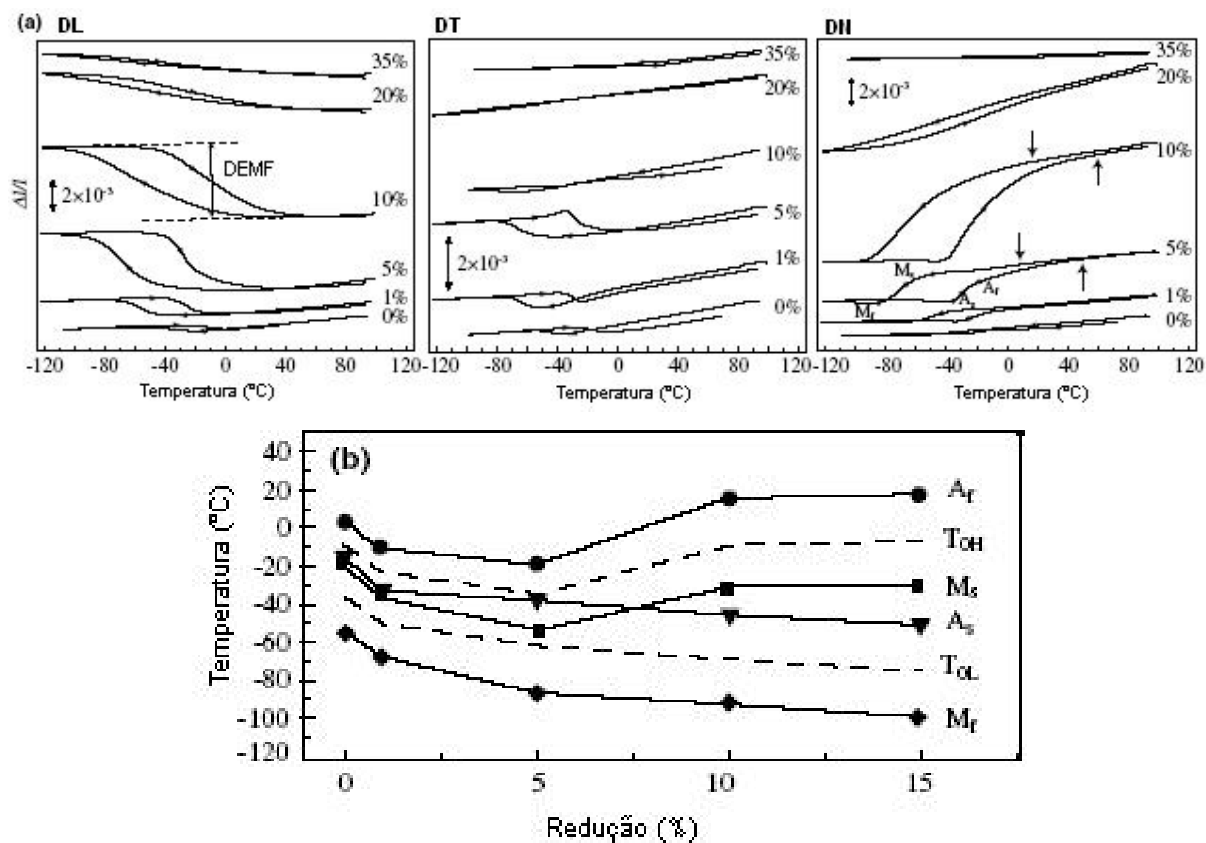


FIG. 2.12 (a) curvas de expansão térmica na DL, DT e DN de amostras de Ti-51%at Ni laminadas a frio com várias reduções. (b) temperaturas de transformação, onde $T_{OH}=(A_f + M_s)/2$ e $T_{OL}=(A_s + M_f)/2$.

FRICK *et al* (2004) publicaram um trabalho com o objetivo de examinar as propriedades relacionadas à deformação policristalina em comparação a aquelas obtidas a partir do estado bruto de fusão. Para isso utilizaram amostras de Ti-50,9 %at Ni em três estágios: (1) bruto de fusão, (2) bruto de fusão seguido de laminação a quente e (3) bruto de fusão seguido de laminação a quente, seguido de laminação a frio. Em todos os estágios, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas. O lado direito da FIG. 2.13 apresenta os respectivos ensaios de tração e compressão correlacionados com a textura do lado esquerdo da mesma figura.

Inicialmente, no estado bruto de fusão (FIG. 2.13a), são apresentados picos de textura próximos aos pólos $\langle 123 \rangle$, $\langle 117 \rangle$ e $\langle 335 \rangle$, os quais são resultados diretos de sítios preferenciais de nucleação, induzidos pelas condições de solidificação. Na FIG. 2.13b a figura de pólo inversa para o estado de laminação a quente mostra uma fibra fortemente texturada na direção $\langle 111 \rangle$ e outra de textura moderada na direção $\langle 101 \rangle$. Para a amostra que seguiu até à laminação a frio, FIG. 2.13c, é apresentado uma forte fibra texturada na direção $\langle 111 \rangle$. A amostra bruta de fusão apresenta um comportamento de memória de forma simétrico para as

curvas de tensão-deformação com similar transformação para deformações abaixo de 5 % de deformação. As amostras laminadas a quente e laminadas a frio apresentam um comportamento pseudoelástico assimétrico nas curvas de tensão-deformação compressivas e trativas, o que condiz com o comportamento característico das ligas de Ni-Ti policristalinas texturadas (GALL *et al* - 1999) (ORGÉAS & FAVIER.- 1998) (SABURI – 1998).

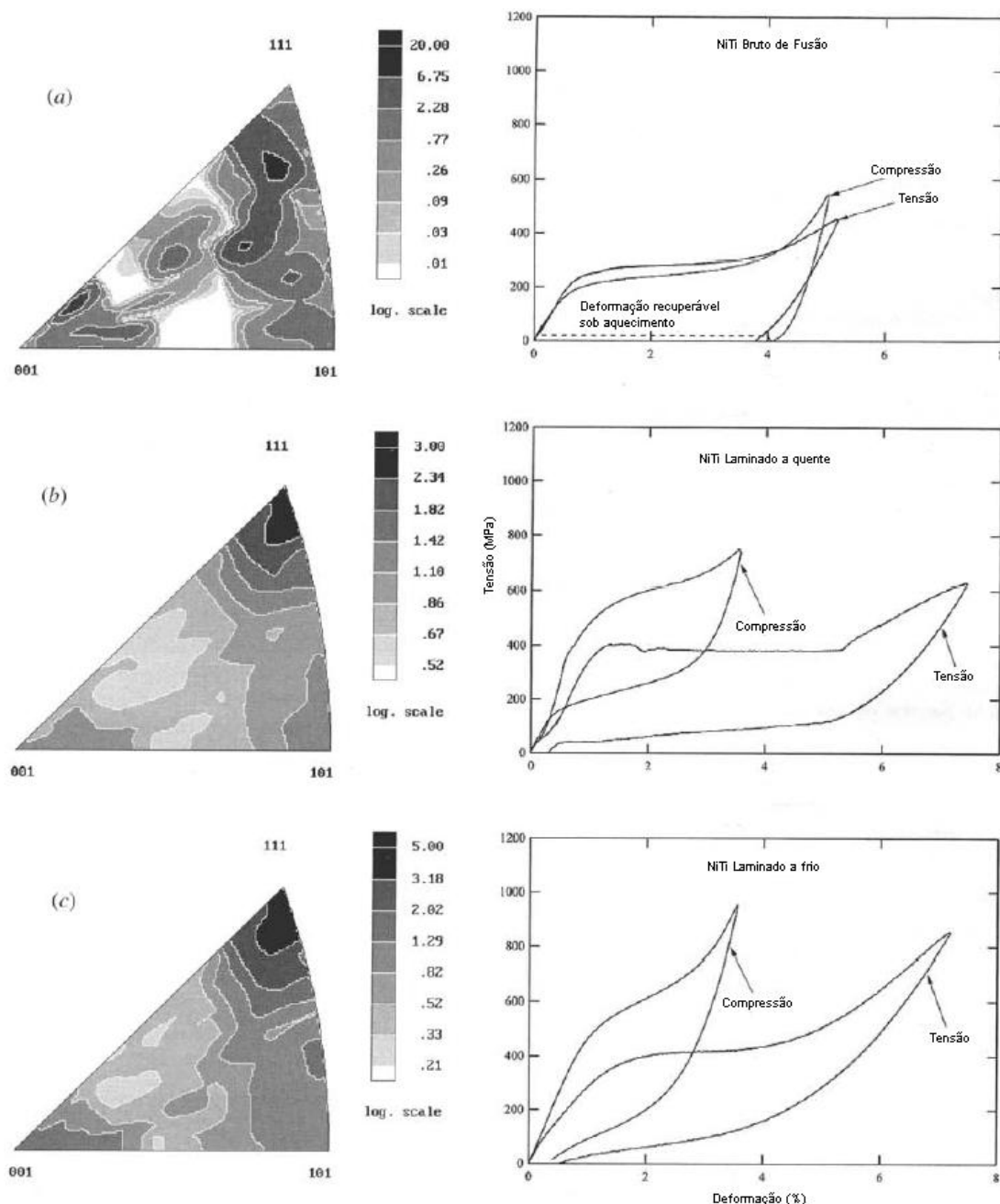


FIG. 2.13 Figuras de pólo inversa e curvas de tensão-deformação trativas e compressivas a temperatura ambiente (25 °C) para amostras de Ni-Ti (a) bruto de fusão, (b) laminado a quente e (c) laminado a frio (FRICK *et al* - 2004).

Em termos práticos, ROBERTSON *et al* (2005, 2006) avaliaram a textura predominante em tubos extrudados para a fabricação de *stents* endovasculares e compararam estes resultados com a textura de placas finas e bastões de seção circular com a mesma composição (Ti-50,8 %at Ni). Cada tipo de amostra apresenta uma única característica de textura, além dos bastões apresentarem texturas diferentes com diâmetros diferentes.

2.3 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE ASSOCIADOS COM A FASE R

A transformação $B2 \rightarrow B19'$ permite uma considerável recuperação de forma em torno de 7%, bem superior quando comparada com a transformação $B2 \rightarrow R$, que contribui com aproximadamente 0,8%. Entretanto, a histerese térmica desta última também é pequena e isso é uma boa característica para a aplicação em sensores (OTSUKA & WAYMAN – 1998).

A FIG. 2.14 (STACHOWIAK & MCCORMICK – 1988) mostra o efeito da tensão na temperatura de transformação, onde todas as temperaturas de transformação aumentam com a carga aplicada. Para o início da transformação da fase R (R_i), a dependência da tensão é menor do que para o início da transformação das fases M_i e A_f . É observado também que para tensões acima de 355 MPa, M_i ultrapassa R_i e somente uma etapa de transformação, devido à formação direta de $B19'$ a partir de $B2$, ocorre durante o resfriamento.

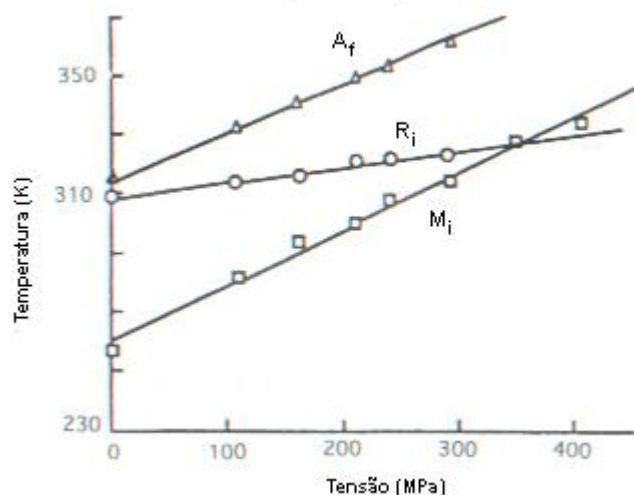


FIG. 2.14 Efeito da tensão aplicada na temperatura de transformação (STACHOWIAK & MCCORMICK – 1988).

Para aplicações em que uma mudança de forma reversível em uma especificada temperatura é requerida, tal como em um sensor-atuador, a transformação B2→R com uma pequena histerese é recomendada, com as transformações B2→R e R→B19' bem separadas. Para aplicações em que uma grande recuperação de forma com uma determinada resistência é requerida, como em acoplamentos de tubos, recomenda-se a transformação B2→B19'. Neste caso uma histerese maior não é problema, podendo ser até benéfico.

2.4 EFEITO DA CICLAGEM TÉRMICA E MECÂNICA

Nos resultados a serem apresentados neste trabalho não há ensaios referentes a ciclagens térmicas ou mecânicas acima de 10 ciclos, mas torna-se importante ressaltar os efeitos destes para melhor apresentação da metodologia apresentada, tendo em vista que estas ciclagens podem modificar as temperaturas de transformação de fase.

Para ciclos térmicos, MIYAZAKI *et al* (1986a) observou que M_i diminui com o aumento de ciclos, mas R_i não é afetado para todos os ciclos de 1 a 100 em amostras de Ti-49,8 %at Ni recozidas a 1000 °C por 1 hora (FIG. 2.15). Este decréscimo em M_s ocorre devido à introdução de discordâncias durante os repetidos movimentos da interface austenita-martensita e é inevitável para amostras recozidas seguidas de têmpera. Entretanto, isto pode ser evitado com adequados tratamentos termomecânicos para ligas Ni-Ti equiatômicas ao promover o endurecimento por deformação, ou por envelhecimento para ligas com teores de Ni acima de 50,5 %at com o aumento da dureza por precipitação, como apresentado por WU *et al* (1999).

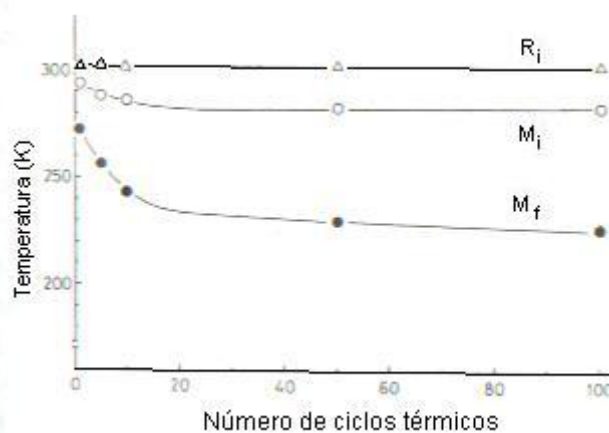


FIG. 2.15 Comportamento da temperatura de transformação com o número de ciclos para uma liga Ti-49,8 %at Ni (MIYAZAKI *et al* – 1986a).

Ciclagens mecânicas em temperaturas acima de A_f (amostras de Ti com 49,8 %at Ni com tratamento termomecânico) foram investigadas em outro trabalho de MIYAZAKI *et al* (1986b). Foi observado que a forma das curvas do comportamento pseudoelástico muda gradualmente nos gráficos tensão-deformação (FIG. 2.16). A tensão de escoamento e a largura do anel de histerese diminuem, mas o alongamento permanente aumenta. Embora a mudança da forma das curvas de pseudoelasticidade seja significativa nos primeiros ciclos, as mesmas mudam muito pouco depois de 100 ciclos. Em termos práticos, é sugerido que se faça um “treinamento” inicial nas amostras de Ni-Ti para estabilizar a pseudoelasticidade.

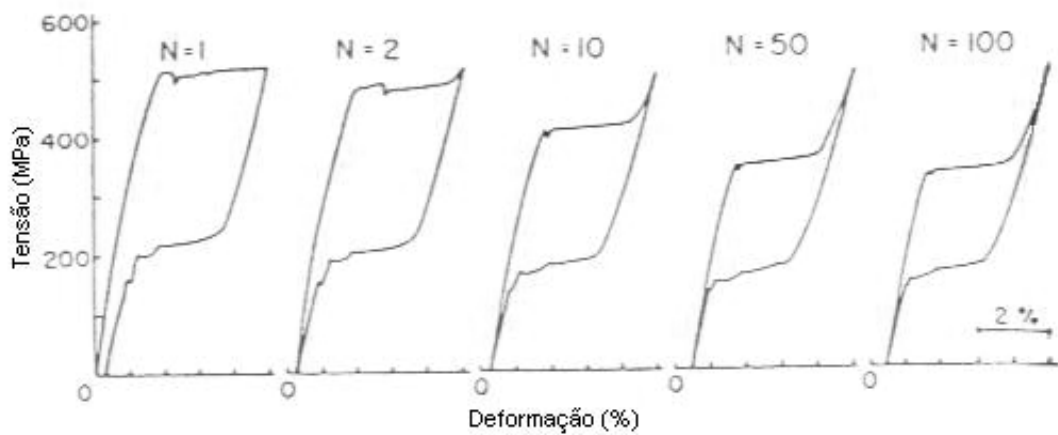


FIG. 2.16 Efeito da deformação cíclica nas curvas de tensão-deformação. N: número de ciclos (MIYAZAKI *et al* – 1986b).

STACHOWIAK & MCCORMICK (1988) avaliaram o efeito de ciclos térmicos sob carregamento durante a transformação das fases $B2 \rightarrow R$ (ϵ_R) e $R \rightarrow B19'$ ($\epsilon_{B19'}$). Na FIG. 2.17, tanto ϵ_R quanto $\epsilon_{B19'}$ diminuem com o aumento do número de ciclos, sendo que após 20 ciclos ϵ_R desaparece. Para a faixa de temperatura em que $B19'$ é induzida, os ciclos térmicos sob carregamento aumentam M_i e reduzem a histerese entre as transformações diretas e reversas, mas tem pouco efeito em A_f . O aumento de M_i com o aumento do número de ciclos, causando a sobreposição das transformações de $B2 \rightarrow R$ e de $B2 \rightarrow B19'$, é oposto aos resultados de ciclagem térmica sem carregamento. Os autores afirmam que este aumento de M_i é devido às discordâncias produzidas durante os ciclos térmicos. A estrutura das discordâncias desenvolvidas durante a ciclagem térmica auxilia a nucleação de variantes preferenciais para a tensão aplicada durante o arrefecimento, aumentando assim o M_i .

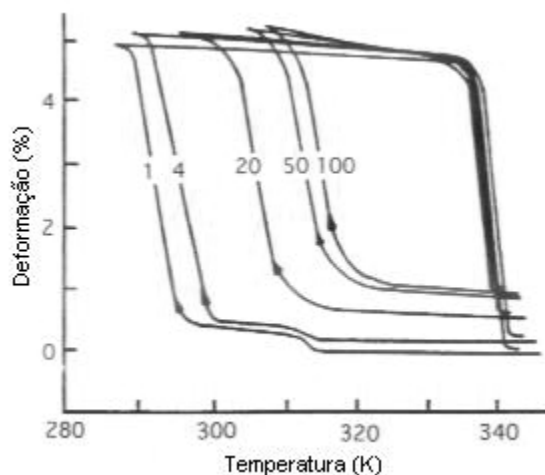


FIG. 2.17 Influência de repetidos ciclos térmicos no comportamento da transformação em Ni-Ti equiatômico. Tensão aplicada: 200 MPa. Os números da figura são referentes ao número de ciclos (STACHOWIAK & MCCORMICK – 1988).

2.5 EFEITOS DO OXIGÊNIO E DO CARBONO

SABURI (1998) descreve que a temperatura de início da transformação da martensita (M_i), decresce linearmente com o aumento do teor de oxigênio e carbono em ligas preparadas especialmente com Ti-Ni-O e Ti-Ni-C, respectivamente.

A solubilidade do oxigênio em ligas de Ni-Ti é muito pequena, cerca de 0,045 %at, e ao exceder este valor, tem-se uma mistura eutética de uma solução sólida de NiTi e um óxido de Ti_4Ni_2O . Este óxido consome duas vezes mais Ti do que Ni na fase B2 e, desta forma, há um aumento do teor de Ni, o que leva à redução da M_s .

No caso da presença do carbono, este também é pouco solúvel na liga Ni-Ti (cerca de 0,11 %at), o que leva à formação de TiC e, conseqüentemente, à redução do teor de Ti na matriz. Este carboneto não afeta os campos de tensão e deformação, mas há uma tendência de aumento na tensão de ruptura pela adição de carbono em torno de 0,2 a 0,5 %at.

Na produção de um compósito com matriz de Ni-Ti e fase dispersa de TiC pelo processo de metalurgia do pó, JOHANSEN *et al* (1999) observaram que, para teores com 10 % de TiC na matriz Ni-Ti, o comportamento mecânico em tração uniaxial é próximo ao comportamento da liga sem adição dos precipitados, porém a resistência à compressão, com os precipitados, é maior. Para o composto com 20 % de TiC, há uma significativa redução na deformação de ruptura em tração.

JOHANSEN *et al* (1999) também observaram a redução da M_i com o aumento de TiC. Os autores acreditam que as partículas de TiC agem como obstáculos para a formação da fase martensítica, tendo em vista que os carbonetos, neste caso, foram inseridos na liga, o que descarta a possibilidade de empobrecimento da matriz para a formação dos mesmos.

Os teores de oxigênio podem alcançar valores satisfatórios pelo nível de vácuo nos processos de fusão à partir de elementos de liga extremamente puros. Porém, os teores de carbono, em níveis aceitáveis, requerem maiores cuidados principalmente pelo processo de fusão por indução à vácuo (VIM) utilizando cadinhos de grafite compactado.

A norma ASTM 2063-00 (2000) indica o teor máximo de 0,31 %at de oxigênio e carbono em ligas de Ni-Ti para a aplicação em dispositivos médicos e implantes cirúrgicos. FRENZEL *et al* (2004) reportam que o padrão industrial, na produção destas ligas, está em torno de 0,22 %at. Porém, em seu trabalho (FRENZEL *et al* – 2004), utilizando o processo VIM, com um arranjo diferenciado no posicionamento dos elementos puros de Ni e Ti no cadinho de grafite compactada, foi possível alcançar valores em torno de 0,1%at de oxigênio e carbono em lingotes de Ni-Ti.

OTUBO *et al* (2004) produziram ligas de Ni-Ti, pelo processo de fusão por feixe de elétrons (EBM), com teores de carbono em torno de 0,11 %at e ótima homogeneidade de composição em toda a amostra, como mostra a FIG. 2.18.

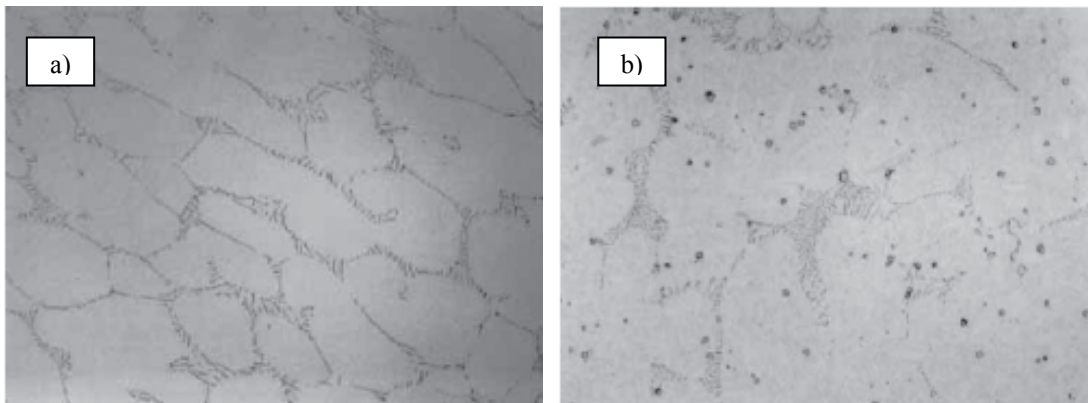


FIG. 2.18 a) Lingote produzido por EBM com 0,11 %at C e livre de precipitados (400X); b) Precipitados de TiC, pontos escuros, do lingote produzido por VIM com 0,48 %at C (200X). Ataque: 85 %v H₂O + 10 %v HNO₃ + 5 %v HF (OTUBO *et al* – 2004).

2.6 EFEITO DE MICROMEMÓRIA

O Efeito de Micromemória (EmM) é uma propriedade das ligas de memória de forma que consiste em memorizar o ponto de interrupção durante a transformação da martensita em austenita. Estes pontos são gerados por interrupções térmicas ou tensionais durante a transformação de fase. Com ciclos completos posteriores pode-se revelar e apagar os pontos de interrupção. AIROLDI publicou diversos trabalhos sobre o EmM (AIROLDI & RIVA – 1990) (AIROLDI *et al* – 1993) (AIROLDI *et al* – 1995) (AIROLDI *et al* – 1997) sendo que um dos mais completos e que melhor apresenta o EmM (AIROLDI *et al* – 1998) é apresentado a seguir.

O termo SMART (Step-wise Martensite to Austenite Reversible Transformation) é largamente utilizado nestes trabalhos e de forma bem adequada para expressar uma transformação reversível feita por etapas a partir da fase martensítica para a austenítica. Para um ciclo térmico, a temperatura de interrupção do ciclo no aquecimento (T_{ICA}) deve ter o limite mínimo abaixo de M_f e o limite máximo entre A_s e A_f .

Segundo AIROLDI, o mecanismo de atuação do SMART sugere que uma interrupção cinética é inserida no material, estando esta interrupção correlacionada com a posição da interface de transformação na T_{ICA} . Em outros termos, sugere-se dizer que há uma interface energética que atua imediatamente antes da transformação de uma região martensítica em austenita. Ao interromper a transformação, esta frente energética fica aprisionada na rede cristalina. Em uma segunda etapa, faz-se um ciclo completo da transformação de fase e é observado uma ausência de energia necessária na T_{ICA} , o que sugere a utilização da energia aprisionada como força motriz para a transformação. Em um terceiro ciclo completo o balanço da energia é restaurado e o EmM é eliminado.

Apesar de AIROLDI enfatizar nos seus trabalhos que o EmM somente ocorre na transformação $M \rightarrow A$ nas ligas Ni-Ti, WANG & ZU (2005) avaliaram esta propriedade na transformação $R \rightarrow A$. Desta forma são apresentados dois tópicos em separado.

2.6.1 EmM na transformação $M \rightarrow A$

A FIG. 2.19 apresenta um ensaio de DSC onde somente é mostrado o pico de transformação endotérmico $M \rightarrow A$. A FIG. 2.19a apresenta o pico de transformação por inteiro a partir de um ciclo térmico completo (PreSMART). Nesta etapa é escolhida a T_{ICA} em 50% da transformação, por exemplo, e a amostra é arrefecida para que fique completamente martensítica.

Na FIG. 2.19b o aquecimento é feito até a T_{ICA} (50% M-A) seguido de arrefecimento; em seguida, é feito um aquecimento completo para revelar o EmM (SMART). A FIG. 2.19c apresenta um novo ciclo completo subsequente que restaura a forma original do pico (PostSMART).

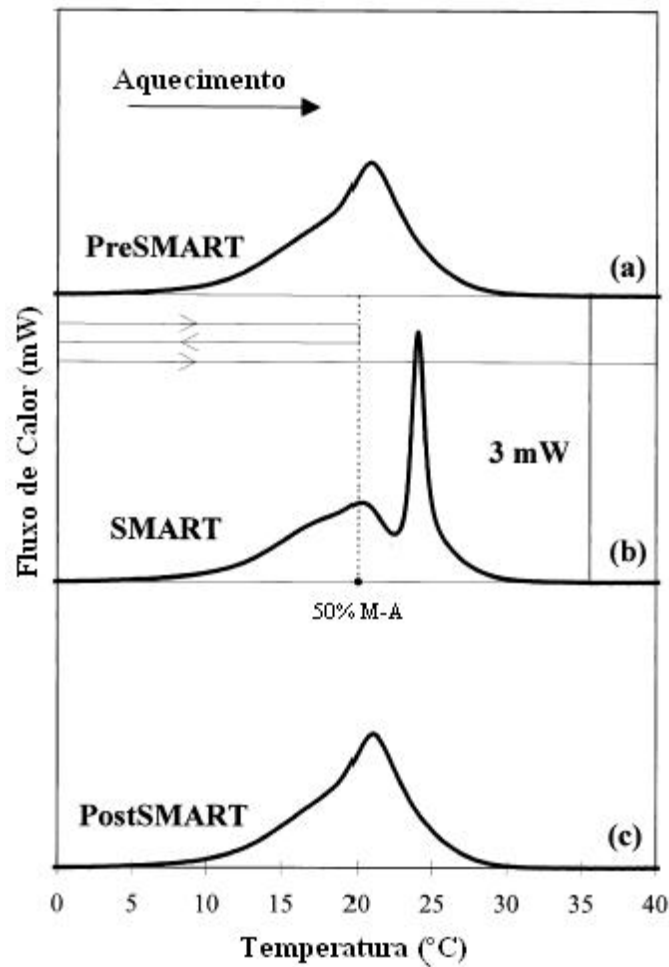


FIG. 2.19 EmM apresentado por curvas de DSC em ciclos térmicos (AIROLDI *et al* – 1998).

A FIG. 2.20 apresenta o EmM para (i) ciclos interrompidos com a T_{ICA} em ordem decrescente e (ii) com a T_{ICA} ciclada seis vezes na mesma temperatura. Observe que o procedimento (ii) modifica substancialmente os picos de transformação em comparação com a FIG. 2.19.

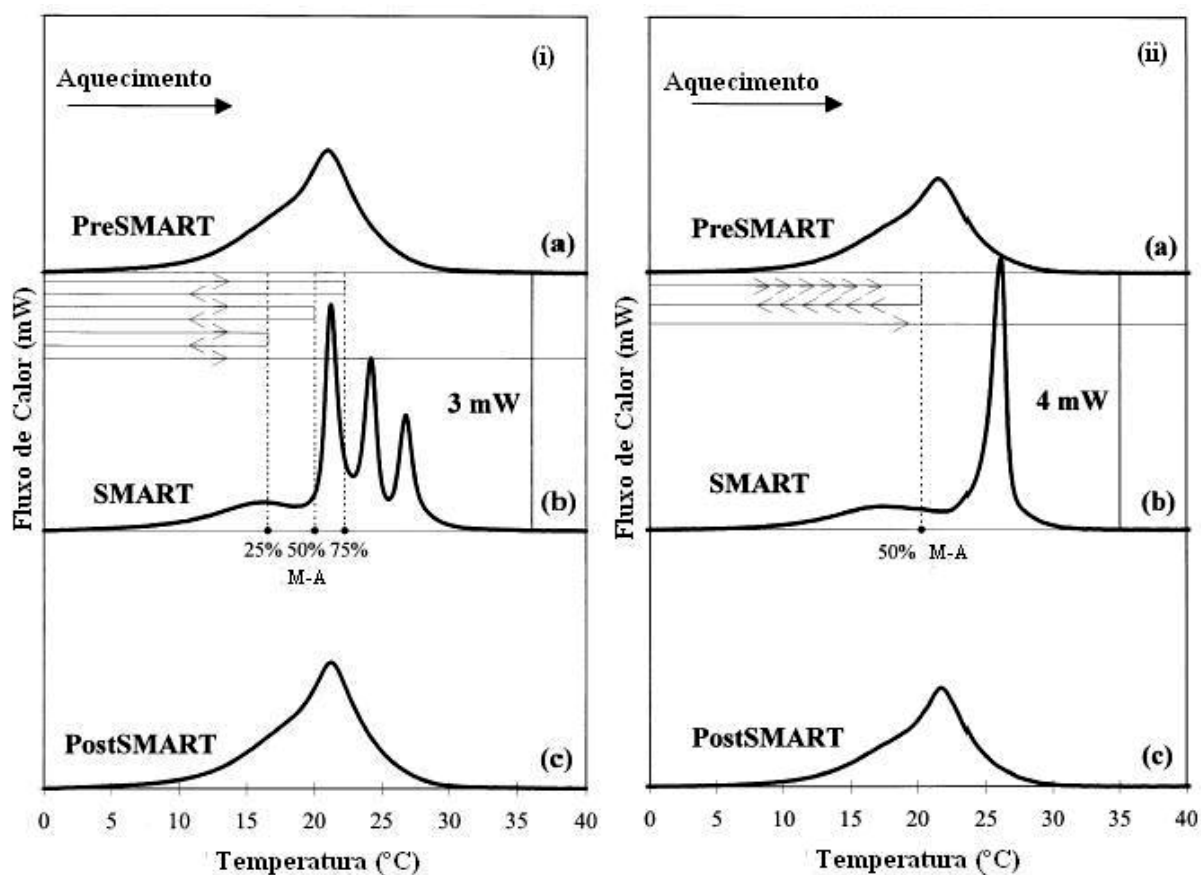


FIG. 2.20 EmM apresentado por curvas de DSC em (i) ciclos térmicos para T_{ICA} decrescente e (ii) T_{ICA} ciclado seis vezes na mesma temperatura (AIROLDI *et al* – 1998).

O ciclo de histerese da martensita induzida por tensão em uma liga Ni-Ti com características pseudoelásticas é mostrado na FIG. 2.21.

Inicialmente, faz-se um ciclo completo para identificar os pontos iniciais e finais da transformação induzida por tensão. Calcula-se o ponto de parada e retorno da tensão em uma dada deformação durante a etapa de recuperação (ϵ_{ICR}), a partir da linha inferior do ciclo de histerese (PreSMART).

Na FIG. 2.21b a amostra encontra-se, inicialmente, no estado austenítico. A tensão é elevada até o ponto 2, onde observa-se o *patamar* de transformação induzida entre os pontos 1 e 2. A partir do ponto 2 a tensão é retirada de forma controlada e a amostra inicia o processo de recuperação elástica da martensita até o ponto 3. A recuperação da deformação entre os pontos 3 e 4 é referente à transformação M→A promovida pelo alívio da tensão.

No ponto 4 o alívio da tensão é interrompido e retoma-se o aumento da tensão até o ponto 6, onde se observa uma nova formação do *patamar* a partir do ponto 5 e coincidente com o *patamar* anteriormente formado.

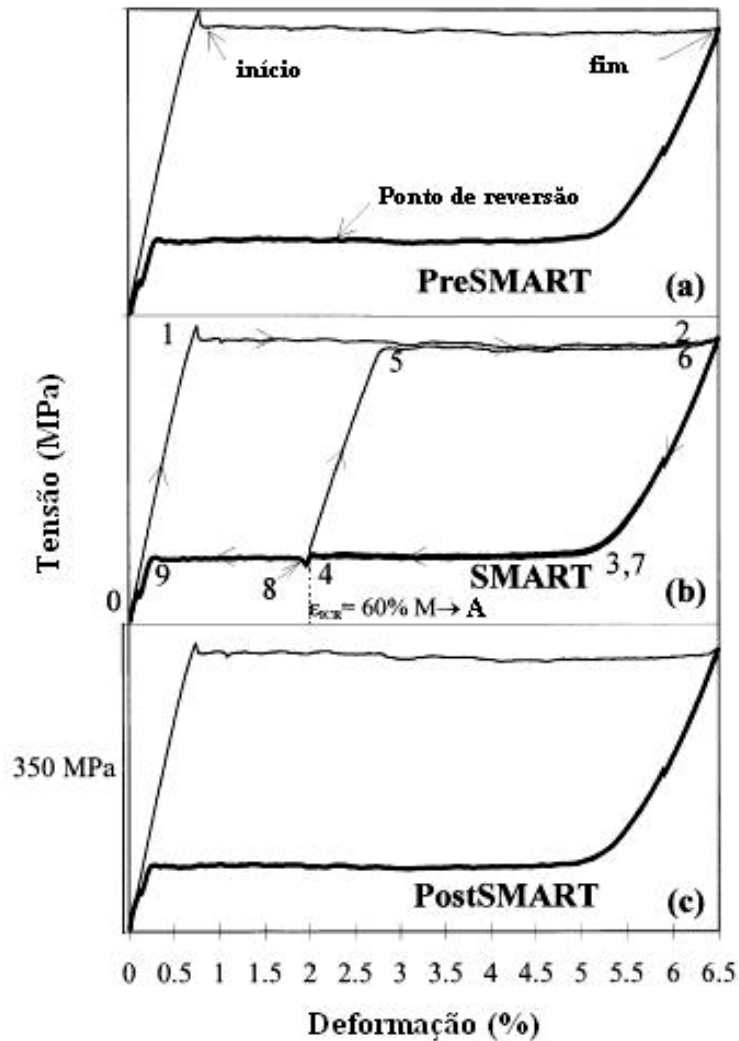


FIG. 2.21 EmM apresentado por ETU na transformação induzida por tensão (AIROLDI *et al* – 1998).

A partir do ponto 6 a tensão é aliviada de forma controlada até à recuperação do material no ponto 0, porém no ponto 8 fica registrado a ϵ_{ICR} imediatamente após o ponto 4 (SMART).

Em uma última etapa faz-se um ciclo completo de indução da martensita por tensão para apagar o EmM (PostSMART).

De forma análoga aos ciclos térmicos, os ciclos de tensão induzida também apresentam o EmM nas ϵ_{ICR} quando realizadas de forma decrescente em relação à transformação M→A (FIG. 2.22ib).

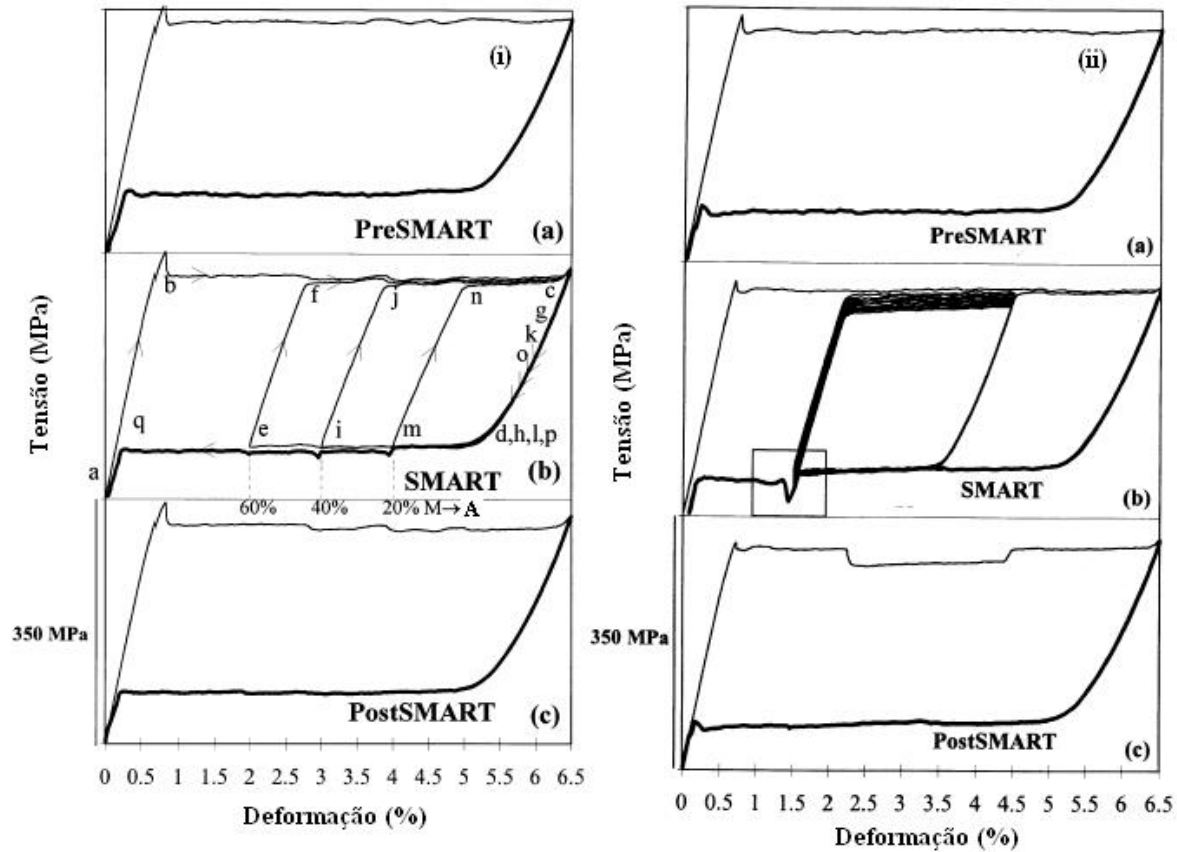


FIG. 2.22 EmM apresentado por curvas de ETU na transformação induzida por tensão para ϵ_{ICR} decrescente (i) e ϵ_{ICR} ciclado dez vezes no mesmo ponto (ii) (AIROLDI *et al* – 1998).

Também ocorre uma queda de tensão acentuada quando a ϵ_{ICR} é a mesma por vários ciclos. Para este último caso é possível identificar o número de ciclos interrompidos em um mesmo ponto até o limite de resolução do equipamento utilizado. A FIG.2.23 ilustra o detalhamento da FIG. 2.22iib.

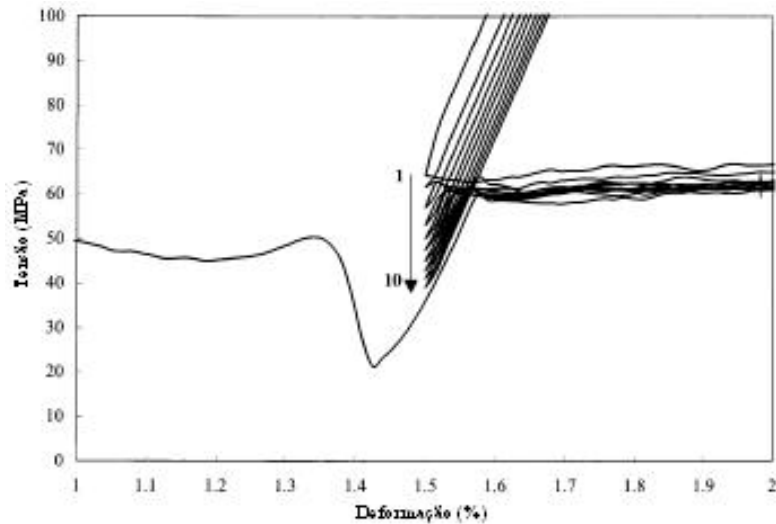


FIG. 2.23 Detalhamento da FIG. 2.21iib.

MADANGOPAL (2005) tem um ponto de vista diferente ao de AIROLDI. Segundo ele existem duas “populações” diferentes de martensitas: a população I (ou pI) formada durante o primeiro arrefecimento e a população II (ou pII) formada a partir do arrefecimento seguinte ao aquecimento incompleto. A FIG. 2.24 apresenta esquematicamente este processo de formação das duas populações de martensita.

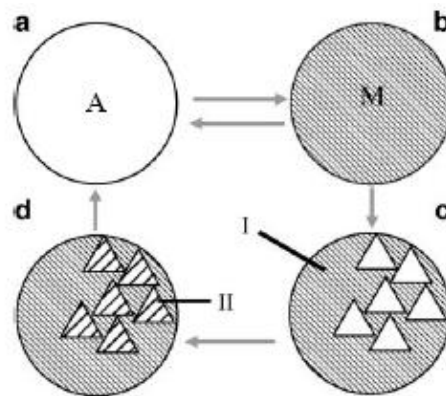


FIG. 2.24 Apresentação esquemática do EmM segundo MADANGOPAL (2005).

A FIG.2.24a-b apresenta a transformação de fase reversível de um monocristal de austenita (A) em uma microestrutura martensítica polivariante (M-pI). Partindo da fase M e aquecendo até T_{ICA} (FIG. 2.24b-c), sítios de austenita são formados. Durante o arrefecimento subsequente, estes sítios austeníticos formam M-pII (FIG. 2.24c-d). No aquecimento seguinte

a pII primeiramente se transforma em A, gerando o primeiro pico de DSC, e posteriormente a pI é transformada em A gerando o segundo pico de DSC.

2.6.2 EmM na transformação R→A

As ligas de Ni-Ti equiatômicas ou próximas ao percentual de 50 %at são sensíveis aos tratamentos térmicos por envelhecimento. Esta sensibilidade se refere à mudança nas temperaturas de início e fim de transformação das fases A, M e R tanto no arrefecimento quanto no aquecimento (PAULA – 2006) (PAULA *et al* – 2005a) (PAULA *et al* – 2005b). Com o envelhecimento consegue-se trabalhar as temperaturas de transformação no arrefecimento e obter uma transformação A→M em uma etapa ou com a presença da fase R (A→R→M) em duas etapas (PAULA *et al* – 2005c).

WANG & ZU (2005) prepararam amostras Ti-49,8 %at Ni envelhecidas que apresentam duas etapas de transformação no arrefecimento. Com isso conseguiram transformar a austenita em fase R interrompendo a transformação antes de M_s . Em seguida avaliaram o EmM nos picos de DSC para a transformação R→A no aquecimento.

Os resultados obtidos enfatizam um bom EmM tal como os obtidos por AIROLDI *et al* (1993), porém estes são contestados por LIU & HUANG (2006), que ao repetirem este procedimento com uma amostra equiatômica, não observaram o EmM como apresentado anteriormente. Em resposta, WANG *et al* (2006) enfatizam que o EmM na transformação R→A somente apresenta bons resultados para a T_{ICA} ciclada com um mínimo de cinco repetições para amostras com diferentes composições e diferentes tratamentos de envelhecimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais estudados foram ligas de Ni-Ti com percentuais atômicos de Ni (% at Ni) acima de 50 % e apresentando um comportamento superelástico (SE) à temperatura ambiente.

A ênfase maior deste trabalho está voltada às ligas Ni-Ti SE tipo “S” e “N”, especificação inicialmente fornecida pelo fabricante (Memory-Metalle GmbH) e posteriormente adotada para futuras referências das amostras. São definidas da seguinte forma:

Liga S – Liga binária de Ni-Ti com 50,8% at Ni. Temperatura final da transformação da austenita (A_f) em torno de 0°C, usada largamente em instrumentos médicos e implantes. Foram fornecidas nas seguintes condições:

- Arames com diâmetro (d) de 2,31 mm e superfície oxidada;
- chapa com espessura (e) de 1,00 mm e superfície livre de óxidos;
- chapa com espessura (e) de 0,10 mm e superfície livre de óxidos.

Liga N – Liga binária de Ni-Ti com 51,0% at Ni. Temperatura final de transformação da austenita (A_f) entre de -10 a -15°C. Largamente usada em arames guia, instrumentos médicos e implantes. A liga é muito sensível aos efeitos de tratamentos termomecânicos e foi fornecida no formato de arames com diâmetro de 2,11 mm e superfície livre de óxidos.

Estas ligas foram adquiridas pelo Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT), pertencente ao Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal.

Para identificação e abreviação das diversas amostras estudadas, além de futuras comparações das propriedades entre elas, a especificação indica o tipo de liga (S ou N), o diâmetro/espessura (“d” para arames e “e” para chapas) seguido do valor dos mesmos em milímetros com a letra “p” separando as casas decimais.

À partir das amostras “Como Recebidas” (CR), tratamentos térmicos (TT) e termomecânicos (TTM) foram realizados nas ligas adquiridas. A TAB. 3.1 apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras nos diversos processos, sendo que outras definições serão apresentadas quando necessário.

TAB. 3.1 Apresentação da nomenclatura adotada nas amostras.

Amostras no estado “Como Recebido” (CR).			
Prefixo	Sufixo	Definição	Nomenclatura
S d2p31	CR	Liga S – 50,8 %at Ni. Arame com Ø de 2,31 mm.	S d2p31 CR
S e0p10		Liga S – 50,8 %at Ni. Chapa de e de 0,10 mm.	S e0p10 CR
S e1p00		Liga S – 50,8 %at Ni. Chapa de e de 1,00 mm.	S e1p00 CR
N d2p11		Liga N – 51,0 %at Ni. Arame com Ø de 2,11 mm.	N d2p11 CR

Amostras S d2p31 CR e N d2p11 CR com tratamento térmico (TT) no forno de mufla seguido de resfriamento rápido em água.

Prefixo	Sufixo	Definição	Nomenclatura
S d2p31	TT350	TT a 350 °C por 30 min.	S d2p31- TT350
	TT400	TT a 400 °C por 30 min.	S d2p31- TT400
	TT450	TT a 450 °C por 30 min.	S d2p31- TT450
	TT500	TT a 500 °C por 30 min.	S d2p31- TT500
	TT550	TT a 550 °C por 30 min.	S d2p31- TT550
	TT600	TT a 600 °C por 30 min.	S d2p31- TT600
N d2p11	TT350	TT a 350 °C por 30 min.	N d2p11-TT350
	TT400	TT a 400 °C por 30 min.	N d2p11-TT400
	TT450	TT a 450 °C por 30 min.	N d2p11-TT450
	TT500	TT a 500 °C por 30 min.	N d2p11-TT500
	TT550	TT a 550 °C por 30 min.	N d2p11-TT550
	TT600	TT a 600 °C por 30 min.	N d2p11-TT600

Amostra S e1p00 CR com TT a 500 °C por 3 horas no forno de coluna vertical seguido de resfriamento rápido em água (Aq). TT intercalado com laminação a frio (Lf) na direção transversal de laminação (DTL) da amostra CR com redução de 10 % de espessura.

Prefixo	Sufixo	Definição	Nomenclatura
S e1p00	Aq DTL	TT com aquecimento a 500 °C por 3 horas seguido de têmpera em água (Aq).	S e1p00 Aq DTL
	AqLf DTL	Tratamento térmico (Aq) seguido de laminação a frio com 10 % de redução (Lf).	S e1p00 AqLf DTL
	AqLfAq DTL	Tratamento térmico (Aq), seguido de laminação a frio (Lf), seguido de tratamento térmico (Aq).	S e1p00 AqLfAq DTL
	Lf DTL	Laminação a frio (Lf).	S e1p00 Lf DTL
	LfAq DTL	Laminação a frio (Lf), seguido de tratamento térmico (Aq)	S e1p00 LfAq DTL

Amostra S e1p00 CR com TT a 500 °C por 3 horas no forno de mufla seguido de resfriamento rápido em água (Aq). TT intercalado com laminação a frio (Lf) na direção longitudinal de laminação (DLL) da amostra CR com redução de 10 % de espessura.

Prefixo	Sufixo	Definição	Nomenclatura
S e1p00	Aq DLL	TT com aquecimento a 500 °C por 3 horas seguido de têmpera em água (Aq).	S e1p00 Aq DLL
	AqLf DLL	Tratamento térmico (Aq) seguido de laminação a frio com 10 % de redução (Lf).	S e1p00 AqLf DLL
	AqLfAq DLL	Tratamento térmico (Aq), seguido de laminação a frio (Lf), seguido de tratamento térmico (Aq).	S e1p00 AqLfAq DLL
	Lf DLL	Laminação a frio (Lf).	S e1p00 Lf DLL
	LfAq DLL	Laminação a frio (Lf), seguido de tratamento térmico (Aq)	S e1p00 LfAq DLL

Estas diferentes formas geométricas (arames e chapas) permitem a utilização de diversas técnicas de análise, porém nem todas as técnicas são adequadas. Por exemplo, não é adequado utilizar as chapas em ensaios de Dilatometria (EDT) devido à espessura ser inferior ao mínimo para extrair amostras adequadas, ou os arames no ensaio da Ultramicrodureza (EumHD) devido à falta de planicidade dos mesmos. Desta forma, as técnicas utilizadas foram cuidadosamente direcionadas às amostras que melhor se adequaram.

3.2 MÉTODOS

Para a caracterização das amostras foram utilizados as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios X (DRX), Ensaios de Dilatometria (EDT), Ultramicrodureza (EumHD), Tração Uniaxial (ETU), Medidas de Resistência Elétrica (RE) e análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.1 Análise calorimétrica – DSC

As temperaturas de transformação de fase foram identificadas pela técnica de “Differential Scanning Calorimetry” (DSC) em um equipamento SETARAM DSC 92 (FIG. 3.1a) do CENIMAT.

3.2.1.1 Procedimento do ensaio de DSC e tratamento dos resultados

Para esta análise o procedimento padrão incluía a preparação das amostras com massas reduzidas de 25 a 80 mg obtidas através de corte mecânico em uma máquina Accutom com disco de diamante, baixa rotação e intenso fluxo de água ou fluido apropriado para arrefecimento. Este procedimento não foi padrão para a liga S e0p10 CR devido a chapa ser muito fina (0,10 mm). Neste caso as amostras foram cortadas com o auxílio de uma tesoura e as massas testadas não ultrapassaram 15 mg.

Em seguida era realizado uma decapagem química (45 %vol H₂O, 45 %vol HNO₃ e 10 %vol HF) de 10 a 20 minutos para remoção dos óxidos e da camada superficial afetada pelo corte.

Para os ciclos térmicos, um primeiro ciclo de alívio de tensões era executado antes dos ciclos válidos para determinação das temperaturas, salvo para as amostras que já haviam sido analisadas única e exclusivamente por esta técnica. As taxas de aquecimento e arrefecimento

foram de 5,0; 7,5 e 10,0 °C/min. Não foi usada atmosfera protetora com gás inerte e todas as temperaturas abaixo da temperatura ambiente foram obtidas com o auxílio de nitrogênio líquido adicionado em um recipiente externo. A análise padrão de DSC incluía a seguinte programação com a taxa de 7,5 °C/min:

- estabilização do sistema por 5 minutos a 20°C;
- aquecimento acima de A_f para alívio de tensões residuais;
- estabilização acima de A_f por 5 minutos;
- arrefecimento abaixo de M_f quando possível (aproximadamente -60°C);
- estabilização abaixo de M_f por 10 minutos;
- aquecimento para identificação das fases R e B2;
- estabilização acima de A_f por 5 minutos;
- arrefecimento para identificação das fases R e B19'.

O equipamento SETARAM DSC 92 apresentou uma limitação para a execução do arrefecimento em temperaturas abaixo de -100 °C, pois a inércia térmica do sistema não permite cumprir a taxa de 5 °C/min. Por consequência, não é possível a aquisição completa de picos de transformação de fase a temperaturas muito baixas (< -100 °C) devido ao não cumprimento da taxa de arrefecimento previamente programada (FIG. 3.1b). Esta limitação é mais crítica para taxas de 7,5 e 10 °C/min, porém com as taxas de 5 °C/min os picos de transformação de fase apresentam-se largos e achatados, o que dificulta a identificação dos picos e das temperaturas de transformação de fase.

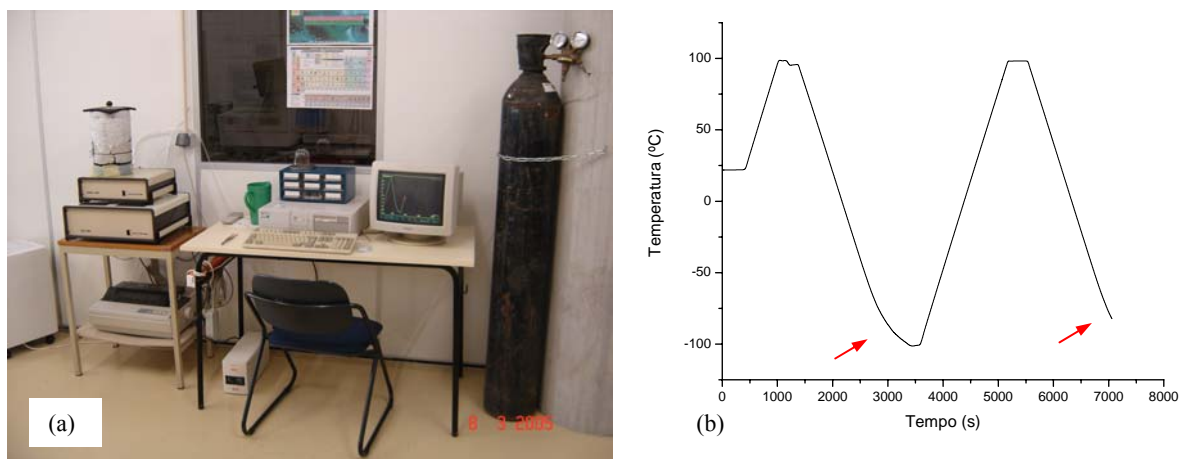


FIG. 3.1 (a) DSC SETARAM DSC92. (b) Perfil do aquecimento e do arrefecimento realizados para as amostras Ni-Ti SE. As setas indicam desvios da taxa de arrefecimento em relação aos ciclos programados.

Em testes preliminares, a taxa de 7,5 °C/min apresentou ser a mais adequada por apresentar picos nítidos e por permitir uma boa leitura da transformação da fase B19' a -60 °C na maioria dos casos estudados. A princípio, os ensaios de DSC foram concentrados nesta taxa e quando diferentes serão enfatizados neste trabalho.

Originalmente, os resultados coletados eram armazenados em um arquivo com extensão “.DAT” e em seguida eram importados para planilhas eletrônicas. O tratamento dos resultados incluía a elaboração de gráficos para uma visão geral dos ciclos, a separação dos segmentos que incluíam os picos para a formação da linha base e a deconvolução de possíveis picos sobrepostos. As temperaturas de início e fim da transformação foram obtidas através da curva normalizada para 1 e 99% da fase transformada respectivamente, sendo o erro estimado em $\pm 1^\circ\text{C}$.

Para o estudo do EmMF, as amostras foram analisadas em ciclos completos de aquecimento e arrefecimento, posteriormente as T_{ICA} eram programadas seguidas de ciclos completos para a observação do PostSMART.

3.2.1.2 Interpretação das curvas de DSC

As curvas de DSC são apresentadas por gráficos que têm por abscissas a Temperatura (°C) e ordenada o Fluxo de Calor por unidade de massa (mW/g) (FIG. 3.2), proveniente da divisão do fluxo de calor total (lido pelo programa SETARAM DSC92 durante o ensaio) pela massa das amostras. Desta forma, as áreas existentes entre as curvas dos picos e a linha base podem ser comparadas com as áreas dos picos de outras amostras em uma escala de energia endotérmica ou exotérmica específica, própria da transformação da fase.

Neste trabalho, dois tipos de gráficos de DSC são basicamente apresentados. O primeiro (geral) (FIG. 3.2a) mostra o ciclo completo de aquecimento e arrefecimento indicando as temperaturas máximas e mínimas utilizadas no ensaio e os intervalos de energia que separam as transformações endotérmicas e exotérmicas. O segundo (tratado numericamente) (FIG. 3.2b) apresenta os picos após subtração da linha base e em alguns casos com deconvolução de picos sobrepostos.

Os intervalos observados nos gráficos gerais não foram tratados com relação às propriedades térmicas neste trabalho. Para estes, observou-se somente uma mudança na altura entre a linha base do aquecimento e do arrefecimento para diferentes tratamentos térmicos e termomecânicos.

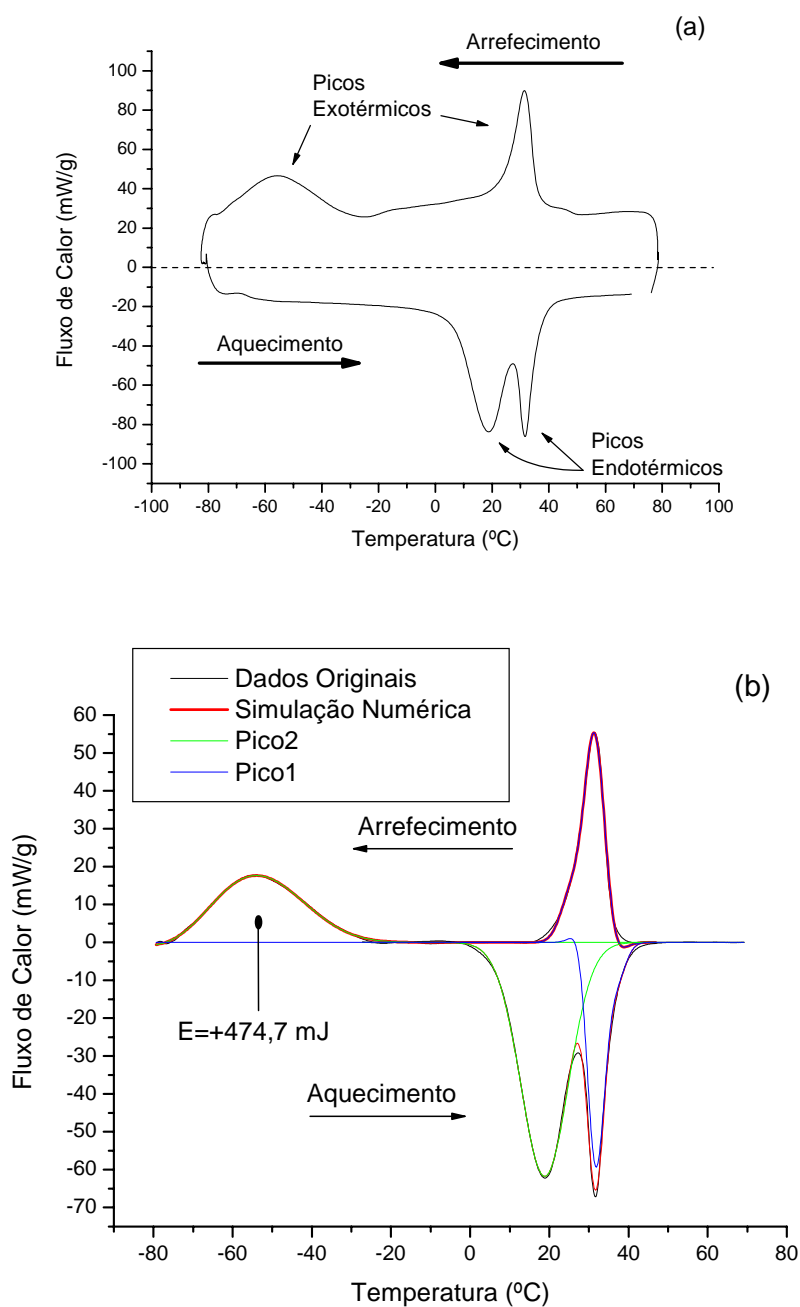


FIG. 3.2 Curvas de DSC em forma gráfica para análise (a) Geral e (b) Tratada numericamente.

Ainda para os gráficos gerais, todos os picos que apresentam o cume para cima são provenientes de uma transformação exotérmica durante o arrefecimento, e a seqüência de leitura das transformações deve ser feita da direita para a esquerda, obedecendo ao sentido lógico de arrefecimento indicado pela temperatura da abscissa. Os picos com cumes para

baixo são transformações endotérmicas provenientes do aquecimento e sua leitura deve ser feita da esquerda para a direita conforme o aumento da temperatura.

O gráfico tratado numericamente apresenta uma linha base para os picos dos gráficos gerais e, em alguns casos, a deconvolução de picos sobrepostos no arrefecimento e/ou no aquecimento. Todos os picos de transformações acima e abaixo da linha base (nível zero de fluxo de calor) são exotérmicas e endotérmicas respectivamente. As transformações exotérmicas são provenientes do arrefecimento e as endotérmicas do aquecimento, e as energias (E) podem ser quantificadas pela área gerada entre os picos e a linha base.

Nos gráficos tratados numericamente, a deconvolução dos picos sobrepostos foi feita pelo programa OriginPro 7.0. Os resultados foram importados para o programa e fez-se a separação do trecho de aquecimento e do arrefecimento. Com o auxílio da ferramenta Peak Fitting, criou-se a linha base e os picos sugeridos pela curvatura do ensaio utilizando a função GCAS (Gram-Charlier A Series), que é uma função da temperatura máxima do pico (r_T) e da área do pico (A) em conjunto com os parâmetros de ajuste (σ , A_i , H_i , e z), como mostra a EQ. 3.1.

$$f(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \left(1 + \sum_{i=3}^4 \frac{A_i}{i!} H_i(z) \right) \quad z = \frac{x - r_T}{\sigma} \quad (3.1)$$

As temperaturas de início e fim de formação das fases são calculadas para 1% e 99 % de transformação, respectivamente, e as energias são obtidas pela integral entre as curvas e a linha base com o auxílio do programa MatLab 5.0.

3.2.2 Caracterização térmica – DT

Os ensaios de Dilatometria Térmica (DT) foram realizados sob a orientação do Prof. Dr. Henrique Santos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Os ensaios basicamente seguiram a mesmas programações de ciclagem térmica dos ensaios de DSC. O objetivo maior foi observar o efeito da dilatação e contração térmica linear de arames e comparar com os resultados obtidos no DSC para picos sobrepostos. Para estas análises foram incluídas amostras tratadas termicamente e no estado de Como Recebida (CR).

O equipamento utilizado foi um dilatômetro ADAMEL DT1000 mostrado na FIG. 3.3.

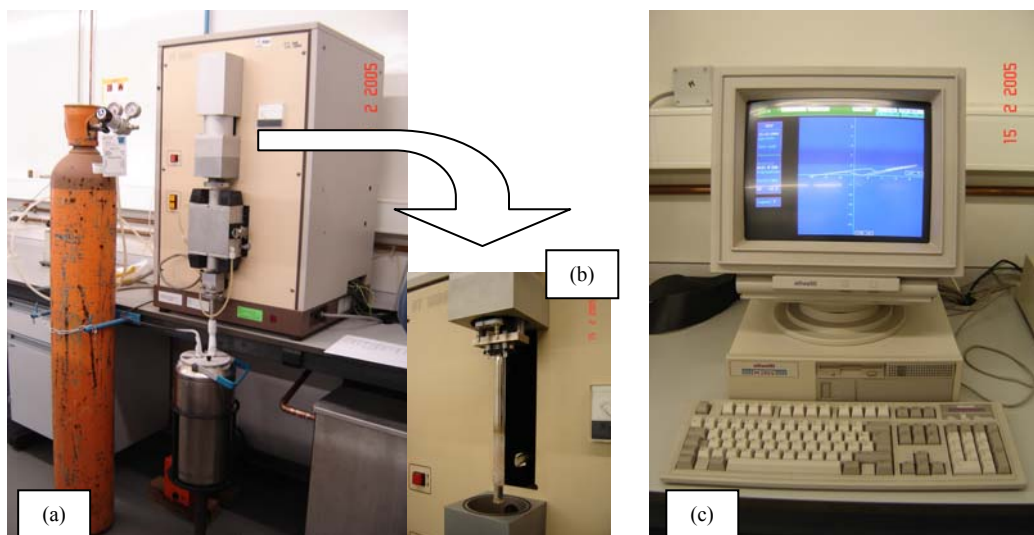


FIG. 3.3 Equipamento da análise de DT (a). Detalhe do dilatômetro (b) com interface computacional (c).

3.2.3 Caracterização microestrutural – Metalografia

Os trabalhos de preparação das amostras foram realizados no Laboratório de Metalografia do Instituto Militar de Engenharia (IME). Os resultados apresentados na seção 4.1 são referentes às amostras da liga S d2p31 CR, tendo em vista que para as amostras S e1p00 CR, S e0p10 CR e N d2p11 CR foram obtidos resultados semelhantes.

As amostras da liga S d2p31 CR foram cortadas em bastões de 10 mm de comprimento e embutidas à frio no formato de discos de 30 mm de diâmetro, com resina acrílica à base de monômero de metil metacrilato misturada com líquido auto-polimerizante A2, à base de monômero de metil metacrilato e aminas terciárias (dimetil-para-toluidine), da marca Arotec, na proporção de 2 volumes de resina para 1 volume de líquido.

O posicionamento das amostras foi a meio raio, com as faces paralelas às faces do embutimento acrílico. Este procedimento foi bastante apropriado por ter uma face para análise e a outra para aterramento elétrico, no Polimento Eletrolítico (PE) e nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de facilitar a aproximação da amostra com o detector de EBSD, quando estas são inclinadas a 70°. Após a solidificação da resina, um acabamento de arestas foi realizado para evitar o desgaste acelerado dos panos de polimento.

As amostras foram lixadas manualmente com granulometria de 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mesh, respectivamente, na politriz marca Buehler, modelo Ecomet 6, a 200 RPM, e posteriormente polidas por diversas técnicas, associadas ou não, como descrito a seguir:

A – Polimento manual mecânico na politriz Buehler-Ecomet6 com 150 RPM em alumina 1 e 0,3 μm ;

B – Polimento manual mecânico na politriz Buehler-Ecomet6 com 150 RPM em pasta de diamante 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm ;

C – Polimento automático químico-mecânico na politriz Buehler-Ecomet6 com 150 RPM do prato de polimento, no sentido anti-horário, acoplado ao cabeçote Buehler-Automet3 com carga de 2,2 N por amostra, em sentido horário, com amostras imersas em solução de sílica coloidal (17 ml de sílica coloidal diluídos em 450 ml de água (H_2O));

D – Polimento eletrolítico no polidor Struers-Lectropol com eletrólito composto de 92 %vol de metanol (CH_3OH) e 8 %vol de ácido perclórico (HClO_4).

A composição química do reagente utilizado para revelar a estrutura martensítica foi:

- 3 partes de ácido nítrico (HNO_3)
- 2 partes de ácido acético (CH_3COOH)
- 1 parte de ácido fluorídrico (HF).

Este reagente, daqui por diante, será chamado de “Nofac”.

O composto químico utilizado para revelar a estrutura austenítica foi:

- 50 ml de glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)
- 20 ml de ácido nítrico (HNO_3)
- 18 ml de ácido acético (CH_3COOH)
- 16 ml de ácido fluorídrico (HF).

Este reagente será chamado de “Glinofac”.

Para a limpeza das amostras, em diversas aplicações, foi utilizada a composição química de:

- 45 %vol de H_2O
- 45 %vol de HNO_3
- 10 %vol de HF .

Este reagente foi nomeado de “Nofal”.

Foram utilizados vários tempos de polimento e ataque. Estes tempos serão referidos de acordo com a descrição de cada procedimento.

As imagens de microscópio ótica (MO) foram obtidas com uma câmara fotográfica digital Sony DSC-P93, adaptada à ocular lateral do microscópio Olympus PME3. Um

televisor monocromático com tela de 12,7 cm (5") foi ligado à saída de vídeo da câmara fotográfica para maior conforto de operação e regulagem do foco.

Para o polimento eletrolítico (PE), testes preliminares foram realizados para avaliar os melhores parâmetros da diferença de potencial elétrico (ddp – dado em Volts) e tempo de polimento. No primeiro teste foi utilizada uma lixa de 100 mesh para provocar riscos na amostra, como mostra a FIG. 3.4.

As opções de seleção da ddp eram 15, 45, 60 ou 90 V. Os primeiros testes realizados com 45 V resultaram na queima da amostra, com polimentos de 3 segundos. Desta forma, a ddp de 15 V foi padronizada para os testes posteriores.

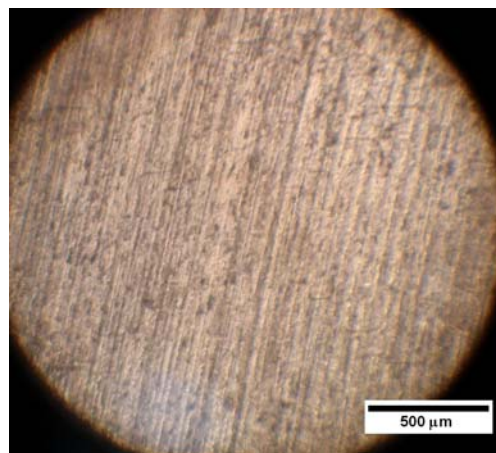


FIG. 3.4 Micrografia da amostra S d2p31 CR com riscos da lixa de 100 mesh.

Após o uso da lixa de 100 mesh, os tempos de polimento com 15 V foram variados em 3, 6 e 12 segundos e apresentaram o aspecto da FIG. 3.5a, 3.5b e 3.5c em diferentes amostras, respectivamente.

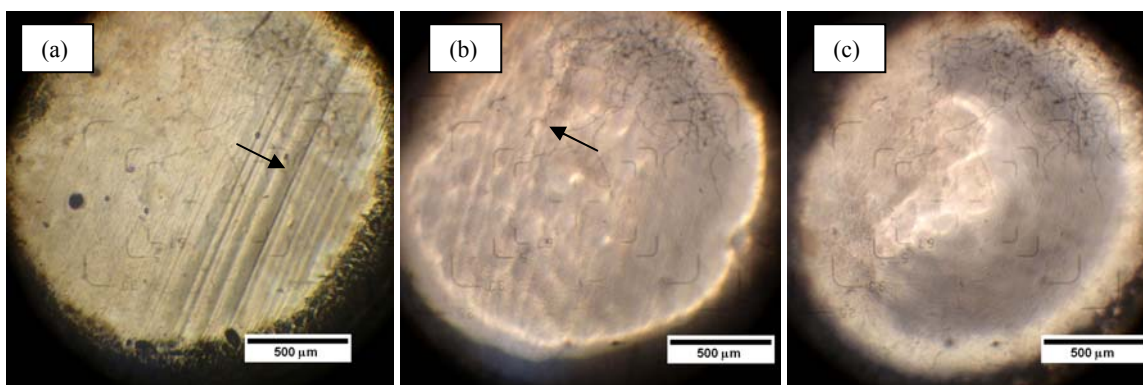


FIG. 3.5 Micrografia do PE com 15 V e tempos de (a) 3 segundos, (b) 6 segundos e (c) 12 segundos de polimento, após uso da lixa de 100 mesh.

Pode ser observado na FIG. 3.5 que os sulcos provocados pela lixa de 100 mesh (indicação da seta) são reduzidos até o desaparecimento na FIG. 3.5c.

Na FIG. 3.5c, notam-se basicamente três tonalidades de brilho, sendo que as regiões mais claras sugerem uma maior planicidade da superfície da amostra. Com a variação da regulagem de foco foi observado que o PE promove uma cavitação na amostra, deixando a superfície côncava, o que torna uma futura análise de EBSD impraticável.

Outro procedimento foi adotado para reduzir o tempo de ataque na intenção de reduzir a concavidade provocada pelo PE. As amostras foram lixadas gradualmente até a lixa de 1000 mesh e foram testados os tempos de 3, 6 e 12 segundos. A FIG. 3.6 apresenta as superfícies polidas.

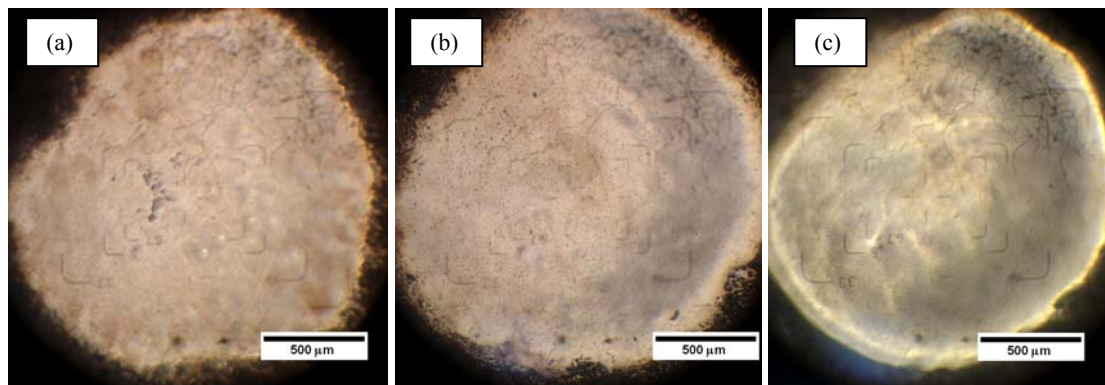


FIG. 3.6 Micrografia do PE com 15 V e tempos de (a) 3 segundos, (b) 6 segundos e (c) 12 segundos de polimento após uso da lixa de 1000 mesh.

Nota-se na FIG. 3.6 que a superfície das amostras deixam de ser uniformes com o aumento do tempo de PE. A FIG. 3.6a apresenta o melhor aspecto superficial, sendo que o lixamento até a lixa de 1000 mesh, seguido do PE de 3 segundos na temperatura ambiente, foi o padrão adotado inicialmente.

3.2.4 Caracterização microestrutural – DRX

A técnica de Difração de Raios X (DRX) auxiliou na identificação das fases nas chapas de 1,0 e 0,1 mm de espessura. O equipamento utilizado foi um difratômetro RIGAKU - GEIGERFLEX para análise com ângulos θ e 2θ acoplados (FIG. 3.7a), gerador de 3 kW e ampola selada de Cu. Foi construída uma pequena placa de aquecimento com capacidade de ajuste fino da altura da superfície da amostra (FIG. 3.7b) através da qual foi possível analisar algumas transformações de fase *in situ* com variações a partir da temperatura ambiente até 160 °C.

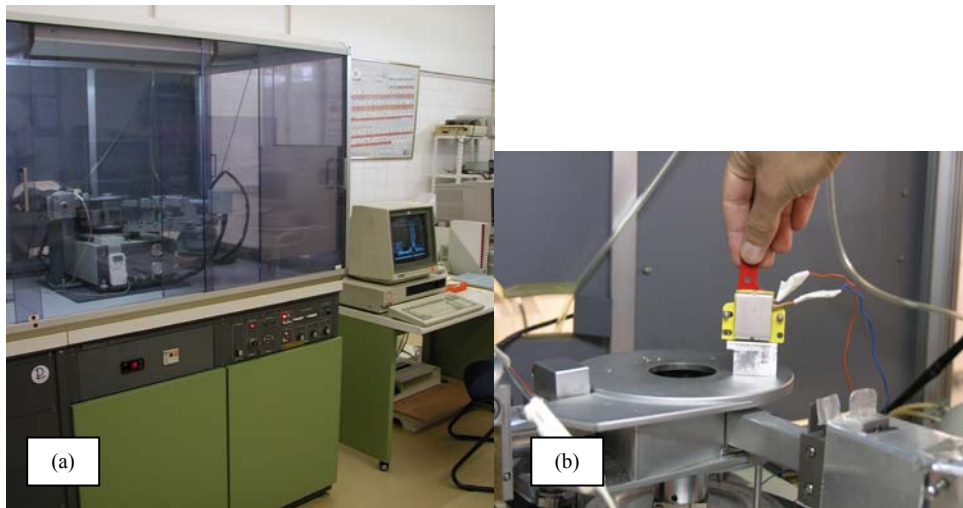


FIG. 3.7 Difratorômetro RIGAKU (a). Placa de aquecimento para ensaios de DRX (b).

As amostras utilizadas para este ensaio foram preparadas na forma de chapas de 10 x 10 mm de área e 1 mm de espessura. Após o corte era realizado um ataque químico (45 %vol H₂O, 45 %vol HNO₃ e 10 %vol HF) de 10 a 20 minutos para remoção de óxidos e da camada superficial afetada pelo corte mecânico.

3.2.5 Caracterização mecânica e elétrica – Ensaio de tração e resistência elétrica

Os ensaios mecânicos foram realizados em máquina de tração SHIMADZU Autograph AG-G com células de carga de 500 N e 50 kN. As garras utilizadas eram adequadas para o uso em chapas, porém, devido à grande demanda de ensaios em arames acima de 2 mm de diâmetro foi feita uma análise simples de observação microscópica, a qual comprovou a boa eficiência das garras em chapas e arames. Os resultados eram exportados para uma planilha eletrônica e posteriormente normalizados.

Após o ensaio de tração até a ruptura, as superfícies fraturadas foram analisadas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss DSM926 do CENIMAT.

Os ensaios de resistência elétrica (RE) foram realizados em conjunto com os ensaios de tração (célula de carga de 50 kN). Os materiais testados foram os arames da liga S (S d2p31 CR) e N (N d2p11 CR) partindo da estrutura B2. As medições de RE foram feitas utilizando quatro pontas de prova de cobre acopladas nas amostras. Uma fonte externa de corrente foi utilizada para fornecer 500 mA (I_0) a uma tensão de 12 volts (V_0), e uma placa de aquisição de dados da National Instruments, com a precisão de 1 μ V, foi utilizada para enviar o sinal a um computador. A FIG. 3.8 apresenta o aparato experimental.

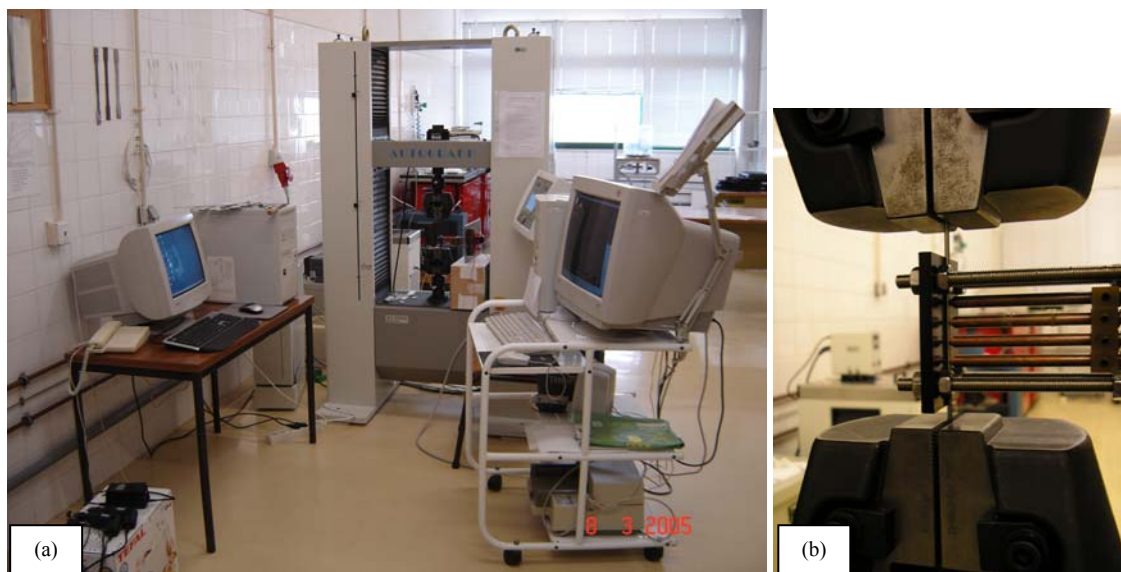


FIG. 3.8 Visão geral da máquina de tração (a) e detalhe da ponta de prova para medição da resistência elétrica (b).

Usualmente, a intensidade da corrente elétrica é utilizada como sinal de entrada para as placas de aquisição de dados. Porém, testes iniciais apresentaram bons resultados na recepção do sinal da diferença de potencial (ddp). Desta forma, os resultados eram tratados em planilhas eletrônicas para o cálculo da resistência relativa (R/R_0), advinda da relação V/V_0 para $I = I_0$.

Os resultados a serem apresentados se referem ao EmM em MIT com diferentes velocidades de deslocamento (0,4; 1,0 e 4,0 mm/min). O procedimento experimental compreendeu as seguintes etapas:

1 – PreSMART: montagem da amostra na máquina de tração, seleção da taxa de deformação e realização de um ciclo de carga até 9 % de deformação (a partir do comprimento inicial definido pelo espaçamento entre garras) e descarregamento até à tensão zero;

2 – SMART: acoplagem das pontas de prova, elevação da carga até 9 % de deformação do espaçamento entre garras, descarregamento até 50 % da deformação total da parte inferior do *patamar* de deformação (ϵ_{ICR}) e nova elevação da carga seguida de três subciclos em ϵ_{ICR} . Após o último subciclo, redução da carga até o valor zero;

3 – PostSMART: realização de um ciclo de carga até 9 % de deformação do espaçamento entre garras e descarregamento até à tensão zero.

A FIG. 3.9 apresenta os gráficos para as três etapas dos ensaios de RE, sendo que a FIG. 3.9b apenas mostra a parte inferior do *patamar* de deformação com a referida leitura da resistência relativa durante a descarregamento até a tensão zero. A ϵ_{ICR} é destacada pelo retângulo sob as curvas.

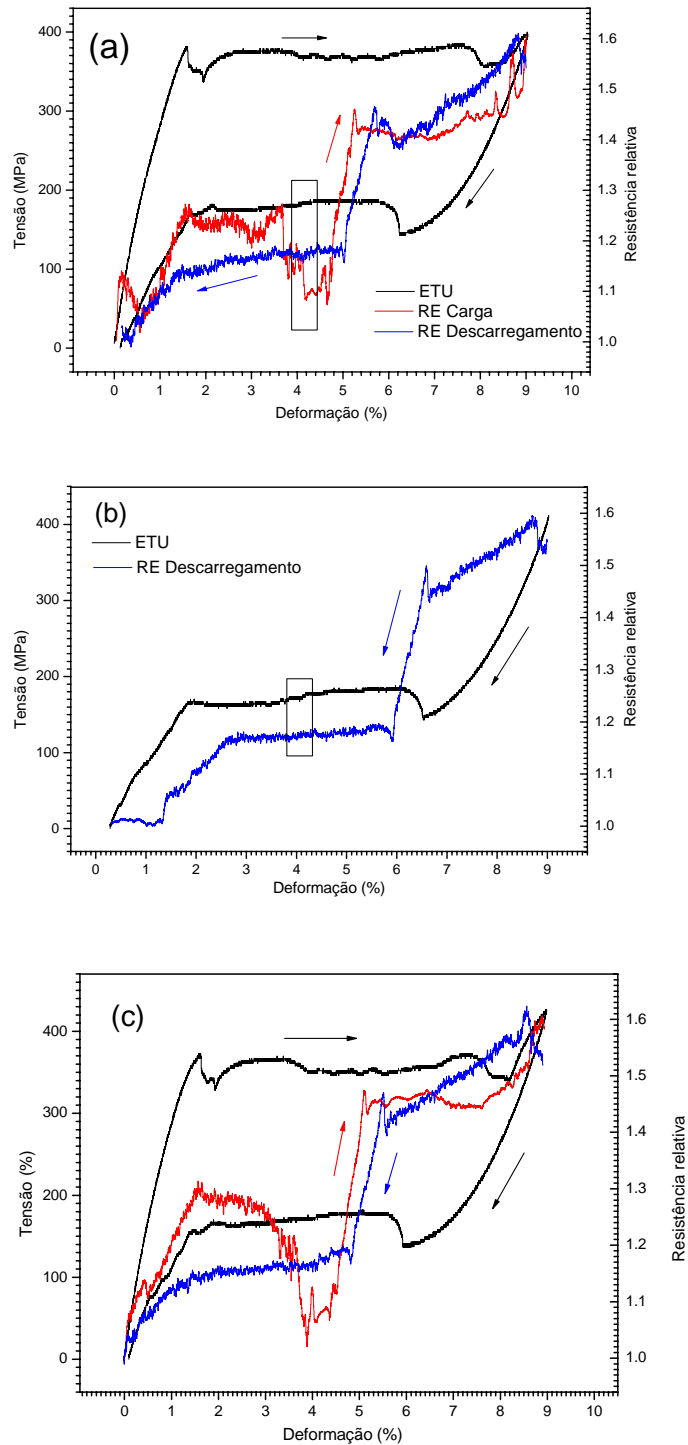


FIG. 3.9 Etapas do efeito de micromemória assistida por tensão (—) no ensaio de tração uniaxial (ETU) com medições de resistência elétrica (RE) no carregamento (—) e no descarregamento (—) para (a) PreSMART, (b) SMART e (c) PostSMART.

3.2.6 Caracterização mecânica – Ensaio de Ultra Microdureza

O ensaio de Ultra Microdureza (UHD) foi realizado com um ultra microdurômetro FISCHERSCOPE H100 (FIG. 3.10) sob a orientação do Prof. Valdemar Fernandes do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. As amostras utilizadas foram chapas de 1 mm de espessura devidamente polidas até a lixa de 4000 mesh. Algumas amostras foram tratadas térmica e mecanicamente e coladas em suportes apropriados para realizar as medições. O ensaio de ultramicrodureza permitiu a medida de duas propriedades: a dureza e o módulo de Young.

ANTUNES *et al* (2002) realizaram um estudo minucioso de calibração, aquisição e tratamento dos resultados relacionado ao microdurômetro em questão. A dureza Vickers, HV , é definida como a carga máxima, P_{\max} , aplicada durante o teste de indentação dividida pela área de contato do penetrador, A_C , imediatamente antes da retirada da carga:

$$HV = \frac{P_{\max}}{A_C} \quad (3.2)$$

Sendo A_C calculado pela máquina em relação à profundidade de indentação.

O módulo de indentação, E_r , pode ser obtido de acordo com a equação:

$$E_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{A_C} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{C - C_0} \quad (3.3)$$

em que $C = dh/dP$ é a atuação total do sistema, obtidos a partir da inversão de declividade da curva [carga (P) versus profundidade de penetração (h)] no início da retirada da carga, $C_0 = 0,04 \text{ nm/mN}$ é a atuação da estrutura e $A_C = 24,5h^2$ referente ao penetrador piramidal. O módulo de indentação é uma função do módulo de Young, E , e do coeficiente de Poisson, ν , da amostra e do penetrador, sendo:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3.4)$$

onde os subscritos s e i indicam a amostra e o penetrador, respectivamente. O penetrador de diamante possui $E_i = 1050 \text{ GPa}$ e $\nu_i = 0,07$.

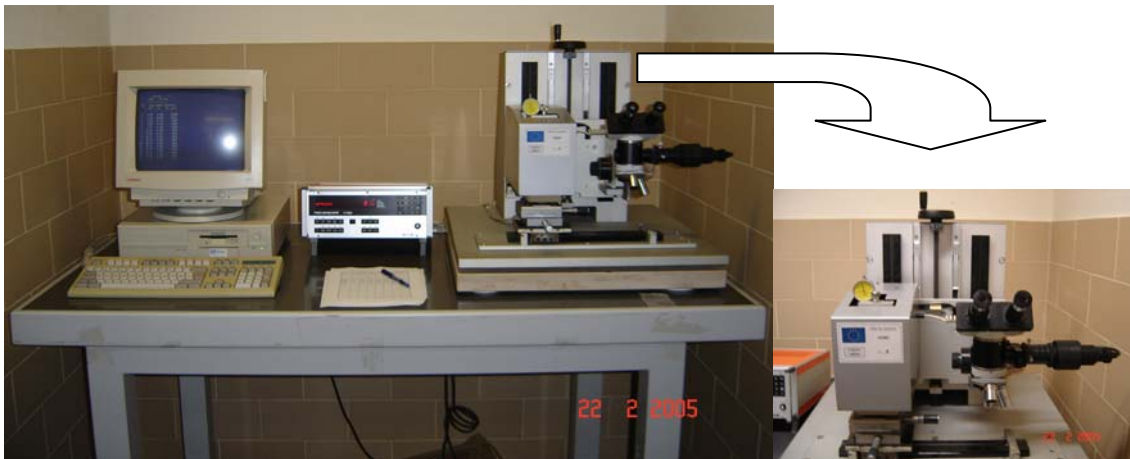


FIG. 3.10 Equipamento para medições de Ultramicrodureza.

3.2.7 Tratamentos térmicos e laminação a frio

Para os tratamentos térmicos, dois fornos foram utilizados. O primeiro foi um forno de coluna vertical TERMOLAB disponível no Departamento de Ciência dos Materiais (DCM) da FCT e o segundo um forno de mufla CASSEL com controlador EURO THERM 91e e termopar auxiliar de porta SD15 – NiCr-Ni (0~1200) SHIMADEM disponível no CENIMAT. No forno vertical foram tratadas chapas da liga S e1p00 intercalado com laminação a frio, sendo os tratamentos a 500 °C por 3 horas seguido da têmpera em água. Neste forno, as amostras eram suspensas por arames e temperadas em água após o tempo de tratamento.

Após a análise dos resultados optou-se pela utilização do forno de mufla por apresentar melhor acesso e gastar menos tempo para atingir a temperatura desejada, além do monitoramento por dois termopares, um posicionado no fundo do forno e outro na porta de acesso. A temperatura de controle variou em ± 5 °C (FIG 3.11a). As amostras também foram suspensas por arames e posicionadas no centro do forno. Após cinco minutos de estabilização cumpria-se o tempo desejado para o tratamento seguido de têmpera em água.

Com base na experiência prática de trabalhos anteriores, os tratamentos térmicos em temperaturas de 350 a 600 °C trazem modificações significativas nas temperaturas de transformação de fase. Desta forma, pequenas amostras da liga N d2p11 e S d2p31 foram preparadas e tratadas no forno de mufla a partir de 350 até 600 °C com incrementos de 50 °C. Para cada temperatura foi utilizado um tempo de 30 minutos seguido de têmpera em água.

A laminação a frio foi realizada em um laminador piloto marca PORFIL com motor CARDEAL de 1,5 HP acoplado. Este laminador possui cilindros com 72 mm de diâmetro que

pode trabalhar reversivelmente (FIG 3.11c). As amostras foram submetidas a dois passes com medições sucessivas até terem sua espessura inicial reduzida em 10 %. Primeiramente uma amostra piloto foi submetida a diversos passes e medições intercaladas.

Com uma redução de espessura de, aproximadamente, 35 %, esta amostra apresentou diversas trincas com aspecto destrutivo e foi isolada. Por fim, constatou-se de maneira visual que a redução de 10% era a mais adequada para testes futuros e mais segura nas condições de uso do laminador. Estas observações também foram feitas por PAULA *et al* (2005b), que considera a redução de 10 % como aquela que realiza trabalho mecânico sem alterar drasticamente as temperaturas de transformação de fase.

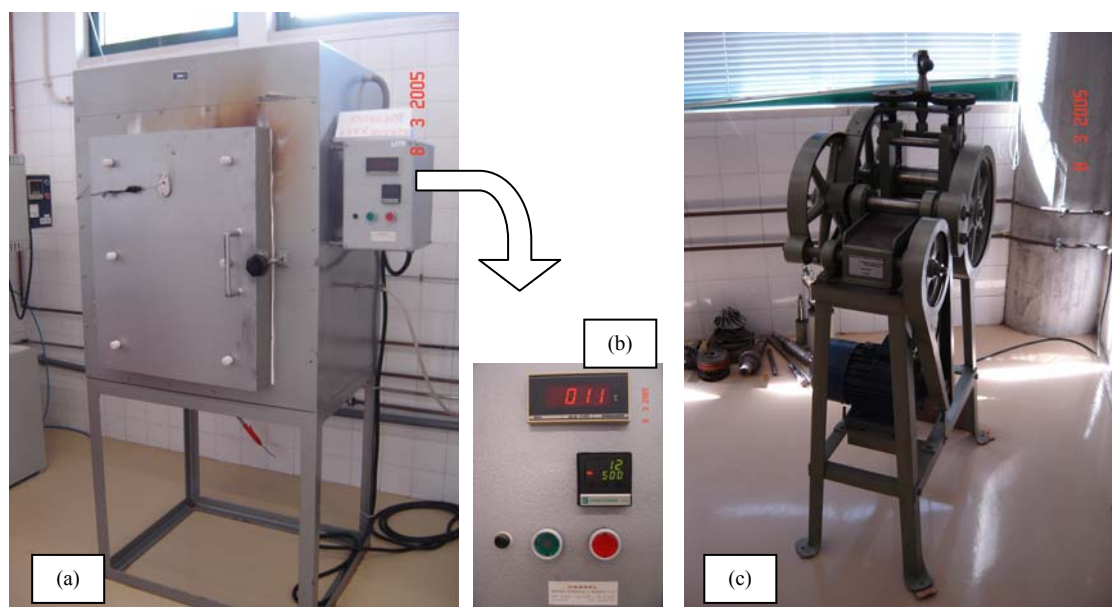


FIG. 3.11 Forno de mufla (a) e detalhe do controlador e termopar (b). Laminador piloto PORFIL (c).

O procedimento realizado para o tratamento termomecânico foi intercalado por um tratamento térmico a 500 °C por 3 horas seguido de resfriamento rápido em água (Aq), e pela laminação a frio com redução de 10 % de espessura (Lf). O material utilizado foi a chapa de 1 mm de espessura da liga S (S e1p00). Desta forma foram produzidas as seguintes amostras:

- **Aq**: tratamento térmico a 500 °C por 3 horas seguido de têmpera em água;
- **AqLf**: tratamento térmico a 500 °C por 3 horas seguido de têmpera em água com posterior laminação a frio com redução de 10 % da espessura;
- **AqLfAq**: tratamento térmico a 500 °C por 3 horas com têmpera em água, posterior laminação a frio com redução de 10 % da espessura, seguido de outro tratamento térmico a 500 °C por 3 horas com têmpera em água;

- **Lf**: laminação a frio com redução de 10 % da espessura; e
- **LfAq**: laminação a frio com redução de 10 % da espessura seguido de tratamento térmico a 500 °C por 3 horas com têmpera em água.

3.2.8 Análise Química – Medição de carbono e oxigênio

As amostras da liga S e N, no estado “Como Recebido”, foram submetidas à uma análise química para a medição de carbono e oxigênio pelas seguintes técnicas:

- Carbono: combustão direta; e
- Oxigênio: combustão sob gás inerte.

Para os dois tipos de análise, foi utilizado o analisador da marca LECO, e as medições foram feitas via solicitação do Centro de Pesquisa ao Laboratório Químico da Villares Metals.

Não foi possível medir as quantidades de Ni e Ti devido à pouca massa utilizada, mas as medições de carbono e oxigênio, com valores aproximados, foram satisfatórias para a análise da influência destes elementos químicos nas amostras estudadas.

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados dos tratamentos térmicos e termomecânicos das ligas Ni-Ti tipo “S” (50,8 %at Ni) e “N” (51,0 %at Ni). O texto a seguir está dividido em duas grandes seções por tipo de liga e, cada grande seção, está subdividida por tipo de tratamento. Uma segunda subdivisão apresenta as técnicas de caracterização de cada tratamento, sendo que estas técnicas são aplicadas conforme a possibilidade de uso de acordo com o formato das amostras.

4.1 LIGA S (50,8 %at Ni)

Análise de DSC

A técnica de DSC é de grande importância para a caracterização das temperaturas de transformação e foi a primeira análise realizada em todas as amostras (arames e chapas) no estado “Como Recebido” (CR). A TAB. 4.1 apresenta as temperaturas de transformação de fases e as FIGs 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os ciclos de DSC para as amostras S d2p31 (fio: Ø2,31), S e0p10 (chapa: e0,10) e S e1p00 (chapa: e1,00), respectivamente.

As orientações para a interpretação dos resultados de DSC estão na seção 3.2.1.2.

TAB. 4.1 Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para a liga S no estado CR.

	Arrefecimento						Aquecimento					
	B2 → R			R → B19'			B19' → R			R → B2		
	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B19' _i (°C)	B19' _f (°C)	ΔH (J/g)	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B2 _i (°C)	B2 _f (°C)	ΔH (J/g)
S d2p31 CR	+19	-12	1,8	-	-	-	-23	+4	5,8	-12	+18	2,1
S e0p10 CR	+18	+3	1,1	-	-	-	-10	+13	0,8	+1	+19	1,6
S e1p00 CR	+20	-3	2,0	-	-	-	-16	+15	6,1	-1	+22	2,5

Na TAB. 4.1, a temperatura final para a transformação da fase austenítica (B2_f ou A_f) está entre 18 e 22 °C, o que não corresponde à temperatura A_f descrita pelo fornecedor: 0 °C. Pode-se observar esta temperatura em B2_i (A_i) para as chapas, tendo em vista a margem de erro de ±1 °C.

Os ciclos térmicos utilizados foram de -100 a 100 °C com taxa de 7,5 °C/min. Pode-se observar a formação da fase-R a partir da fase B19' no aquecimento (pico maior da FIG. 4.1), porém, a transformação R→B19' não é nítida no final do ciclo de arrefecimento.

Considera-se uma transformação nítida, aquela que apresenta um pico em destaque durante o aquecimento ou arrefecimento, além de possuir uma linha base que permite o modelamento matemático, ou seja, uma replotagem por uma função matemática realizada por um programa computacional. Estas observações também foram consideradas nas próximas figuras para as amostras S e0p10 CR e S e1p00 CR.

Na FIG. 4.1, pode-se observar a sobreposição dos picos B19'-R e R-B2 durante o aquecimento. Após o uso de uma ferramenta matemática que permite a sobreposição destes dois picos, torna-se possível simular a separação de ambos e projetar as temperaturas de início e fim da transformação de fase. Neste aspecto, compreende-se que, no aquecimento, a transformação B19'→R antecede a transformação R→B2, porém esta tem início antes do término daquela.

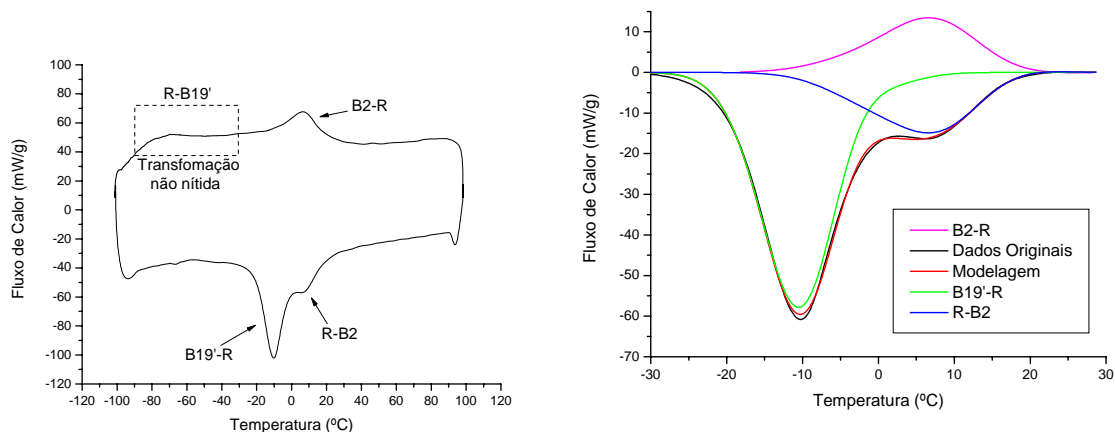


FIG. 4.1 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 CR.

Para o ciclo de DSC da amostra S e0p10 CR (FIG. 4.2), pode-se notar diversas perturbações ao se trabalhar com pouca massa (0,0123g). Deve-se lembrar, conforme descrito na seção 3.2.1, que a massa ideal está entre 25 e 80 mg, porém, a análise não foi invalidada porque apresentou picos nítidos de transformação, mesmo com a pouca disponibilidade de material. Além disso, com o procedimento de normalização, os picos puderam ser identificados e apresentaram simetria diferente dos demais. Desta forma, as temperaturas de transformação também puderam ser identificadas, as quais estão descritas na TAB. 4.1.

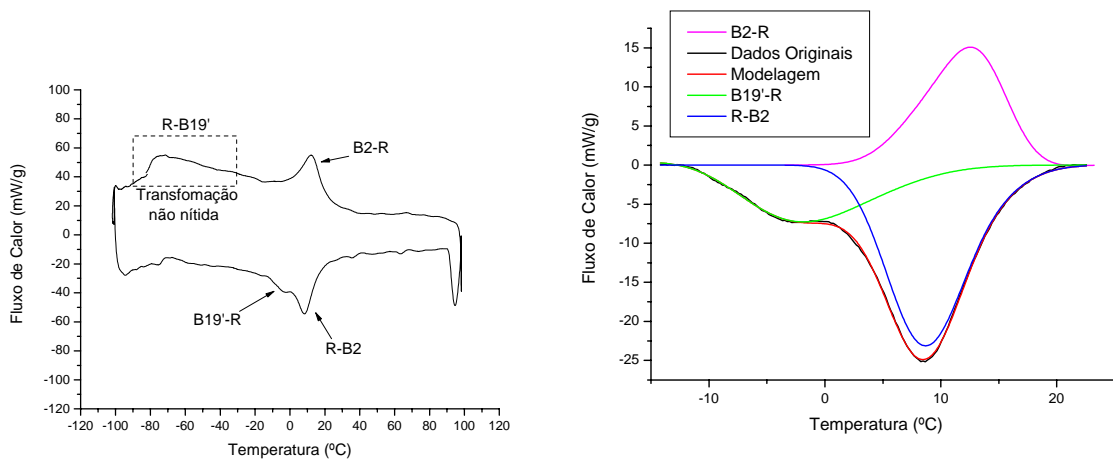


FIG. 4.2 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S e0p10 CR.

Na FIG. 4.3 os picos de transformação são bem definidos, com excessão para a transformação $R \rightarrow B19'$, onde, apesar de ser observada uma descontinuidade da linha base na faixa de temperatura entre -10 e -100 °C, não há um pico bem definido.

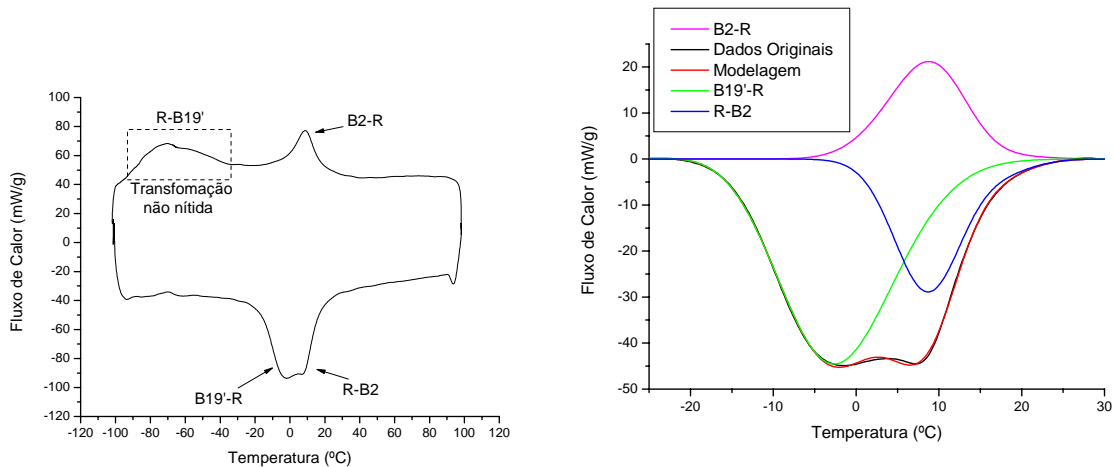


FIG. 4.3 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S e1p00 CR.

Para as três amostras superelásticas ou que apresentam a fase B2 na temperatura ambiente, a temperatura de início da fase-R no arrefecimento está entre 20 e 17 °C, considerando uma variação de $\pm 1^\circ\text{C}$ inerente ao equipamento. Nota-se que o tipo de processamento (trefilação ou laminação) influi na quantidade de martensita transformada para

os ciclos térmicos utilizados (-100 a 100 °C) nesta análise de DSC, observa-se também, que a fase-R apresenta pouca ou nenhuma histerese térmica.

Nas FIGs. 4.1, 4.2 e 4.3 podem ser identificados picos que sugerem a transformação R→B19' em torno da temperatura de -60 °C. Porém, estes picos não foram tratados matematicamente por não apresentarem uma linha base suficientemente nítida que possa permitir a subtração do ruído e a consequente construção do pico com as temperaturas de início e fim da transformação.

Ensaio de tração uniaxial

O ensaio de tração uniaxial (ETU) foi empregado nas amostras S d2p31 e S e1p00 no estado “Como Recebido” (CR). Para a liga S na forma de chapa com 1 mm de espessura (Se1p00) o ensaio foi feito na direção longitudinal (DLL) e transversal (DTL) de laminação em amostras de 30×10×1 mm. Os resultados são apresentados na FIG. 4.4, onde se pode destacar a influência do processo de fabricação na anisotropia, levando o material a apresentar propriedades diferentes em função das direções. A TAB. 4.2 resume os principais resultados da FIG. 4.4, referentes à tensão de início da formação da martensita induzida por tensão, fim do *patamar* de rearranjo das variantes martensíticas induzidas por tensão, tensão máxima e tensão de ruptura.

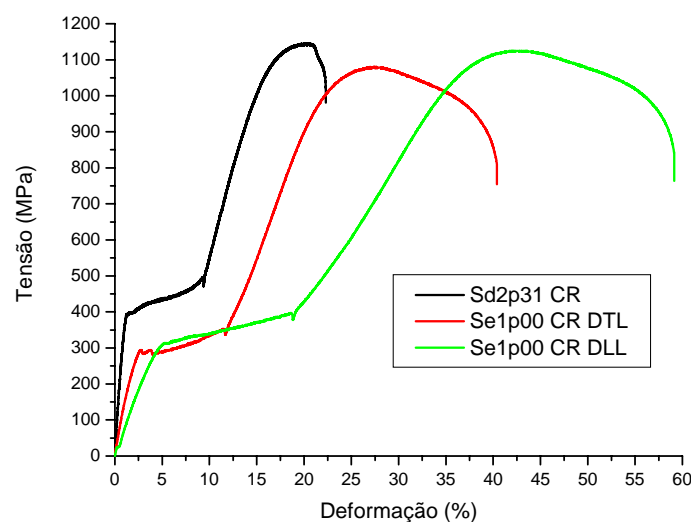


FIG. 4.4 Ensaio de tração para as amostras da liga S d2p31 CR, S e1p00 CR na direção transversal de laminação (T) e S e1p00 CR na direção longitudinal de laminação (L).

TAB. 4.2 Resultados do ensaio de tração [tensão - deformação] para o arame S d2p31 e para a chapa S e1p00 na direção longitudinal e transversal de laminação.

	S d2p31 σ (MPa) - ϵ (%)	S e1p00 DTL σ (MPa) - ϵ (%)	S e1p00 DLL σ (MPa) - ϵ (%)
Limite de escoamento	386 - 1,1	278 - 2,2	307 - 4,9
Fim do patamar de σ	495 - 9,3	352 - 11,5	401 - 18,5
Tensão máxima	1143 - 20,0	1079 - 27,1	1122 - 42,1
Tensão de ruptura	983 - 22,2	753 - 40,3	775 - 59,2

Não foi possível ensaiar a liga S na forma de chapa de 0,10 mm de espessura (S e0p10) devido a ocorrência de deslizamento e ruptura precoce das amostras no ponto de atuação das garras. A provável causa é a deformação da superfície do corpo de prova pela parte recartilhada da garra.

Em relação aos resultados da FIG. 4.4 e da TAB. 4.2, destaca-se a considerável deformação de 18,5% referente ao patamar de tensão da amostra S e1p00-DLL.

Análise metalográfica

A FIG. 4.5 apresenta a microestrutura austenítica da amostra S d2p31 CR. Esta imagem foi obtida pelo MEV do IME após a amostra ser lixada até a lixa de 1000 mesh, polida eletroliticamente por 3 segundos e atacada com Glinofac por 1 minuto.

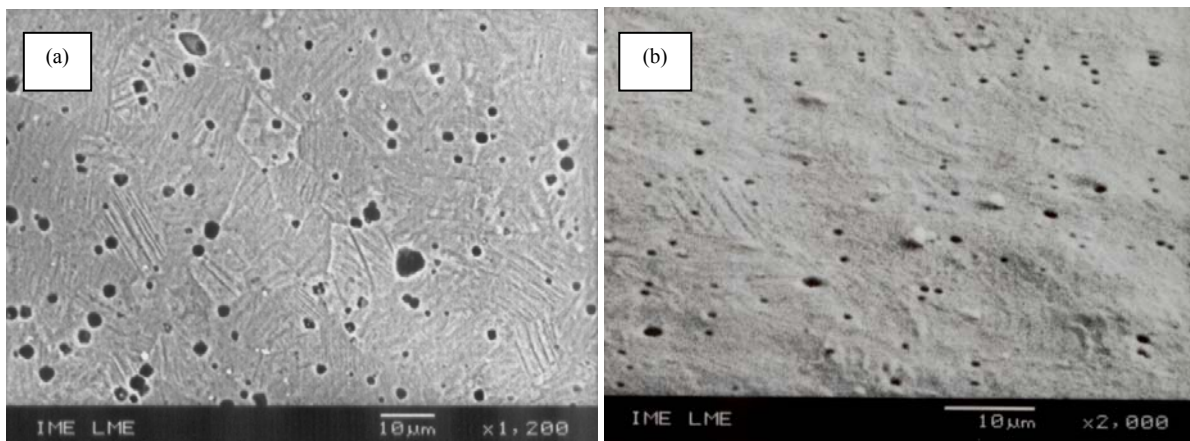


FIG. 4.5 Amostra S d2p31 CR observada por MEV com (a) eixo $z = 0^\circ$ e (b) $z = 70^\circ$.

Não são nítidos todos os contornos dos grãos, porém, podem ser observados grãos austeníticos com estrias retilíneas em seu interior, as quais servem de referência para delinear a forma equiaxial e o tamanho destes grãos em torno de 10 μm (FIG. 4.5a). Na tentativa de

uma análise microtextural, a amostra foi devidamente posicionada e testada em vários pontos no MEV, mas não foram conseguidos padrões de Kikuchi para a análise de EBSD.

Na FIG. 4.5, observa-se uma grande quantidade de microporos na amostra, provenientes do ataque químico para revelar a microestrutura apresentada.

Com o intuito de obter padrões que pudessem permitir a análise de EBSD, os polimentos foram diversificados à luz da experiência técnica adquirida em diversos trabalhos realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IME. Desta forma, após os polimentos eletrolíticos, um segundo polimento era realizado, ora com alumina, ora com sílica coloidal ou pasta de diamante.

Em outro procedimento, as amostras foram lixadas até lixa 1000 mesh, polidas eletroliticamente (15 V por 3 segundos) e, posteriormente, polidas com alumina, sílica coloidal ou pasta de diamante. O ataque foi feito com Nofac, o qual é indicado para revelar a estrutura martensítica. As FIGs. 4.6 a 4.11 apresentam as microestruturas observadas por MO com os respectivos polimentos descritos.

Nota-se uma estrutura do tipo martensítica em todas as amostras. Porém, a liga S é austenítica na temperatura ambiente, como observado pelo comportamento no ensaio de tração uniaxial e como pode ser visto na seção 4.1.3.4, o que contradiz os resultados metalográficos encontrados.

A morfologia das martensitas observadas depende da granulometria e dureza das partículas em suspensão na solução de polimento, ou seja, quanto mais fino for o polimento, menor será a estrutura martensítica.

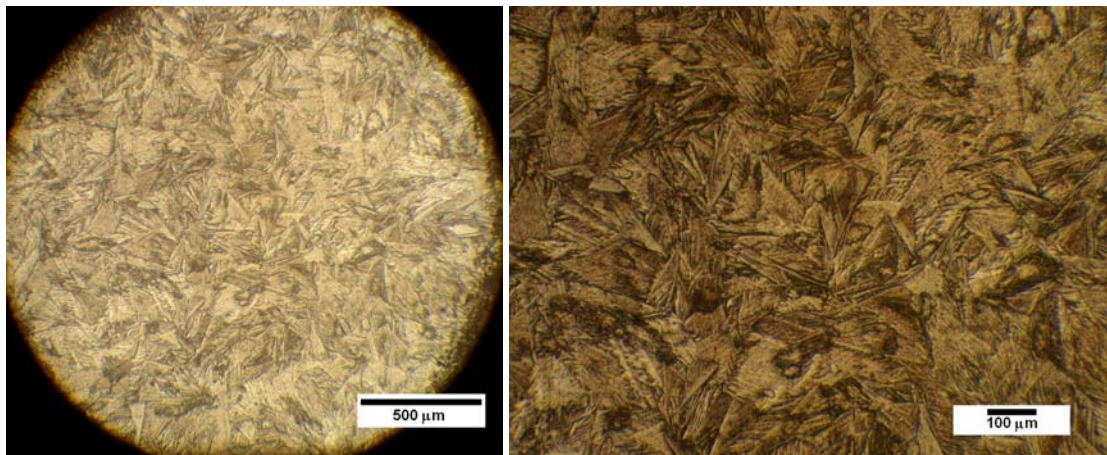


FIG. 4.6 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR com PE (15V/3s) seguido de ataque com Nofac por 3 segundos.

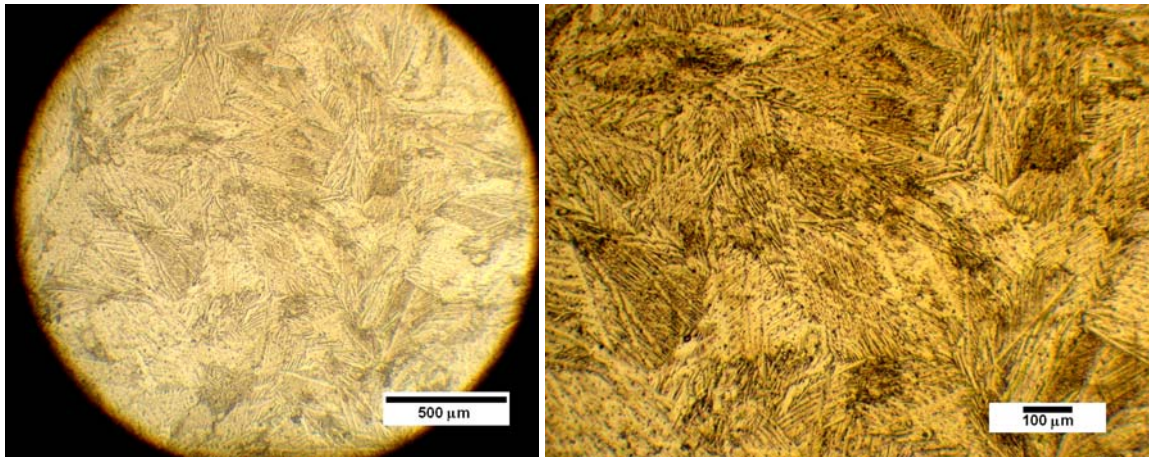


FIG. 4.7 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com alumina de 1,0 e 0,3 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.

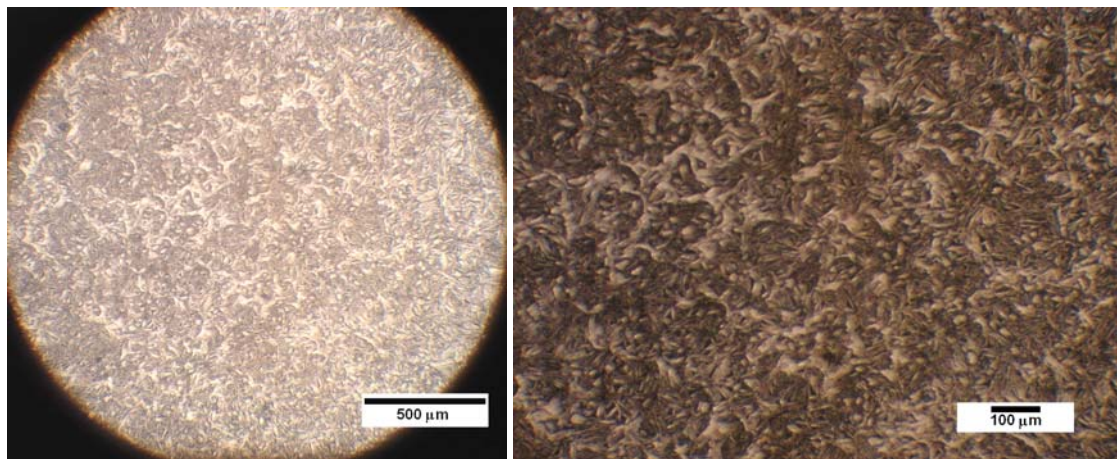


FIG. 4.8 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polimento com sílica coloidal por 30 minutos e ataque com Nofac por 3 segundos.

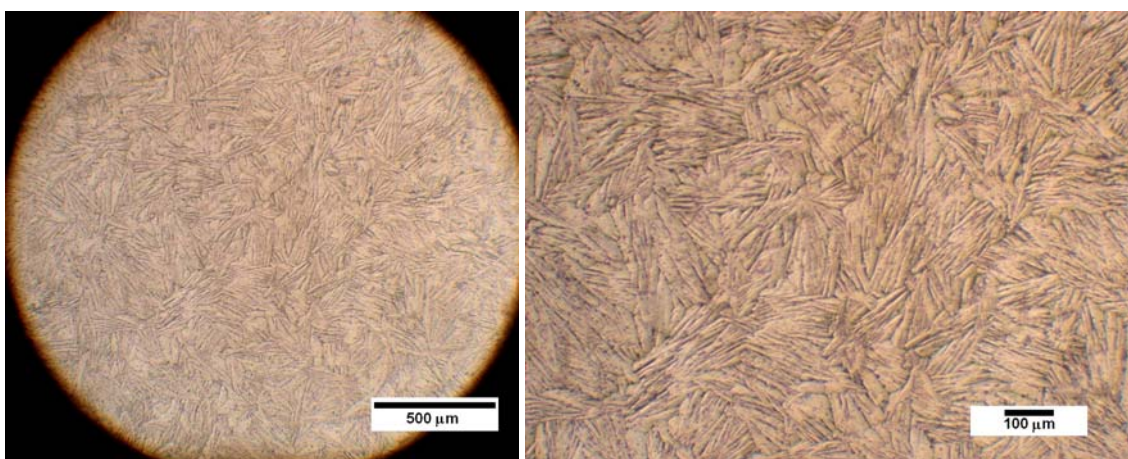


FIG. 4.9 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 6 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.

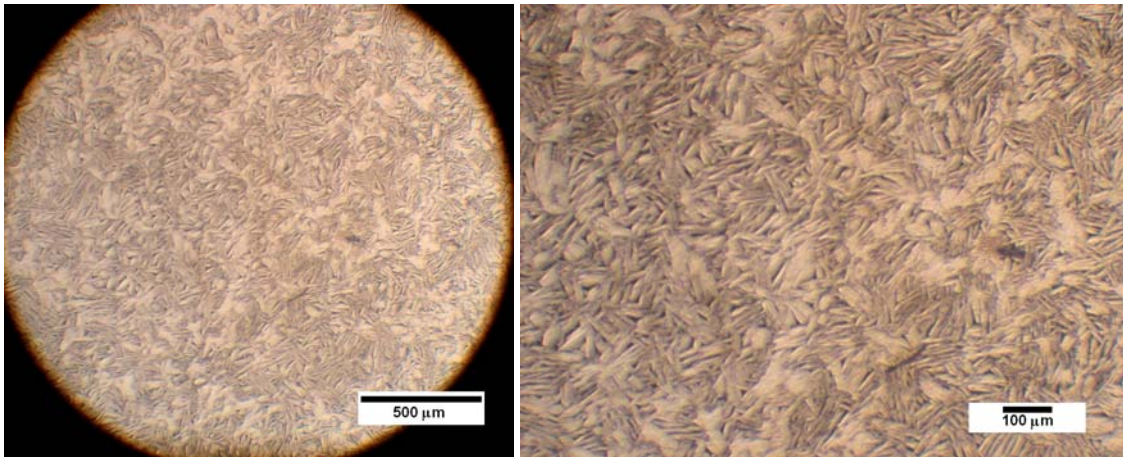


FIG. 4.10 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 3 μm e ataque com Nofac por 3 segundos.

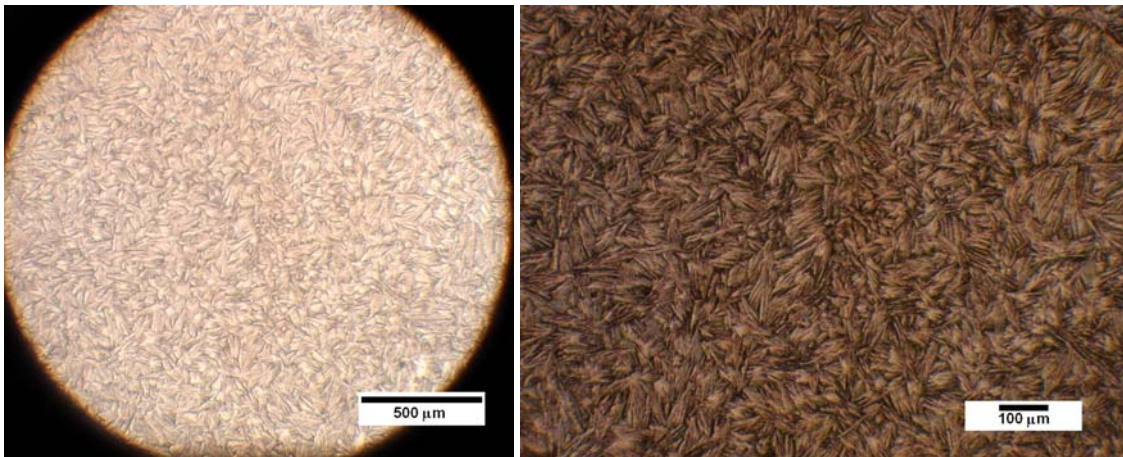


FIG. 4.11 Micrografia ótica da amostra S d2p31 CR polida com pasta de diamante de 1 e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$ e ataque com Nofac por 3 segundos

Tendo em vista a possibilidade de observar a ocorrência de martensitas com o ataque do reagente Nofac, um terceiro procedimento foi adotado para avaliar o polimento eletrolítico: duas amostras foram lixadas até a lixa 1000 mesh e posteriormente tiveram um PE com diferentes tempos, 3 e 6 segundos. Após o ataque com Nofac por 3 segundos, duas situações se apresentam, como mostra a FIG. 4.12.

Na FIG. 4.12a, considera-se que o surgimento da estrutura martensítica advém do polimento mecânico, o qual é responsável pela formação de uma martensita induzida por deformação e esta é não reversível sob aquecimento. A não reversibilidade pode ser constatada quando consultada a TAB. 4.1, onde observa-se uma temperatura final de transformação da austenita em torno de 18 °C.

Observa-se, na FIG. 4.12b, que o PE por 6 segundos elimina a martensita induzida pelo polimento, porém, altera a superfície plana e polida, além de queimar as bordas da amostra.

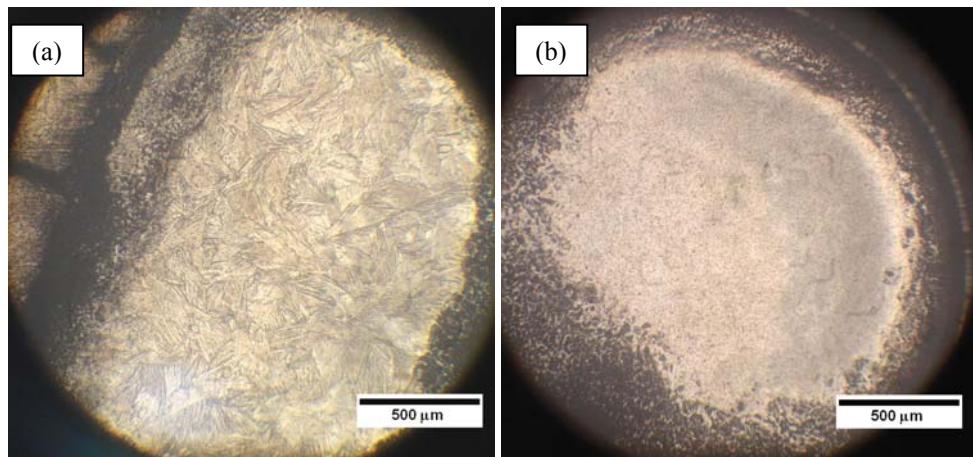


FIG. 4.12 Micrografia ótica da amostra S d2p31 com PE a 15 V por (a) 3 segundos com ocorrência de martensita e (b) 6 segundos sem a ocorrência de martensita após ataques com Nofac por 3 segundos.

Voltando às análises de MEV, uma outra observação interessante pode ser feita. Tomando-se duas amostras da liga S e1p00 CR (FIG. 4.13), uma atacada com Nofac por 5 segundos (FIG. 4.13a), outra atacada com Glinofac por 20 segundos (FIG. 4.13b), pode-se observar uma estrutura martensítica (FIG. 3.12a) e uma estrutura com contorno de grão (FIG. 4.13b) similar à FIG. 4.5. Previamente, as amostras foram lixadas até a lixa de 4000 mesh e polidas em sílica coloidal por 10 minutos.

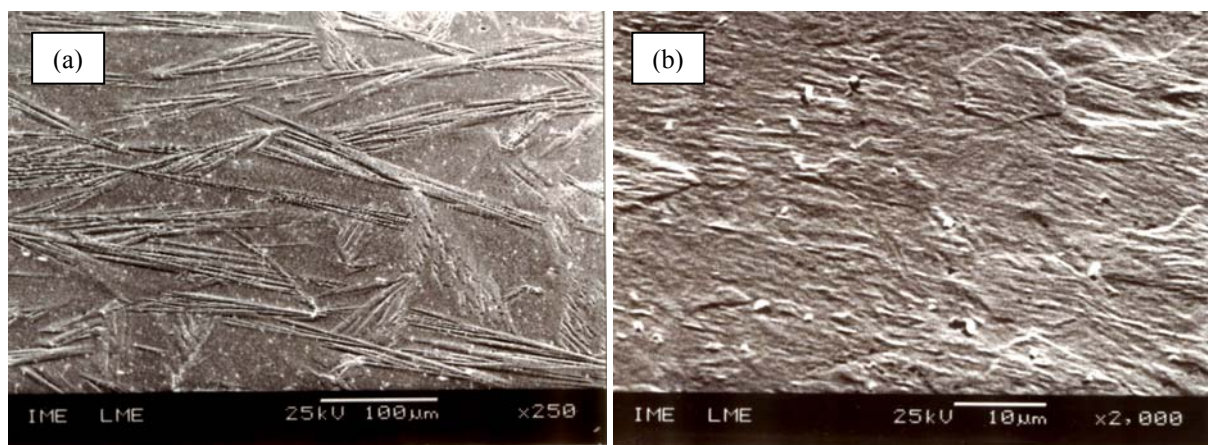


FIG. 4.13 Amostras S e1p00 CR preparadas com lixa de 4000 mesh, polimento com sílica coloidal por 10 minutos e observadas no MEV. (a) ataque com Nofac por 5 segundos e (b) ataque com Glinofac por 20 segundos.

Ao se fazer um ataque com Nofac, a estrutura martensítica fica evidente na superfície, e, ao se fazer um posterior ataque com Glinofac, esta estrutura se mantém até a queima da amostra em tempos prolongados. Invertendo-se a ordem dos ataques, não há uma boa definição da estrutura martensita e nem dos contornos de grão previamente observados.

De volta às observações da liga S d2p31 CR, a ordem dos polimentos e a permutação destes foi testada por diversas vezes sem ocorrência de padrões de Kikuchi para a análise de EBSD. Um polimento suave, com alumina 0,3 μm , resultou nos melhores resultados em relação à pouca ocorrência de martensitas na superfície da amostra austenítica, como mostra a FIG. 4.14.

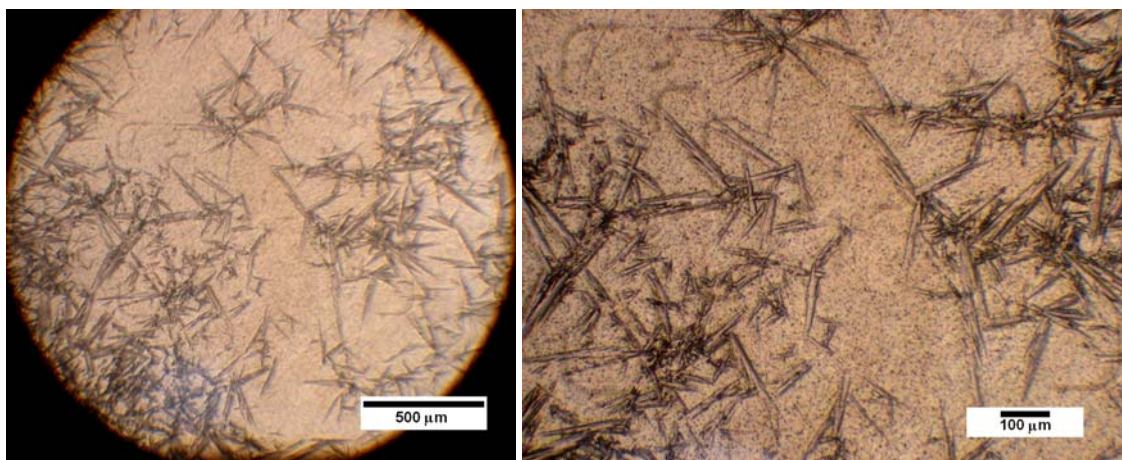


FIG. 4.14 Micrografia ótica da amostra S d2p31 polida suavemente com alumina 0,3 μm após uso da lixa de 1000 mesh.

Análise química para a medição de carbono e oxigênio (Liga S)

Os resultados à seguir, referem-se à análise química para o levantamento dos teores de oxigênio e carbono (FIG. 4.15).

Na FIG. 4.15, a amostra S e0p10 CR (chapa de 0,1 mm de espessura) apresenta teores muito elevados de carbono e oxigênio. Porém, para este tipo de análise a massa da amostra disponível não foi suficiente para revelar com precisão os teores dos elementos químicos em questão. Desta forma, apesar da apresentação dos resultados desta amostra na FIG. 4.15, estes podem ser descartados.

As amostras S d2p31 CR e S e1p00 CR estão acima do limite de solubilidade de carbono e do oxigênio, estando a última com teores satisfatórios para os padrões industriais.

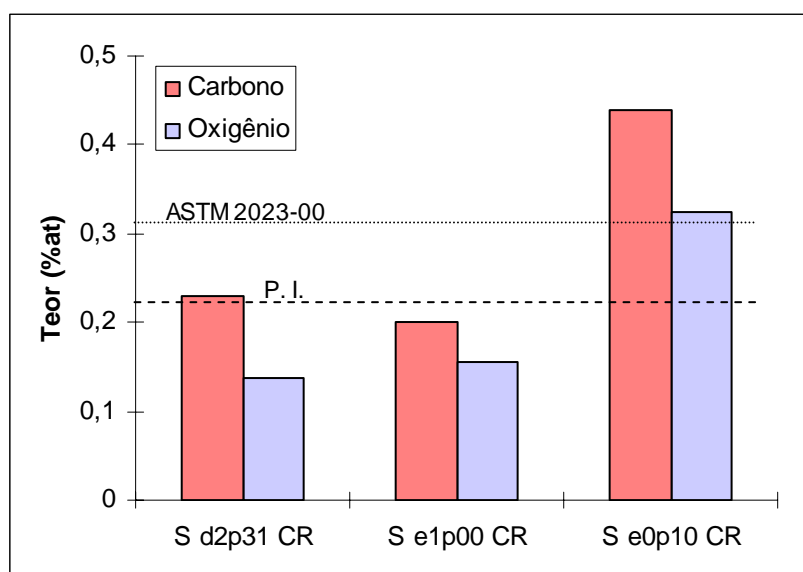


FIG. 4.15 Análise dos teores de carbono e oxigênio para as amostras da liga S e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00 e com os padrões industriais (P.I.).

4.1.1 Tratamento térmico da liga S d2p31

O tratamento térmico (TT) dos arames com $\varnothing 2,31$ mm da liga S (50,8 %at Ni), foi realizado com tempo de 30 minutos nas temperaturas de 350 a 600 °C, com variação de 50 °C em amostras diferenciadas. Após os TTs, todas as amostras foram analisadas para caracterização das temperaturas de transformação por DSC (seção 4.1.1.1) e algumas delas foram analisadas por dilatométrica (seção 4.1.1.2).

4.1.1.1 Análise de DSC

Os ensaios foram realizados com ciclos térmicos entre -80 e 80 °C e taxas de aquecimento/arrefecimento de 7,5 °C/min.

A TAB. 4.3 apresenta as temperaturas de transformação de fases e as energias entálpicas envolvidas para cada transformação. Pode-se observar que nem todas as temperaturas foram assinaladas para a transformação R→B19', apesar da presença da transformação B19'→R. O motivo para tal, está na não identificação nítida dos picos R-B19' no arrefecimento, mas a presença do pico B19'-R no aquecimento.

As FIGs 4.16 a 4.21 apresentam os ciclos de DSC para as amostras que tiveram tratamento térmico de 350 a 600 °C, respectivamente.

TAB. 4.3 Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para liga S d2p31 tratada de 350 a 600 °C por 30 min com resfriamento rápido em água.

S d2p31 TT	Arrefecimento						Aquecimento					
	B2 → R			R → B19'			B19' → R			R → B2		
	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B19' _i (°C)	B19' _f (°C)	ΔH (J/g)	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B2 _i (°C)	B2 _f (°C)	ΔH (J/g)
350	+44	+1	4,2	-	-	-	-3	+13	1,9	-1	+40	4,0
400	+44	+28	3,0	-	-	-	+9	+29	4,0	+30	+45	3,3
450	+36	+23	3,9	-33	-74	5,2	+5	+37	9,7	+28	+39	3,3
500	+26	+13	3,8	-24	-69	11,1	+6	+30	10,3	+17	+32	5,5
550	+14	-9	3,1	-16	-45	8,2	-	-	-	-1	+18	12,9
600	-	-	-	-16	-33	12,3	-	-	-	-9	+13	15,3

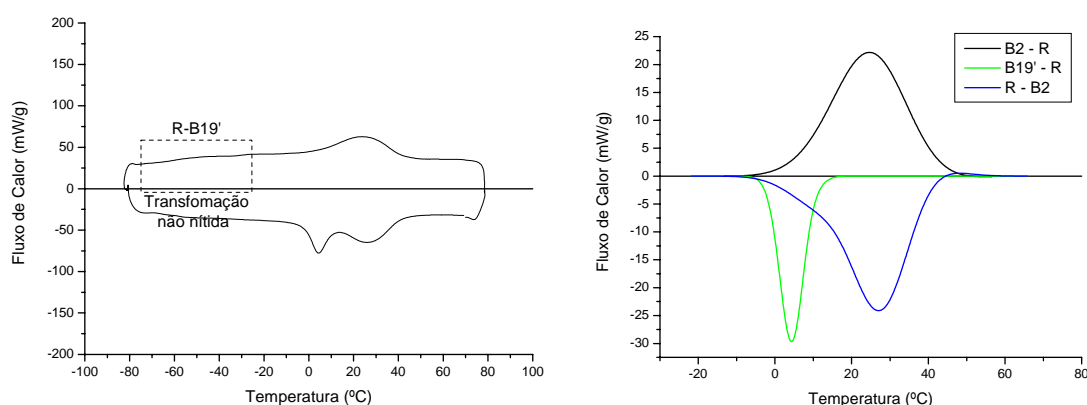


FIG. 4.16 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 350 °C por 30 min com têmpera em água.

No TT a 350°C todas as temperaturas de início e fim da formação das fases apresentam um acréscimo de, aproximadamente, 25°C.

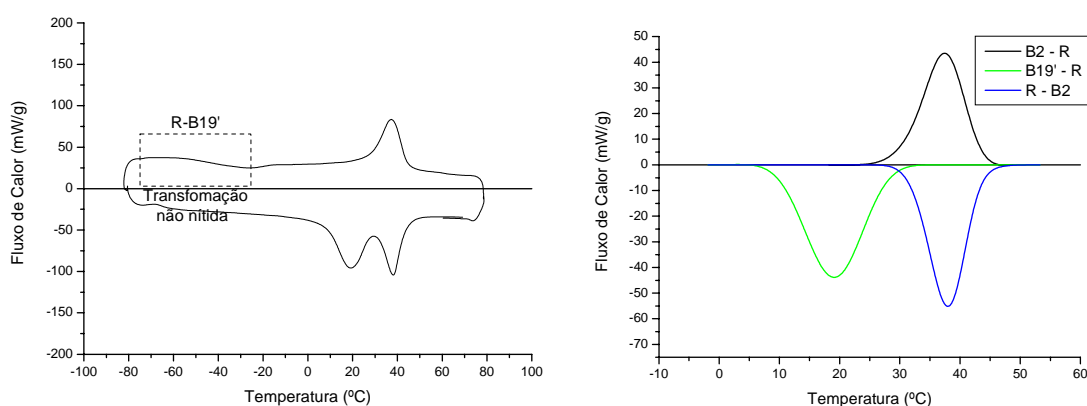


FIG. 4.17 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 400 °C por 30 min com têmpera em água.

Em comparação com o TT a 350 °C, o TT a 400 °C apresenta temperaturas de R_f no arrefecimento e $B2_s$ no aquecimento bem maiores que o anterior. Pode-se notar um “ancoramento” das temperaturas $B2_f$ e R_s de arrefecimento e, por conseqüência, um estreitamento do pico de transformação $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$. O pico $B19' - R$ é mais discreto no aumento das temperaturas de início e fim da transformação, porém sua energia é duas vezes maior, indicando uma maior fração de martensita transformada.

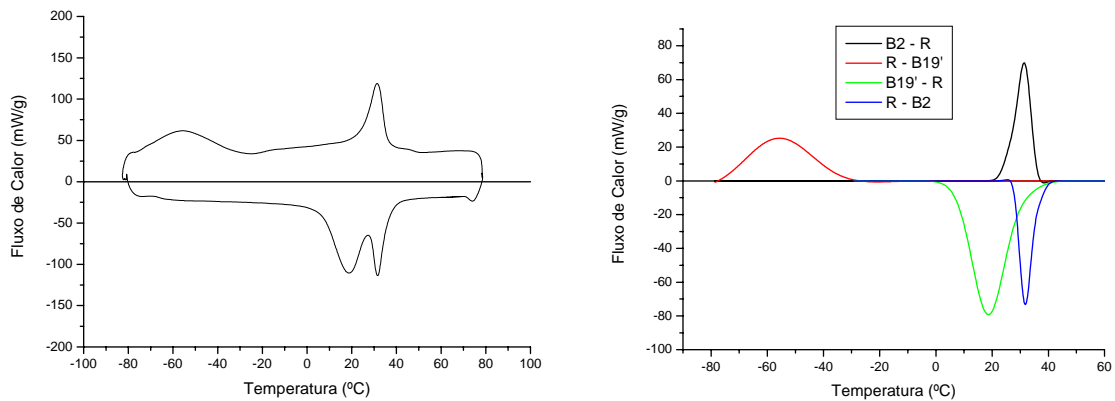


FIG. 4.18 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 450 °C por 30 min com têmpera em água.

Para o TT a 450 °C, há uma pequena diminuição das temperaturas de transformação assinalada pelos picos B2-R e R-B2.

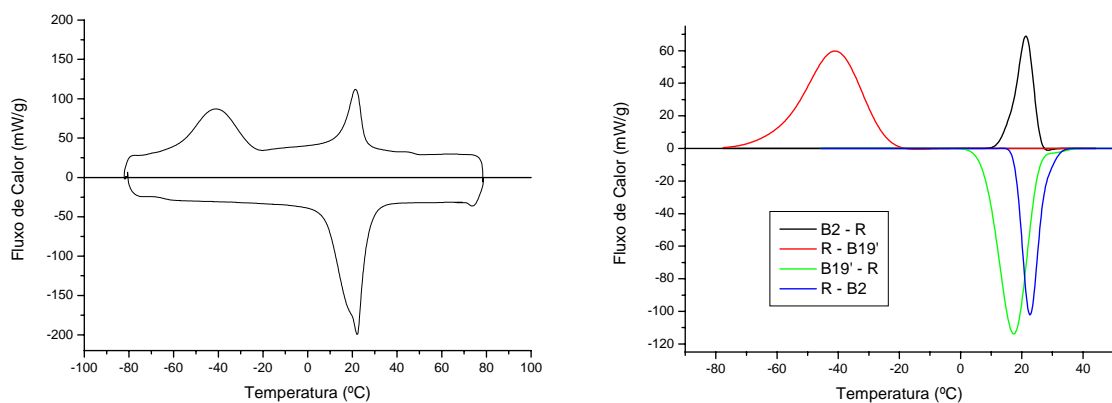


FIG. 4.19 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 500 °C por 30 min com têmpera em água.

O pico da transformação $R \rightarrow B19'$ é claramente notado nas temperaturas baixas a partir de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e a transformação inversa é notória no aquecimento, onde o pico $B19' \rightarrow R$ novamente duplica a área acima da curva, indicando que a fração martensítica é ainda maior para a formação da fase-R. Os picos $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ não seguem esta tendência e assinalam uma transformação de fase mais homogênea em termos de fração transformada.

Comparando as FIGs. 4.18 e 4.19, que tratam dos TTs nas temperaturas de 450 e $500\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, observa-se um aumento das temperaturas de transformação indicado pelos picos $R \rightarrow B19'$ e $B19' \rightarrow R$, enquanto há uma redução das temperaturas assinalada pelos picos $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$, o que aparenta ser uma acomodação para as transformações proveniente do alívio de tensão.

O TT a $550\text{ }^\circ\text{C}$ aproxima os picos $B19' \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ em uma única transformação dita $B19' \rightarrow B2$. No arrefecimento os picos $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B19'$ permanecem separados para este tratamento térmico.

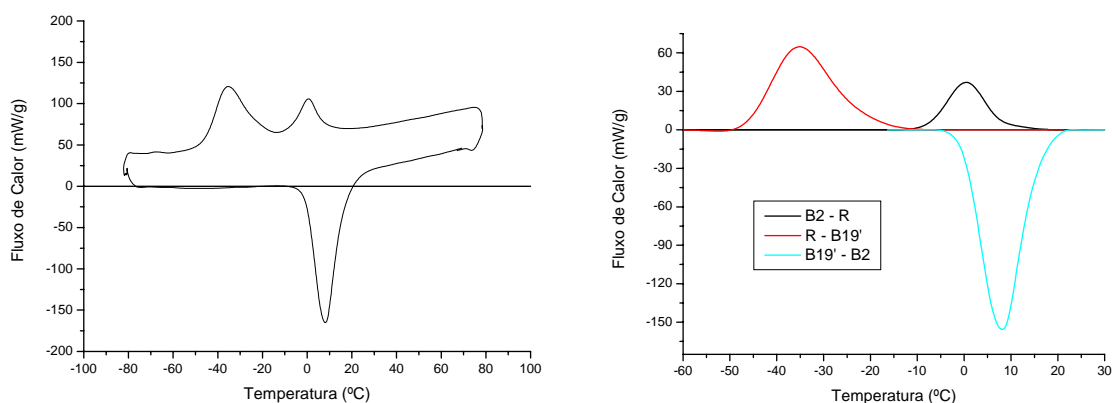


FIG. 4.20 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com têmpera em água.

Esta sobreposição dos picos no aquecimento levanta uma questão: a transformação da fase $B19'$ em $B2$ é direta e sem a necessidade da fase-R? Ou a fase-R apresenta-se de uma forma dinâmica no auxílio da transformação $B19' \rightarrow B2$ que não é detectada pelo DSC?

A análise da energia entálpica da TAB. 4.3 sugere a segunda suposição. É sabido que os picos de transformação que envolvem a fase-R, tanto no arrefecimento quanto no aquecimento, têm histerese menor e utilizam praticamente a mesma energia entálpica. Sendo assim pode-se supor que o pico de transformação $B19' \rightarrow R$ está sobreposto pelo pico $R \rightarrow B2$.

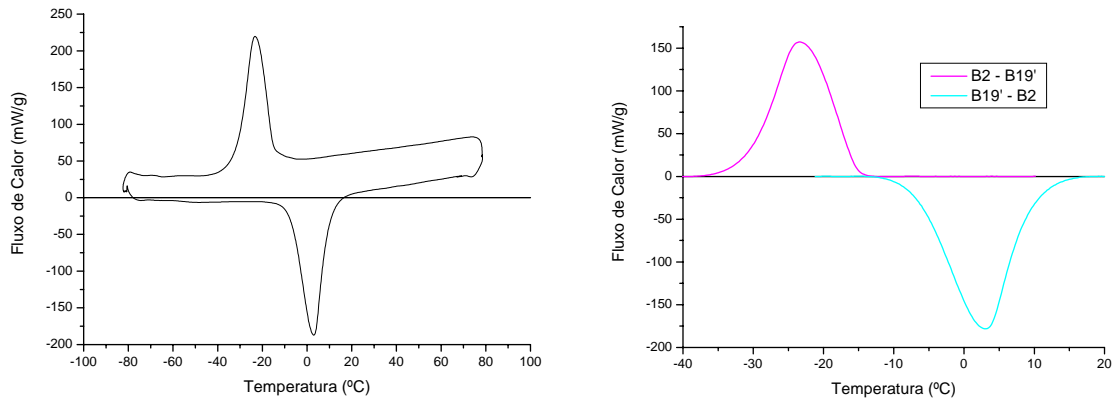


FIG. 4.21 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga S d2p31 tratada a 600 °C por 30 min com têmpera em água.

Como suposto anteriormente, os picos B2→R e R→B19', referentes ao TT a 600 °C, se sobrepuseram em uma transformação dita B2→B19'. As temperaturas de transformação sugerem uma histerese térmica de 25 °C com temperaturas de transformação no arrefecimento e no aquecimento bem distintas.

4.1.1.2 Análise de Dilatometria

As análises de Dilatometria (DT) não incluíram todas as amostras que foram tratadas termicamente devido ao tempo restrito de uso do equipamento. Desta forma, optou-se em analisar as amostras que apresentavam picos separados e/ou sobrepostos segundo os resultados de DSC.

O objetivo foi de definir melhor as fases envolvidas, além de avaliar as transformações térmicas com uma outra técnica, diferente da análise usual de DSC, em amostras tratadas termicamente. Os ciclos foram de -120 a 80°C com taxas de 7,5 °C/min e as amostras analisadas foram:

- S d2p31 CR: Arame de 2,31 mm de diâmetro da liga S no estado Como Recebido;
- S d2p31 550: Arame de 2,31 mm de diâmetro da liga S tratada termicamente a 550 °C seguido de têmpera em água;
- S d2p31 600: Arame de 2,31 mm de diâmetro da liga S tratada termicamente a 600 °C seguido de têmpera em água; e

- N d2p11 500: Arame de 2,11 mm de diâmetro da liga N tratada termicamente a 500 °C seguido de têmpera em água (os resultados desta amostra serão apresentados na seção 4.2.1.2).

A escala das ordenadas das curvas dilatométricas é Δ/l_0 , representada nos gráficos por dl/l . As inclinações foram calculadas a partir de dois pontos nos trechos retilíneos dados por $\Delta y/\Delta x$ e comparados com a bibliografia.

- Amostra S d2p31 CR (liga S – 50,8 %at Ni, arame de diam. de 2,31mm, Como Recebido)

A amostra S d2p31 CR caracteriza-se por apresentar um único pico nítido referente à transformação B2→R no resfriamento para temperaturas entre -80 e 80°C (FIG. 4.1). Para melhor entendimento dos resultados a FIG. 4.22 apresenta os ciclos de DSC e DT na mesma abscissa, mas em diferentes ordenadas.

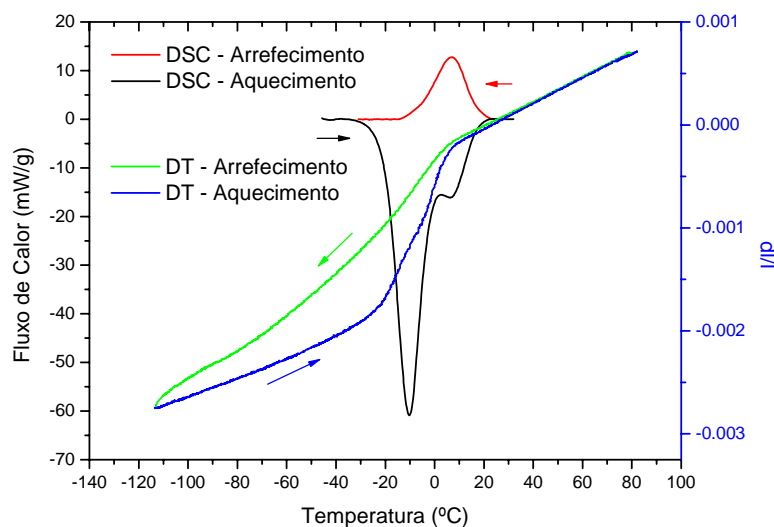


FIG. 4.22 Análise de DT e DSC para a liga S d2p31 CR.

Pode-se observar, na FIG. 4.22, que somente os picos nítidos de DSC são apresentados. Porém, no arrefecimento, a curva de dilatometria (DT) não apresenta uma forma retilínea de contração, o que caracterizaria a contração de uma fase transformada. Esta observação indica que há uma segunda fase em transformação, mas que não é detectada pelo DSC.

As FIG.s 4.23 e 4.24 são detalhamentos dos ciclos térmicos da FIG. 4.22 para o arrefecimento e o aquecimento respectivamente.

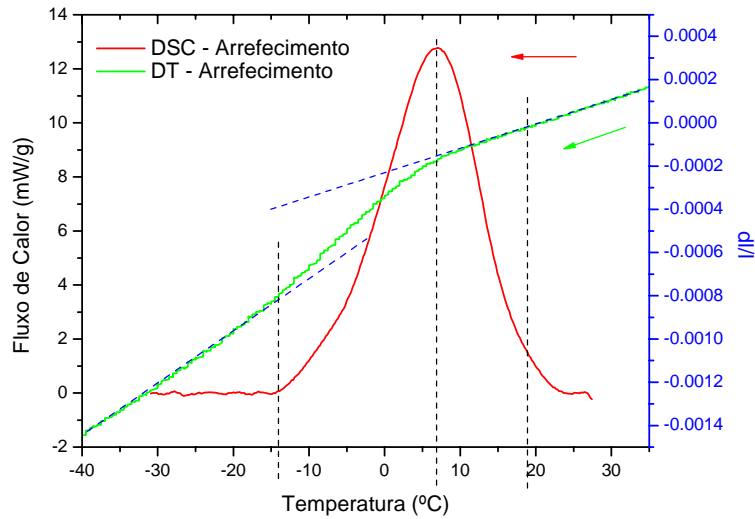


FIG. 4.23 Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31 CR.

A inclinação da curva referente a fase B2 é de $10,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calculado entre as temperaturas de 20 e 30 $^\circ\text{C}$ no arrefecimento, sendo um valor bem aproximado aos valores encontrados na bibliografia: $12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (WAYMAN & OTSUKA – 1998).

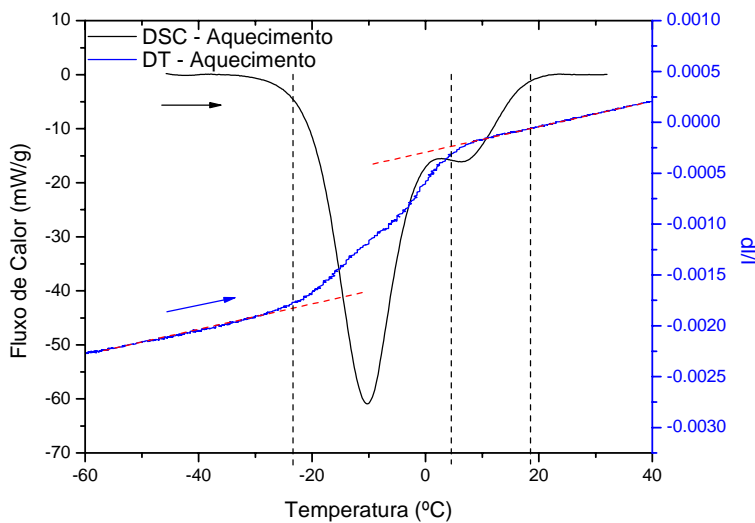


FIG. 4.24 Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31 CR.

Porém, a inclinação relativa à fase-R (temperaturas entre -30 e -20 $^\circ\text{C}$) não condiz com outros resultados encontrados. Supostamente, esta inclinação se refere à transição da transformação da fase-R para a fase B19' e não é nítida neste arrefecimento, mas aparece no aquecimento.

A partir da FIG. 4.24, obtém-se um coeficiente de expansão térmica da fase B2 coerente com bibliografia, porém para a fase B19' este coeficiente não condiz com os valores esperados. Fica mais fácil entender este comportamento se considerar, além da influência do encruamento, a coexistência de duas fases, B19' e R, mas a transformação da fase B19' em fase-R acontece entre -20 e 5 °C, motivo pelo qual surge o pico da transformação B19'→R no DSC.

- Amostra S d2p31-TT550 (liga S – 50,8 %at Ni, arame de diam. de 2,31mm, Tratam. Térmico a 550 °C por 30 min. com têmpera em água)

A amostra S d2p31-TT550 caracteriza-se por apresentar os picos das transformações B2→R e R→B19' no arrefecimento e um único pico B19'→B2 no aquecimento como mostra a FIG. 4.25.

No arrefecimento, nota-se, na FIG. 4.25, dois picos de transformação na análise de DSC, assim como as respectivas curvaturas de DT para as transformações envolvidas.

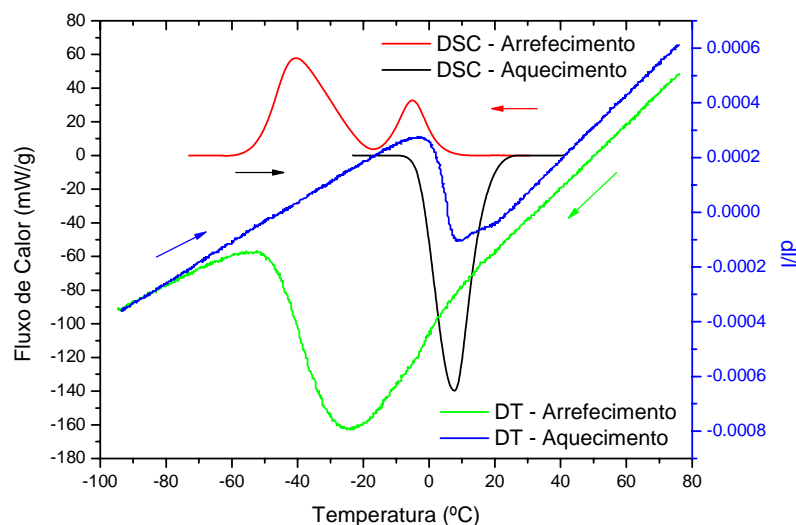


FIG. 4.25 Análise de DT e DSC para a liga S d2p31-TT550.

Para o aquecimento, uma única transformação está evidente para o DSC, porém há curvaturas no ensaio de DT que correspondem a duas transformações: B19'→R e R→B2. As FIGs 4.26 e 4.27 apresentam detalhes da FIG. 4.25.

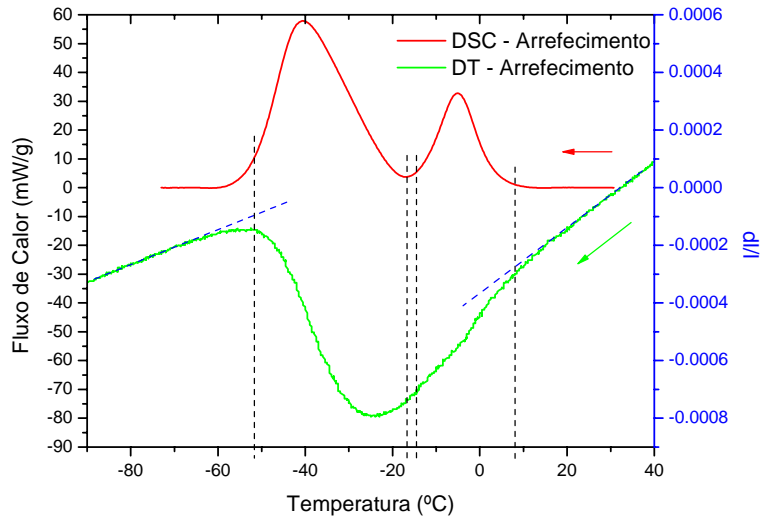


FIG. 4.26 Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31-TT550.

As linhas tracejadas da FIG. 4.26, assinalam as temperaturas de transformação para 1 e 99 % da fase produto. Pela proximidade dos picos de transformação para a formação da fase-R e, subsequente a fase B19', não há uma boa aproximação para o cálculo do coeficiente de contração térmica da fase R, porém as fases B2 e B19' apresentam valores de $11,3 \times 10^{-6}$ e $6,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

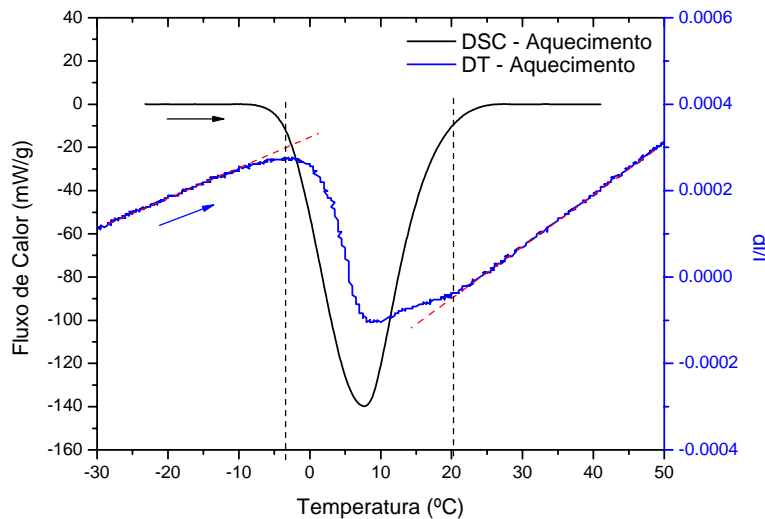


FIG. 4.27 Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31-TT550.

A FIG. 4.27 mostra uma mudança de inclinação entre as temperaturas de 10 e 20 °C para o ensaio de DT que indicam a transformação de uma fase não identificada pelo DSC, além

das inclinações das retas estarem com valores levemente superiores aos valores encontrados no arrefecimento para as fases B2 e B19', 12×10^{-6} e $6,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente.

- Amostra S d2p31-TT600 (liga S – 50,8 %at Ni, arame de diam. de 2,31mm, Tratam. Térmico a 600 °C por 30 min. com têmpera em água)

Para a amostra S d2p31-TT600 apresentada na FIG. 4.28, a transformação se dá por uma única etapa no arrefecimento e no aquecimento, segundo os resultados da análise de DSC.

Na análise de DT, observa-se, tanto para o arrefecimento quanto para o aquecimento que, após à respectiva contração e dilatação, há um pequeno desalinhamento ao fim de cada transformação, como se houvesse uma “inércia” na mudança de declividade da curva ou uma diminuta fração da fase-R em transformação no arrefecimento. Após a transformação completa, as linhas de dilatação e contração se sobrepõem.

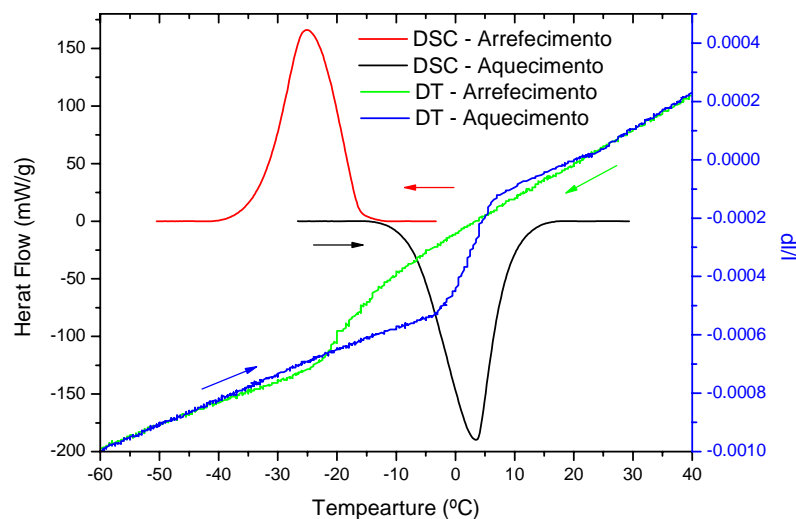


FIG. 4.28 Análise de DT e DSC para a liga S d2p31-TT600.

As linhas de arrefecimento e aquecimento da análise de DT são muito próximas e quase não aparentam curvaturas que indicam uma transformação de fase. De fato, este resultado de DT parece ser condizente com a redução da histerese atribuída a esta amostra, quando comparada com as amostras S d2p31 CR e S d2p31-TT550.

As FIGs 4.29 e 4.30 apresentam detalhes da FIG. 4.28.

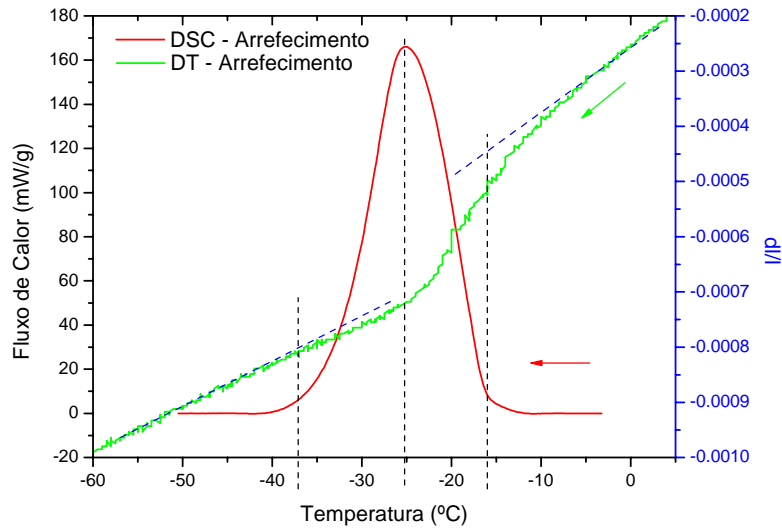


FIG. 4.29 Detalhes da análise de DT e DSC em arrefecimento para a amostra S d2p31-TT600.

Na análise do arrefecimento apresentado na FIG. 4.29, a contração da fase B2 e B19' é de $12,2 \times 10^{-6}$ e $8,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente.

Para o aquecimento, os valores dos coeficientes de dilatação são os mesmos encontrados na contração, porém percebe-se na FIG. 4.30 uma sinuosidade diferente em relação à FIG. 4.29, o que pode representar, inicialmente, uma diminuta formação da fase-R e no fim sua transformação em B2.

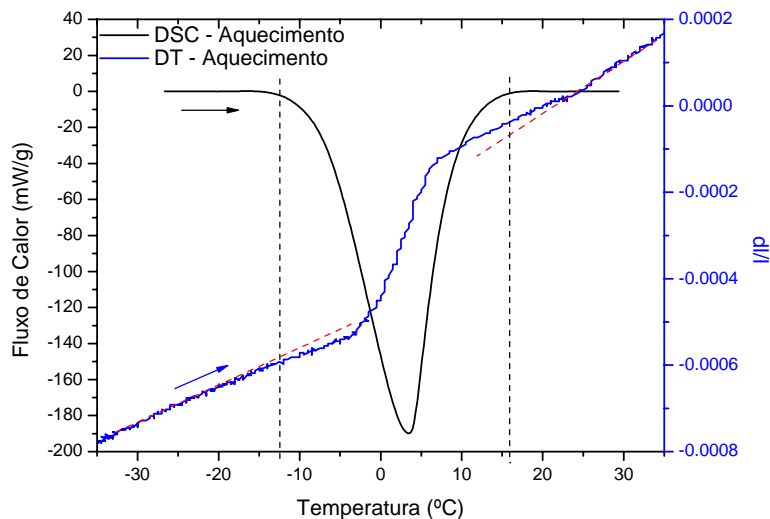


FIG. 4.30 Detalhes da análise de DT e DSC em aquecimento para a amostra S d2p31-TT600.

4.1.2 Liga S e1p00 (50,8 %at Ni) - Tratamento termomecânico na DTL

Esta seção apresenta os resultados de DSC, tração e DRX, referente às amostras da liga S e1p00 (chapa de 1 mm de espessura), nas seguintes condições:

- Tratamentos térmicos (TT) a 500 °C por 3 horas (chamados por *Aq*), alternados com
- Laminação à frio na direção transversal de laminação (DTL), com redução de 10 % de espessura (chamados de *Lf*).

A nomenclatura das amostras apresentam a seqüência de tratamento térmico ou mecânico. Por exemplo, a amostra AqLfAq foi submetida ao TT, em seguida à laminação à frio e novamente a outro TT.

Por se tratar de uma amostra da liga S em formato de chapa, a nomenclatura completa do exemplo citado é: S e1p00 AqLfAq DTL, como também descrito na TAB. 3.1

4.1.2.1 Análise de DSC - Temperaturas de transformação e ciclagem térmica

A FIG. 4.31 faz referência aos ciclos realizados na análise de DSC para as amostras tratadas térmica e mecanicamente. A coluna de gráficos à esquerda na figura apresenta o primeiro e o segundo ciclo térmico com temperaturas entre -100 e 200 °C, com exceção da amostra Lf (FIG. 4.31d) que foi aquecida até 55 °C. Esta amostra foi inicialmente analisada com uma massa muito pequena, posteriormente a massa foi duplicada e o ciclo reduzido para uma temperatura máxima de 55 °C no intuito de melhorar o tratamento dos resultados no intervalo de temperatura onde os picos ocorrem. A coluna de gráficos do lado direito da FIG. 4.31 são os picos normalizados do segundo ciclo térmico.

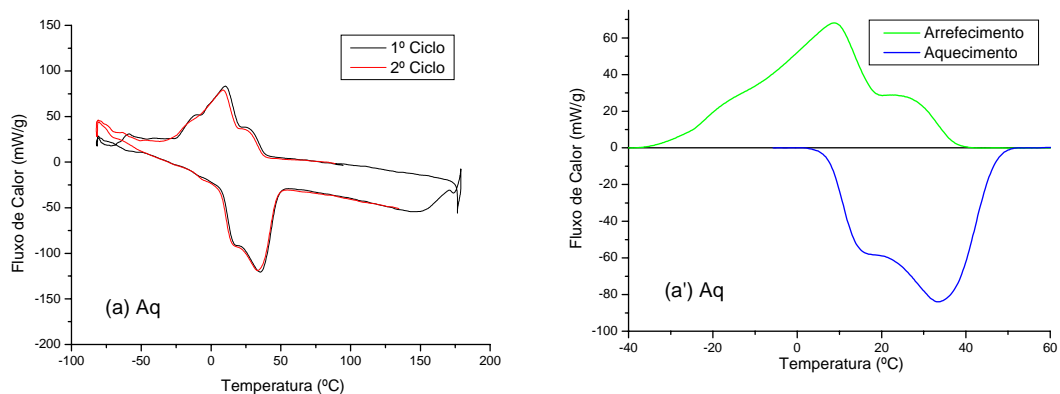


FIG. 4.31 Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL

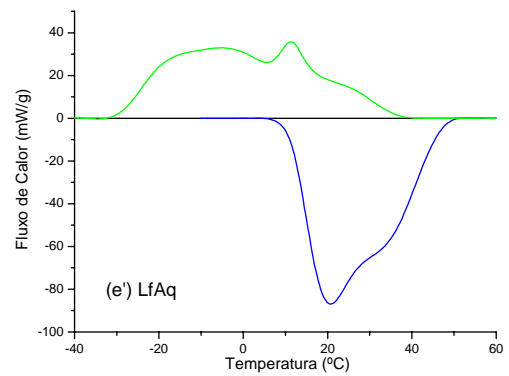
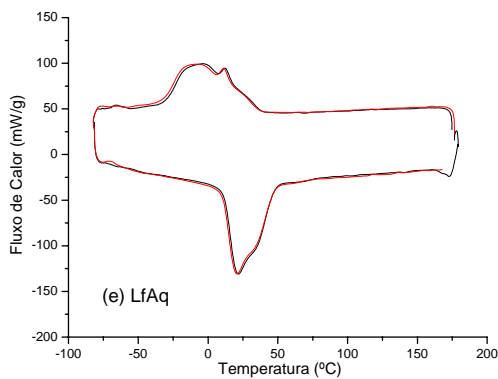
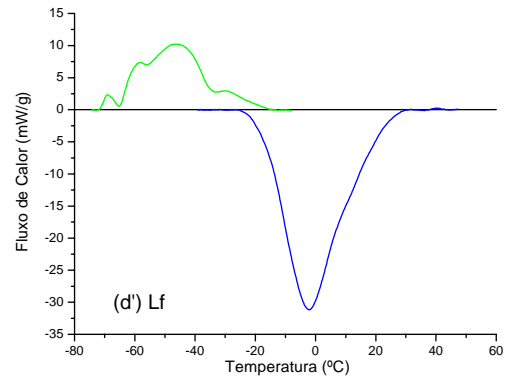
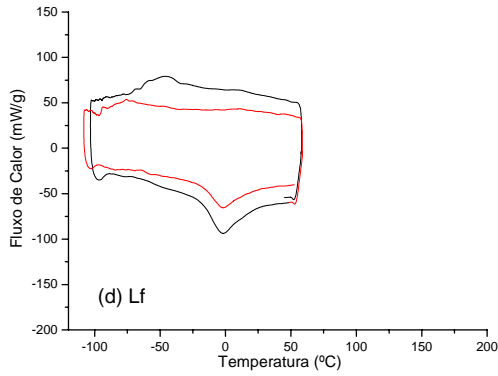
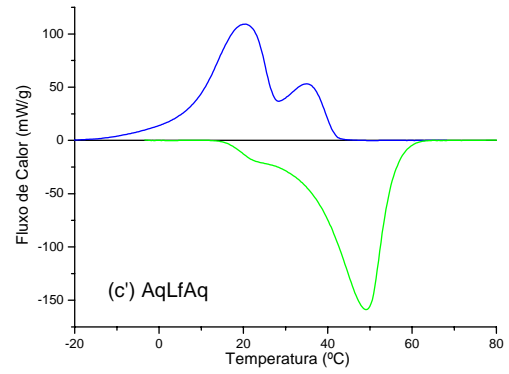
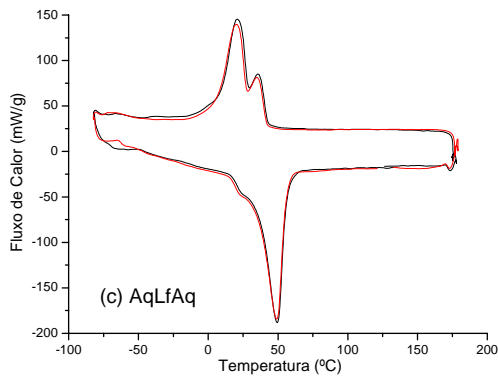
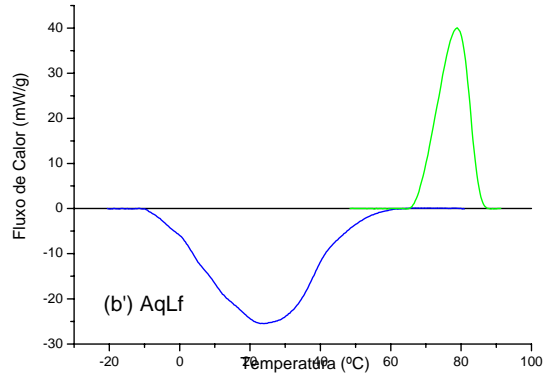
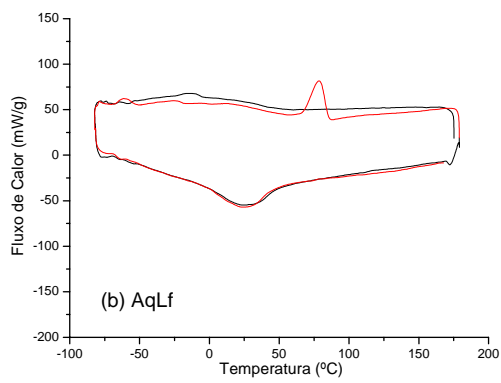


FIG. 4.31 (continuação) Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL.

As FIGs. 4.31a e 4.31e apresentam três picos de transformação. Pela semelhança com os resultados de OTSUKA & REN (2005), pode-se supor a presença de Ti_3Ni_4 no contorno de grão, retardando a transformação de algumas regiões do grão para temperaturas mais baixas.

Como procedimento padrão, dois ciclos térmicos foram realizados para identificar as temperaturas de transformação. Porém, pode-se observar nas FIGs. 4.31b e 4.31d que os ciclos apresentam grande diferença entre os fluxos de calor endotérmicos e exotérmicos.

O procedimento de dois ciclos cumpriu bem seu papel em aliviar tensões e melhor revelar a leitura das fases em transformação, principalmente para as amostras que tiveram a laminação como último processamento. As FIGs. 4.31b e 4.31d apresentam curvas diferentes em relação ao primeiro e ao segundo ciclo térmico, o que sugere um número maior de ciclos para mudar ainda mais os picos de transformação por alívio de tensões.

À partir dos dois ciclos iniciais, uma estimativa das temperaturas e das fases envolvidas proporcionou a otimização para 10 ciclos térmicos no DSC, apresentados na FIG. 4.32.

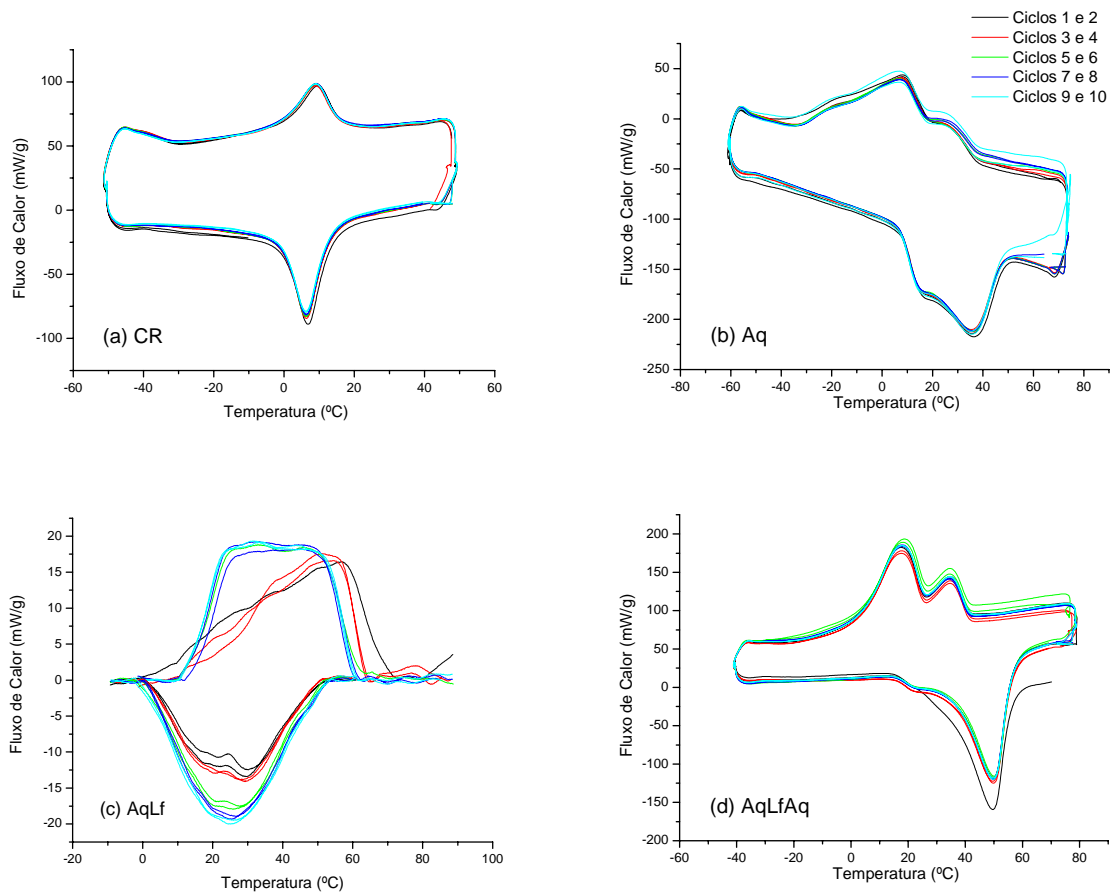


FIG. 4.32 Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL com 10 ciclos térmicos.

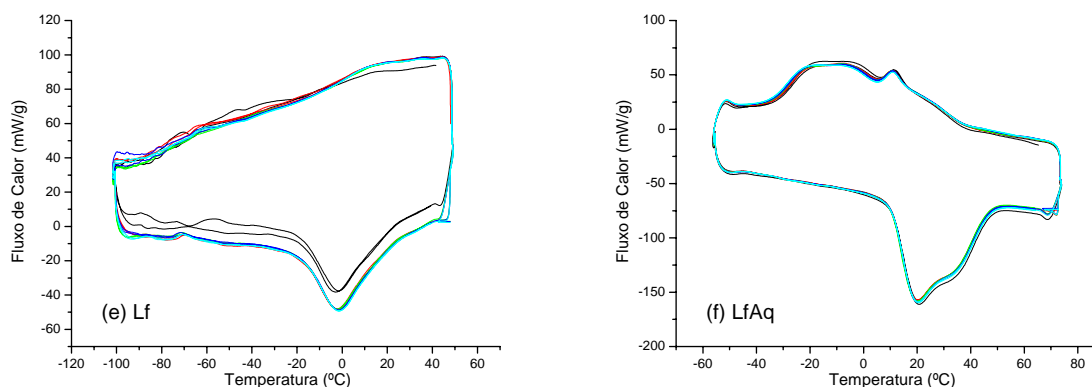


FIG. 4.32 (continuação) Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DTL com 10 ciclos térmicos.

Os ciclos originais da FIG. 4.32c apresentaram-se muito confusos para a avaliação da mudança da forma de cada ciclo, sendo assim, os picos de transformação, tanto do aquecimento quanto do arrefecimento, foram subtraídos por uma linha base após a eliminação dos pontos de inversão da temperatura.

Também para a ciclagem térmica, as amostras que tiveram a laminação à frio como último processamento apresentaram diferentes alturas de picos de transformação, que, ao final do 6º ciclo, mostraram-se estáveis.

4.1.2.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente. A FIG. 4.33 apresenta os resultados.

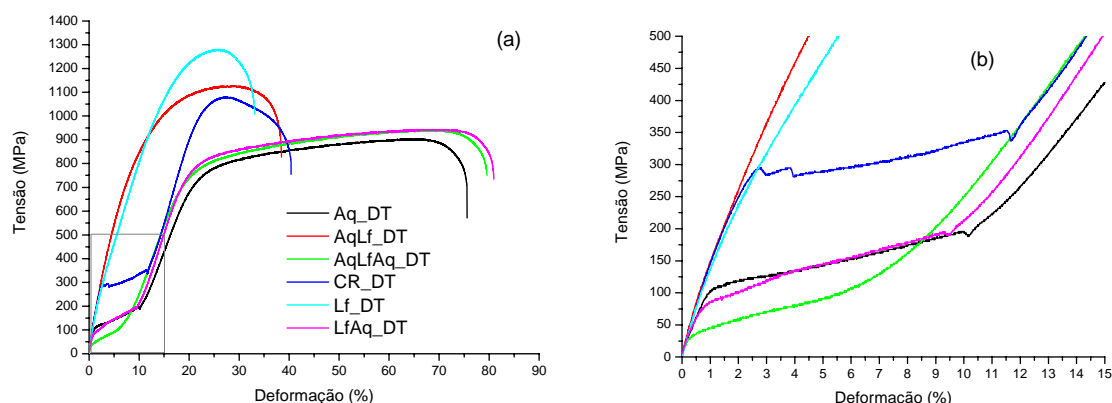


FIG. 4.33 (a) Ensaio de tração das amostras da liga S e1p00 DTL. (b) Ampliação do patamar de transformação

Pode-se notar o comportamento em separado das amostras que sofreram laminação ou tratamento térmico (TT) ao forno como último tratamento. A FIG. 4.33b é uma imagem ampliada da FIG. 4.33a para melhor visualização dos limites de escoamento.

4.1.2.3 Análise da Superfície de Fratura

Após o ensaio de tração, a superfície de fratura foi observada no MEV do CENIMAT. As imagens revelam regiões com fraturas dúctil com vários planos de clivagem para a amostra laminada (FIG. 4.34a) e fratura com transição dúctil-frágil para amostras que sofreram tratamento térmico como último processo (FIG. 4.34b e c). Em todas as amostras foram observadas microcavidades com dimensões de até $1\mu\text{m}$ (FIG 4.34d). Estes microporos também são observados nas limas endodôntica de diversos trabalhos (MATHEUS – 2003, 2005; CORREIA – 2005) que avaliam a superfície de fratura das limas produzidas à partir das ligas de Ni-Ti superelásticas, o que propõem serem característicos das fraturas dúcteis desta liga. Outras imagens são apresentadas no Anexo A.

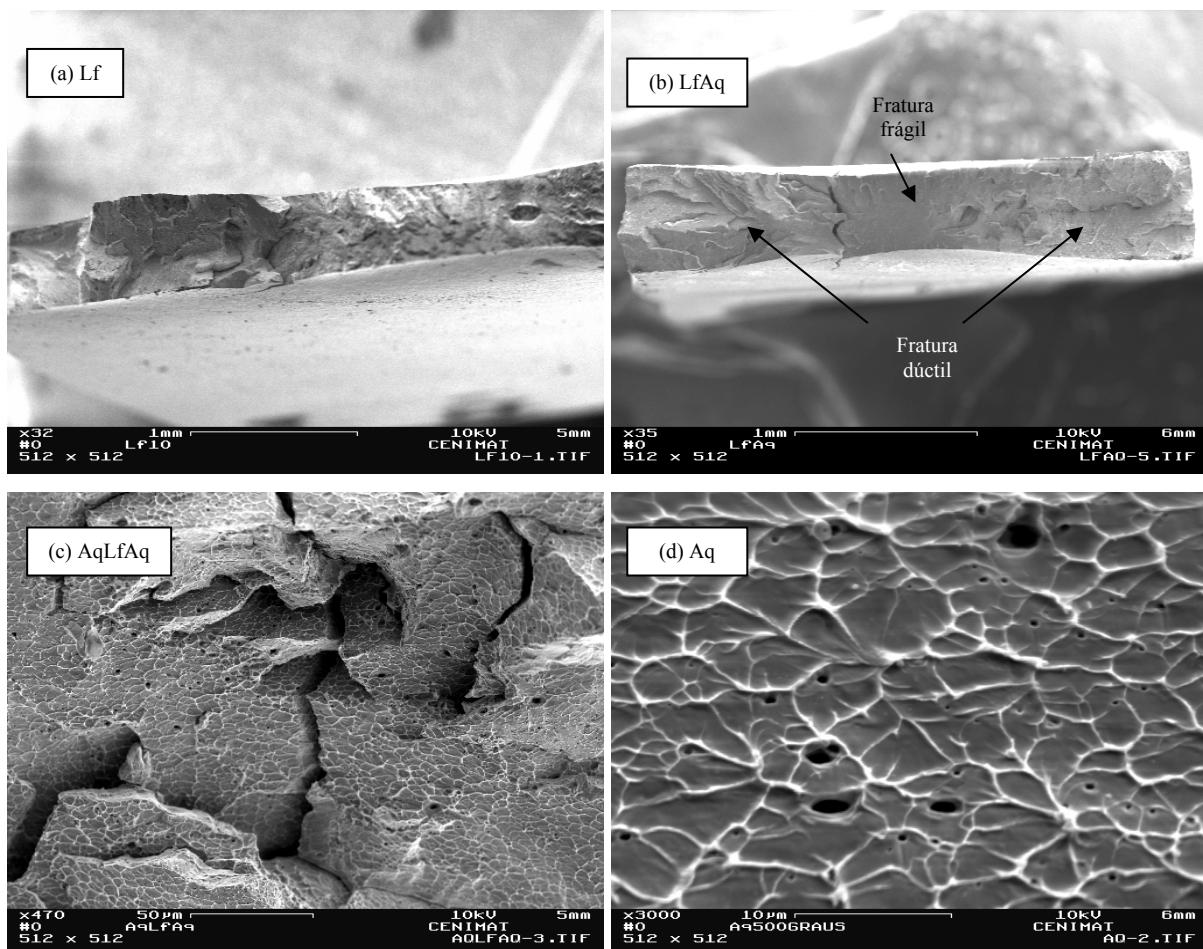


FIG. 4.34 Imagens de MEV das amostras S e1p00 DTL fraturadas no ensaio de tração.

4.1.2.4 Difração de Raios X

A análise de DRX (FIG. 4.35) apresenta as fases presentes em cada amostra na temperatura ambiente (20 °C). Quando comparadas com as análises de DSC, observa-se o surgimento de um pico na amostra S e1p00 Aq em $2\theta = 44,5^\circ$ e, a julgar pela composição inicial da liga e o tempo de tratamento a 500 °C, pode-se supor que este pico corresponde à fase-R.

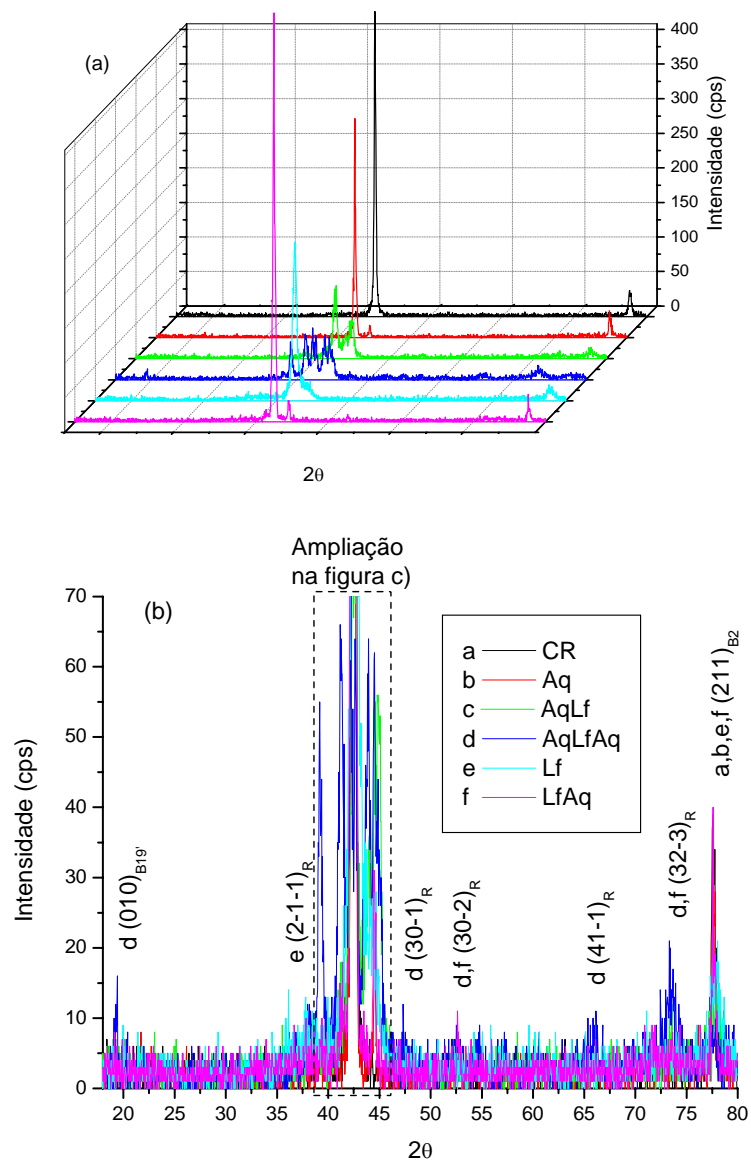


FIG. 4.35 Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DTL a 20 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos principais picos em $27,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e (c) $38,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$

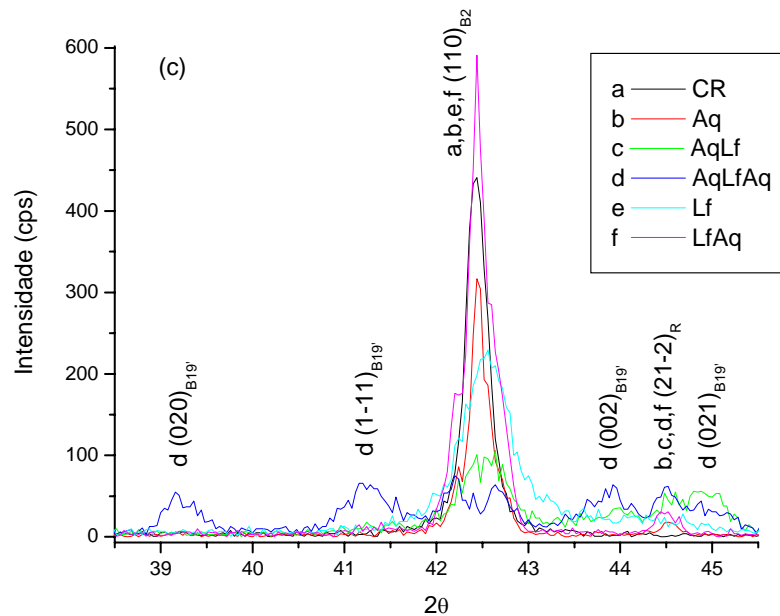


FIG. 4.35 (continuação) Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DTL a 20 °C com a) perspectiva isométrica, b) sobreposição e identificação dos principais picos em $27,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e c) $38,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$

As amostras que inicialmente foram laminadas apresentam austenita e fase-R, porém a amostra AqLfAq sugere um misto de martensita e fase-R. A amostra AqLf apresenta picos de martensita e austenita deformados.

4.1.3 Liga S e1p00 (50,8%at Ni) - Tratamento termomecânico na DLL

Esta seção apresenta os resultados de DSC, tração, DRX e ultra-microdureza, referente às amostras da liga S e1p00 (chapa com $e = 1,00$ mm), após tratamentos térmicos a 500 °C por 3 horas (Aq), alternados com a laminação à frio na direção longitudinal de laminação (DLL) da chapa CR, com redução de 10 % de espessura (Lf). É importante ressaltar que estas amostras foram tratadas termicamente em um forno mufla do CENIMAT como especificado no capítulo de Materiais e Métodos.

4.1.3.1 Análise de DSC

As amostras da FIG. 4.36 que têm por última etapa o aquecimento a 500 °C por 3 horas (Aq, AqLfAq e LfAq) apresentam praticamente as mesmas temperaturas de transformação. As amostras que tiveram a laminação a frio com redução de 10% como última etapa (FIGs

4.36b e 4.36d), apresentam os máximos dos picos, valores de fluxo de calor muito inferiores às demais amostras.

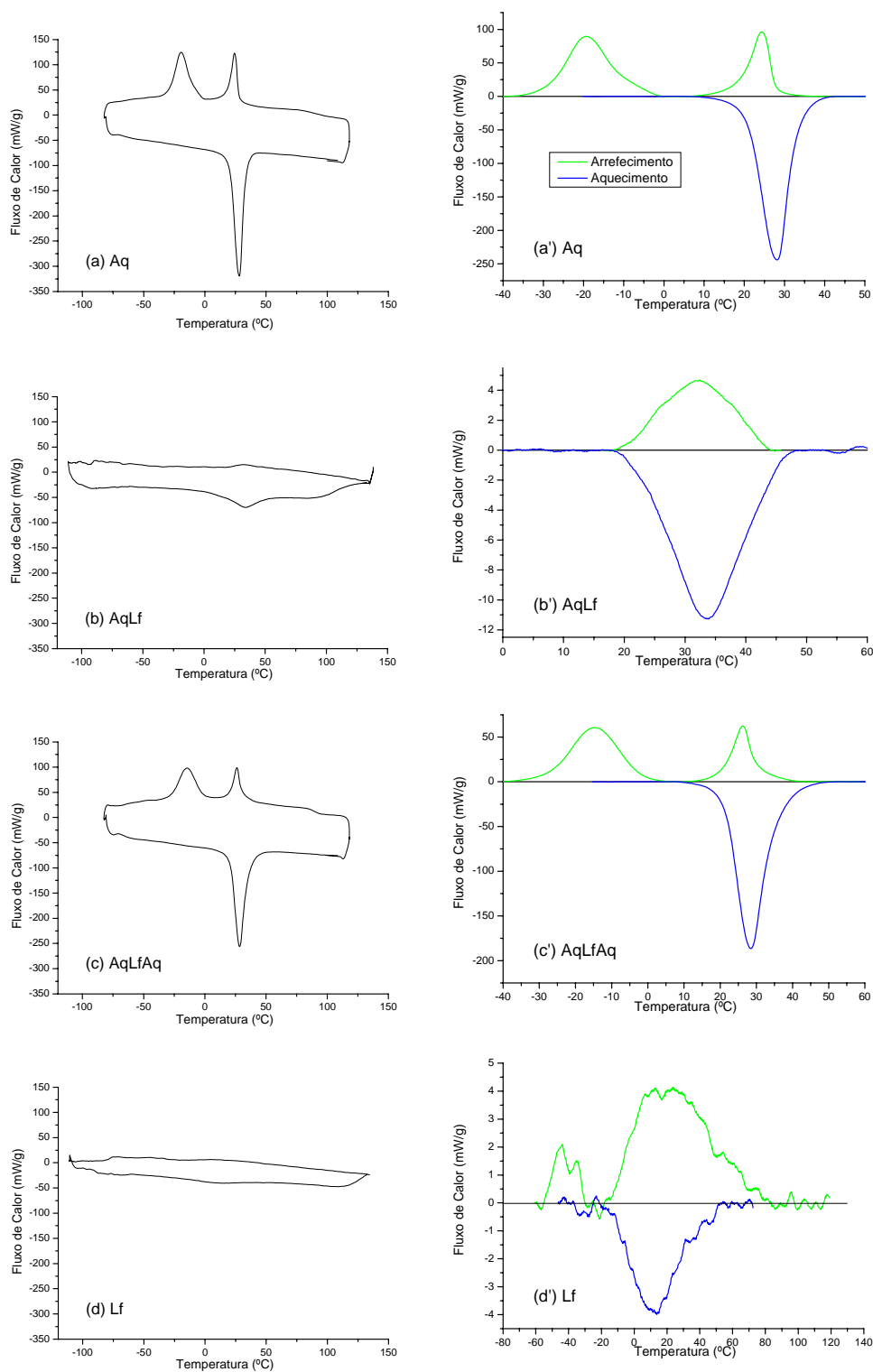


FIG. 4.36 Análise de DSC para as amostras da liga S e 1p00 DLL.

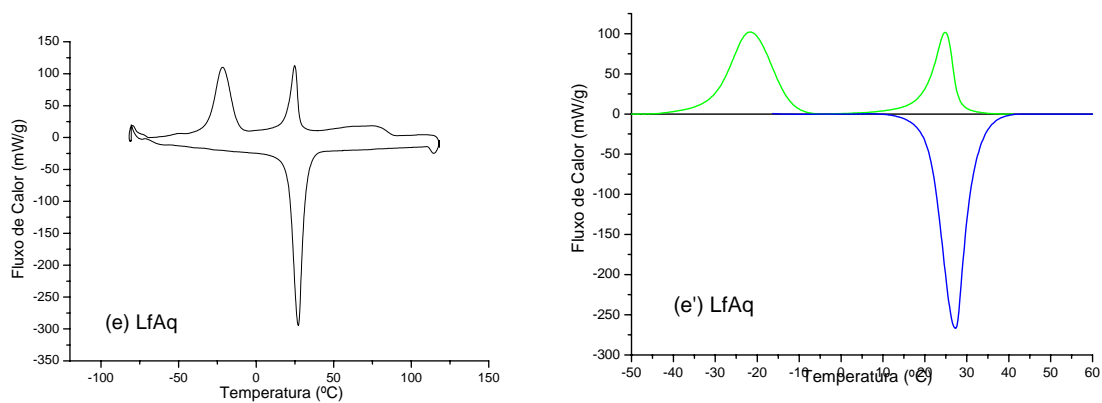


FIG. 4.36 (continuação). Análise de DSC para as amostras da liga S e1p00 DLL.

4.1.3.2 Ensaio de Tração

A FIG. 4.37 apresenta os resultados do ensaio de tração até à ruptura. Também estes resultados podem ser separados em dois grupos: o primeiro referente às amostras que foram por fim tratadas termicamente (Aq) e o segundo referente às amostras que foram laminadas a frio como último processamento (Lf).

Basicamente, não há um patamar de transformação da martensita induzida por tensão para as amostras que tiveram a laminação no processo final, o que sugere uma estrutura encruada e sem mobilidade para promover uma transformação por maclagem. Para as amostras que tiveram o tratamento térmico como único processo ou como processo final, o patamar de transformação da martensita se mantém. Embora os valores dos limites de escoamento serem inferiores aos valores da amostra CR.

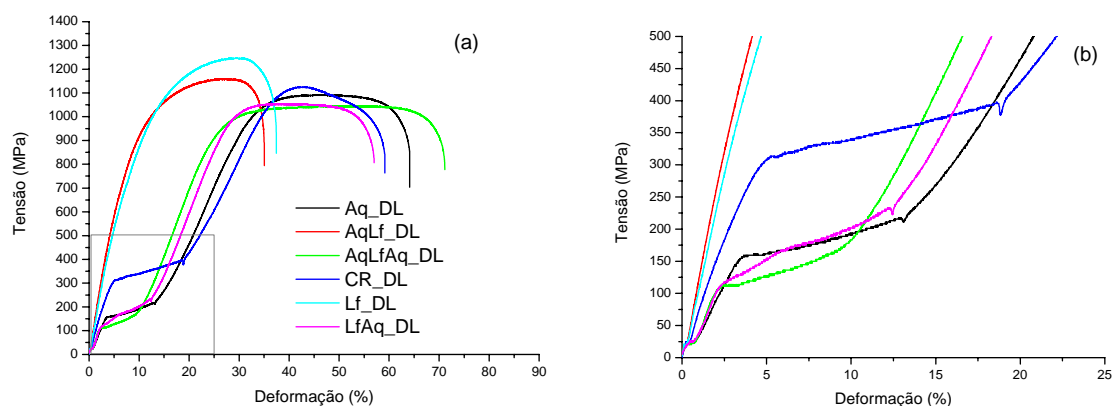


FIG. 4.37 Curva σ - ϵ até a ruptura em tração das amostras da liga S e1p00 DLL.

4.1.3.3 Análise da Superfície de Fratura

Assim como nas análises de superfície de fratura das amostras laminadas na direção transversal, pode-se observar nas amostras laminadas longitudinalmente que a superfície de fratura apresenta características morfológicas dúctil-frágil, com interface definida, na amostra LfAq (FIG. 4.38a) e dúctil com planos de clivagem na amostra Lf (FIG. 4.38b). Também foram encontrados microporos em todas as superfícies fraturadas (FIGs. 4.38c e 4.38d). Outras imagens estão no Anexo B.

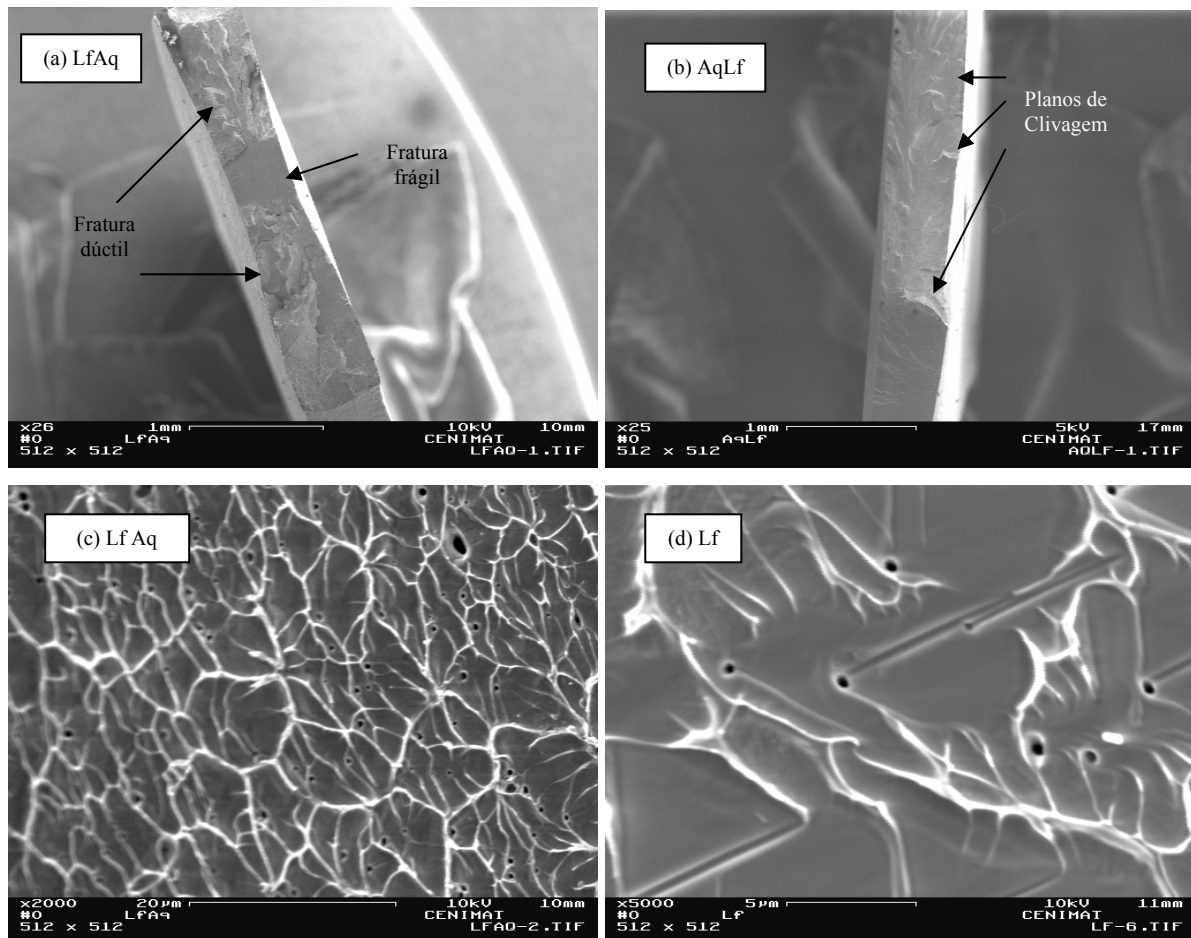


FIG. 4.38 Superfície de fratura de algumas amostras S e 1p00 DLL após ensaio de tração.

4.1.3.4 Difração de Raios X

Na FIG. 4.39, pode-se notar que a amostra CR apresenta dois picos de austenita (fase B2) correspondentes aos planos cristalográficos $\{110\}$ ($2\theta = 42,55^\circ$) e $\{211\}$ ($2\theta = 77,64^\circ$). As amostras Lf e AqLf apresentam picos achatados e largos, resultados típicos de amostras que

sofreram algum tratamento mecânico, para este caso, a laminação à frio com redução de 10 % da espessura.

As amostras Aq, LfAq e AqLfAq apresentam a coexistência de três fases:

- austenita (B2) provenientes da amostra CR;
- fase R em $\{110\}$ ($2\theta = 42,37^\circ$) e $\{4\bar{1}\bar{2}\}$ $\{32\bar{3}\}$ ($71^\circ < 2\theta < 75^\circ$); e
- martensita (B19') em $\{010\}$ ($16^\circ < 2\theta < 20^\circ$).

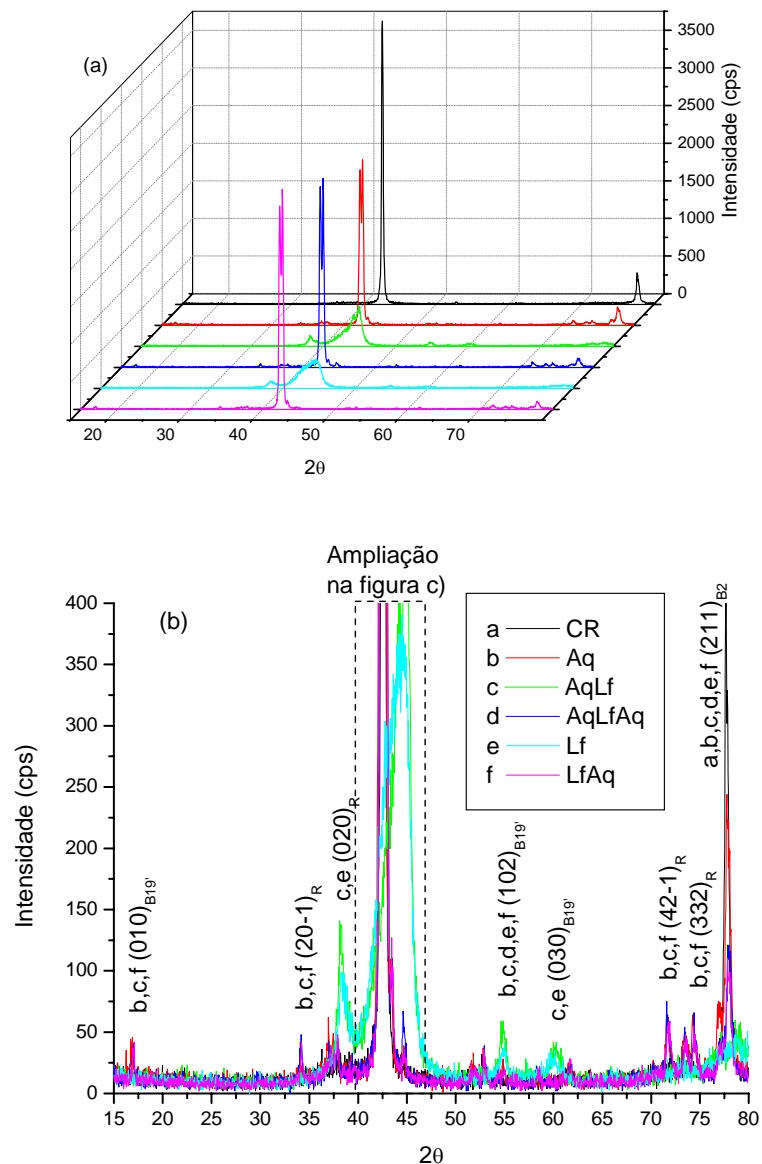


FIG. 4.39 Análise de DRX para as amostras da liga S e 1p00 DLL a 20 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos principais picos em $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e (c) $41,5^\circ < 2\theta < 46^\circ$.

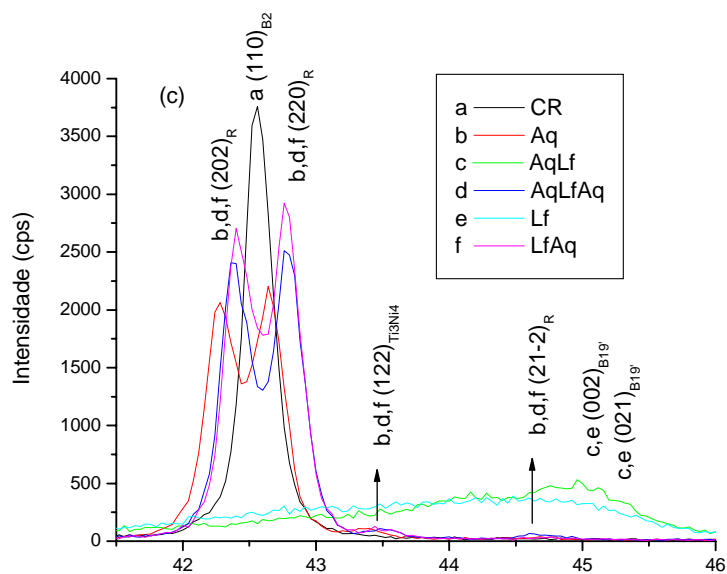


FIG. 4.39 (continuação) Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DLL a 20 °C com a) perspectiva isométrica, b) sobreposição e identificação dos principais picos em $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e c) $41,5^\circ < 2\theta < 46^\circ$.

Há indicativos de precipitados de Ti_3Ni_4 em $2\theta = 43,4^\circ \{122\}$ o que apresenta-se plausível devido ao longo tempo de permanência sob a temperatura de 500 °C. Porém, os picos podem ser avaliados como ruído e uma técnica mais refinada, tal como a difração por luz síncrotron, poderia identificar com mais precisão a presença dos precipitados.

As amostras S e1p00 DLL também foram analisadas a 100 °C, como mostra a FIG. 4.40. O objetivo foi de observar as fases termicamente reversíveis após os diversos tratamentos sequenciais. Desta forma, o intervalo de $40^\circ < 2\theta < 80^\circ$ foi utilizado para as observações referentes aos picos das fases B2, B19' e R.

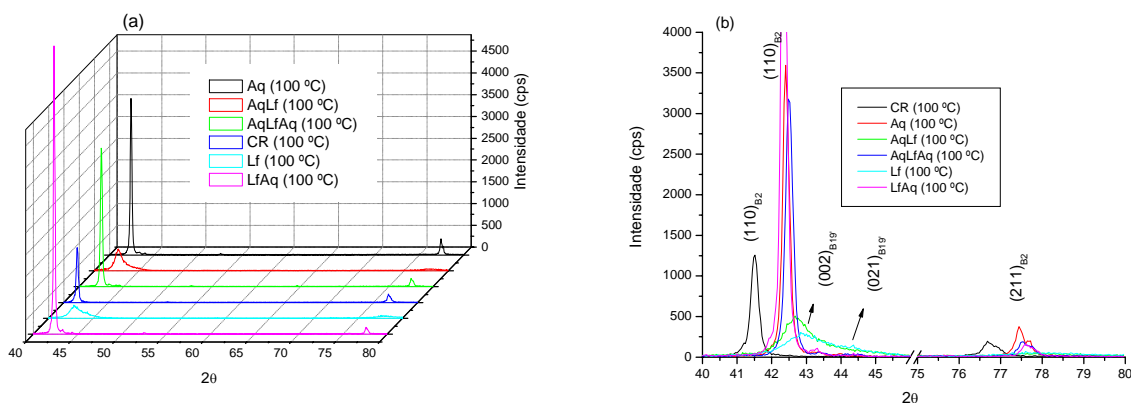


FIG. 4.40 Análise de DRX para as amostras da liga S e1p00 DLL a 100 °C com (a) difratogramas em perspectiva, (b) sobreposição e identificação dos picos em $40^\circ < 2\theta < 46^\circ$ e $75^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Na FIG. 4.40b, observa-se que as amostras que foram laminadas à frio como último processo, somente apresentam a fase B19', com picos de difração, que sugerem um estado deformado.

4.1.3.5 Ultramicr dureza

A FIG. 4.41 apresenta as curvas das quais são retirados os resultados experimentais utilizados para o cálculo da dureza e o módulo de Young nas amostras da liga S e1p00 CR (chapa com $e = 1$ mm, como recebida) e S e1p00 AqLfAq DLL (chapa com $e = 1$ mm, TT a 500°C/3hs, laminação a frio com -0,1e e TT a 500°C/3hs).

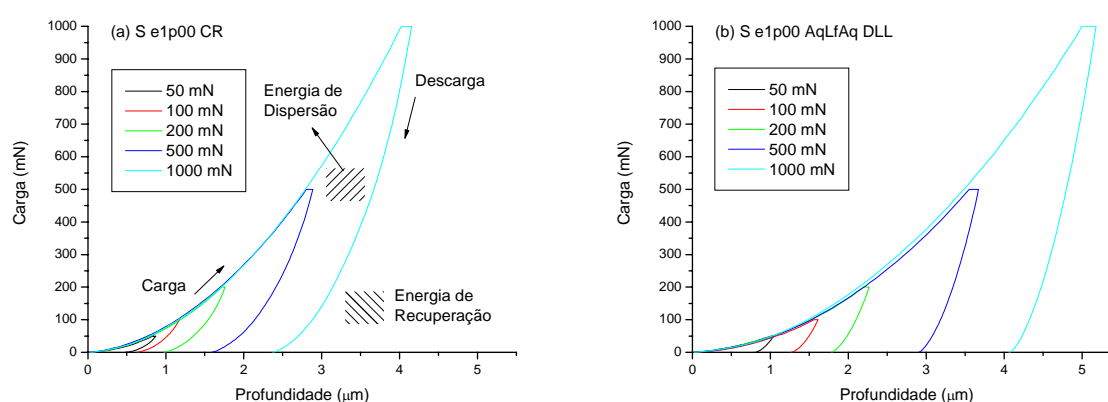


FIG. 4.41 Curva de carga-profundidade de penetração para as amostras (a) S e1p00 CR e (b) S e1p00 AqLfAq DLL.

A partir da FIG. 4.41 e com o auxílio das EQs 3.2 a 3.4, a dureza Vickers (HV) e o módulo de elasticidade (E), das amostras CR e AqLfAq DLL, foram calculados e são apresentados na TAB. 4.4. Também é apresentada a razão entre o trabalho realizado no descarregamento (Energia de recuperação – W_r) pelo trabalho realizado no carregamento (Energia de Dispersão – W_d), W_r/W_d , para uma análise da capacidade de recuperação elástica das amostras.

TAB. 4.4 Resultados dos ensaios de UHD.

Carga	S e1p00 CR			S e1p00 AqLfAq DLL		
	HV (GPa)	E (GPa)	W_r/W_d	HV (GPa)	E (GPa)	W_r/W_d
50 mN	2,706	77,4	0,440	1,776	54,8	0,236
100 mN	2,951	57,4	0,450	1,569	55,7	0,240
200 mN	2,632	63,0	0,439	1,588	61,0	0,239
500 mN	2,449	57,1	0,439	1,514	58,8	0,239
1000 mN	2,365	62,2	0,421	1,521	49,1	0,245
<i>Média</i>	2,621	63,4	0,438	1,594	55,8	0,240

4.1.4 Liga S (50,8 %at Ni) - Efeito de Micromemória

4.1.4.1 EmM estimulado por temperatura

As FIGs. 4.42, 4.43 e 4.44 apresentam as primeiras análises de DSC com ciclos incompletos de aquecimento para as ligas S d2p31 CR (arame Ø2,31), S e0p10 CR (chapa e0,1) e S e1p00 CR (chapa e1,0), respectivamente. A temperatura de interrupção do ciclo no aquecimento (T_{ICA}) foi de 0 °C para todas as amostras e a taxa de aquecimento e arrefecimento (T') de 5 °C/min. A escolha do T_{ICA} de 0 °C teve por objetivo assinalar uma temperatura em comum que estivesse entre os picos M-R e R-B2.

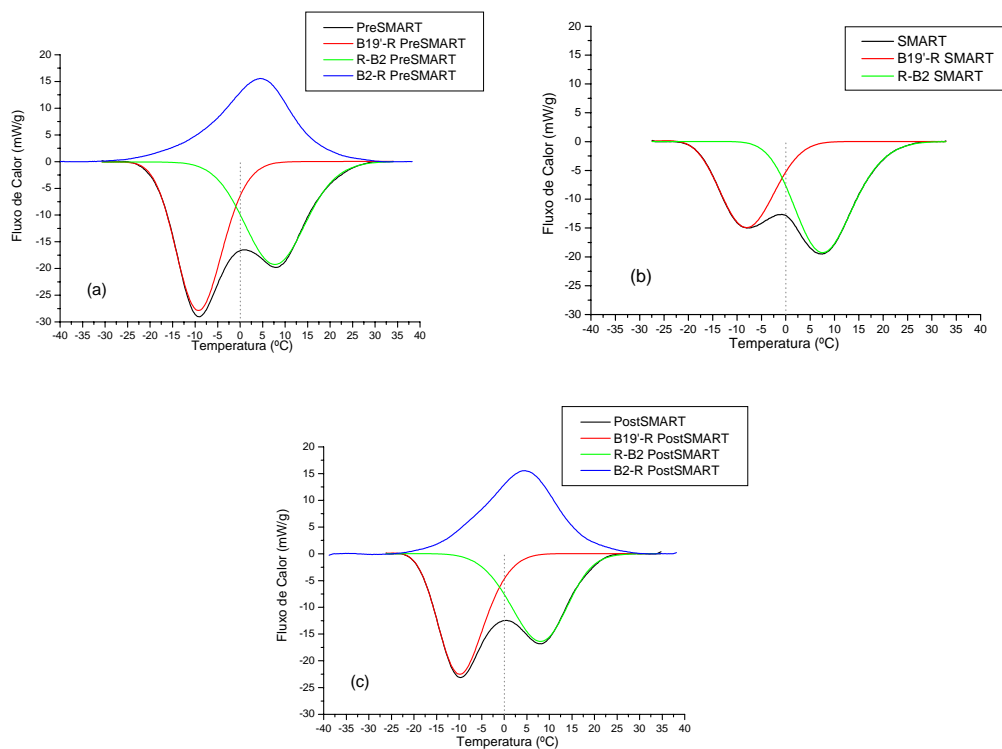


FIG. 4.42 DSC da amostra S d2p31 CR com $T_{ICA} = 0$ °C.

Para a amostra S d2p31 CR a principal observação é a redução da altura do pico B19'-R SMART em comparação com a não redução do pico R-B2 SMART (FIG. 4.42b). A diferença de altura dos picos no aquecimento PreSMART e PostSMART é aparentemente proporcional para as duas transformações de fases envolvidas, o que sugere um tratamento de linha base levemente diferenciado.

Na amostra S e0p10 CR não há uma diferença significativa em relação à altura dos picos de PreSMART e SMART como era esperado. Em comparação com a amostra S d2p31 CR o pico de transformação B19'-R da FIG.4.43 é muito menor que o referido pico da FIG. 4.42.

Esta redução mostra que a quantidade de martensita envolvida na transformação B19'-R para a amostra S e0p10 é muito menor quando comparada com a amostra S d2p31.

Os ensaios foram realizados em uma mesma faixa de temperatura máxima e mínima, sendo que para amostra S d2p31 (FIG. 4.42) durante o aquecimento, o pico da transformação maior sugere uma maior quantidade de martensita transformada do que a amostra S e0p10 (FIG. 4.43), e, por consequência, uma temperatura M_f menor para esta última.

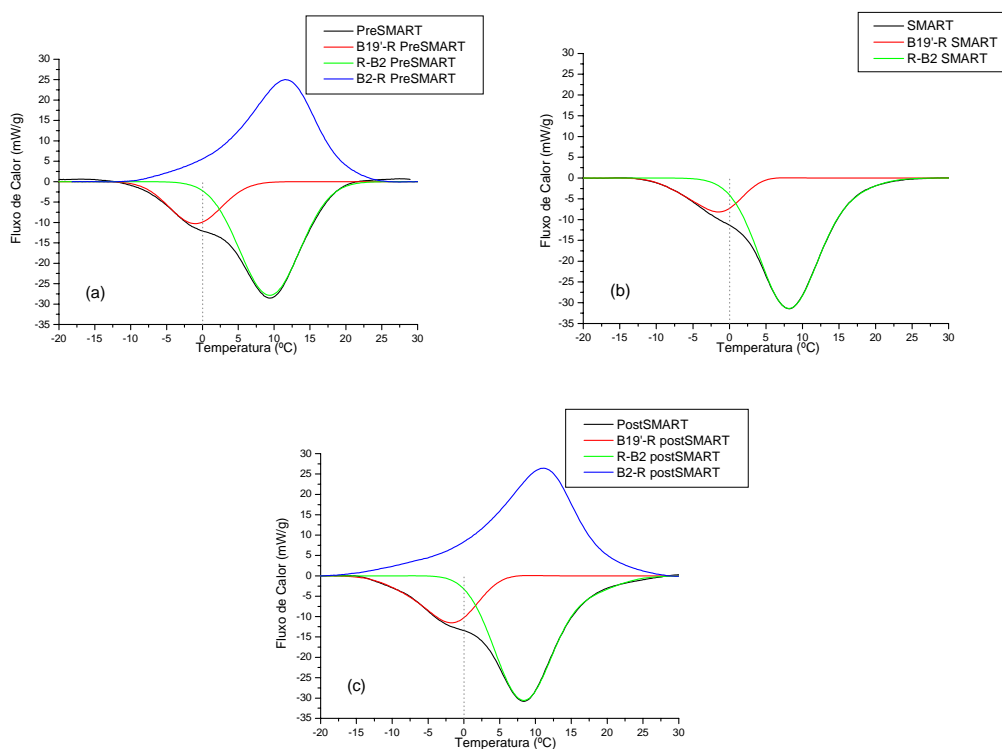


FIG. 4.43 DSC da amostra S e0p10 CR com $T_{ICA} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O volume de martensita por unidade de massa da amostra S e1p00 (FIG. 4.44) é muito superior ao mesmo volume relativo das amostras anteriores, e essa observação aponta para um M_f maior. Outro detalhe da FIG. 4.44b é significativa redução do pico B19'-R e do aumento da altura do pico R-B2, pois se pode observar que a T_{ICA} de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra S e1p00 incide mais diretamente sobre o pico B19'-R do que nas outras amostras testadas.

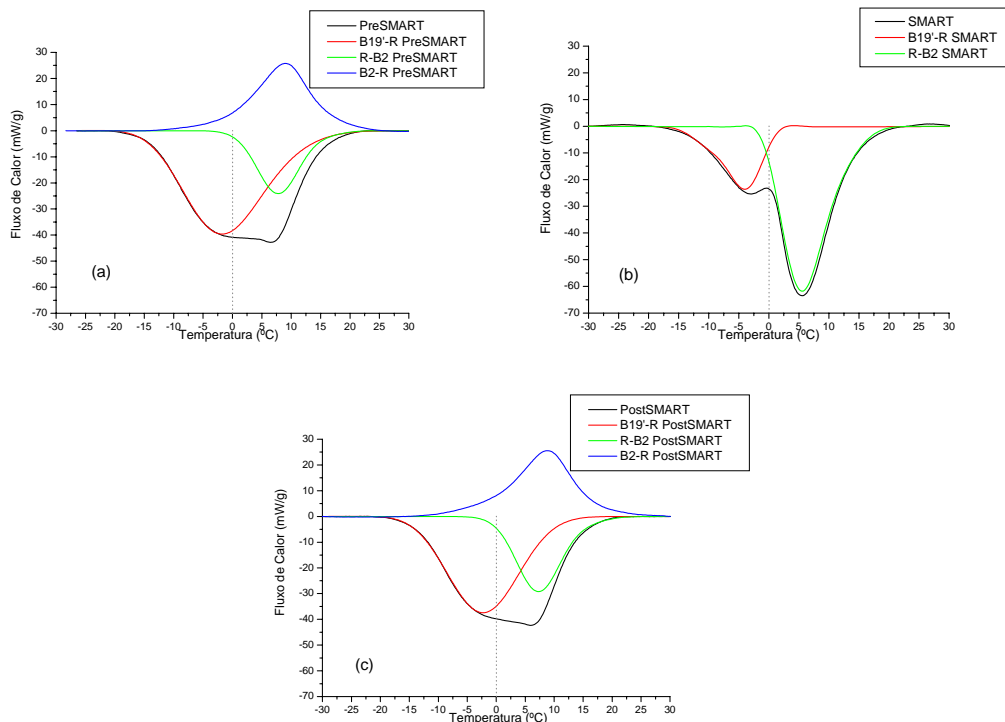


FIG. 4.44 DSC da amostra S e 1p00 CR com $T_{ICA} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Avaliação do EmM em fases diferentes

Partindo das observações feitas na seção anterior, foi possível um ensaio de SMART na amostra S d2p31 CR com T_{ICA} em fases diferentes. Esta amostra apresenta duas etapas de transformação no aquecimento ($B19' \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$) com picos de transformação parcialmente sobrepostos. Ainda assim é possível distinguir os valores máximos de fluxo de calor de cada pico e fazer uma aproximação para identificação das temperaturas de início e fim de cada transformação.

Duas temperaturas de interrupção do ciclo de aquecimento (T_{ICA}) foram programadas para um único ensaio de DSC, já que o EmM é possível de ser realizado em T_{ICA} decrescentes. Desta forma foram realizados subciclos de aquecimento sobre os picos de $B19' - R$ e $R - B2$ como mostra a FIG. 4.45.

Para comparar o EmM, uma amostra da liga S d2p31 tratada termicamente a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que apresenta uma única etapa de transformação no aquecimento ($B19' - B2$), foi ensaiada com T_{ICA} próximo ao ponto máximo do pico e os resultados são mostrados na FIG. 4.46.

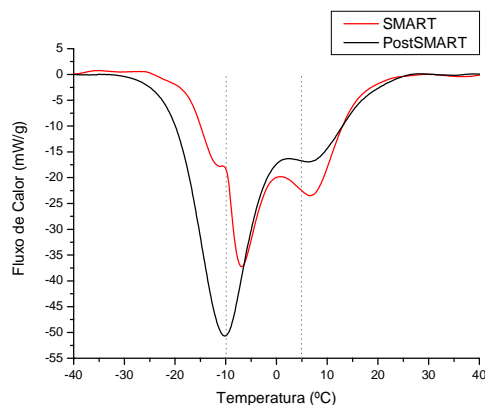


FIG. 4.45 DSC da amostra S d2p31 CR com T_{ICA} em -10 e 5 °C, e $T' = 5$ °C/min.

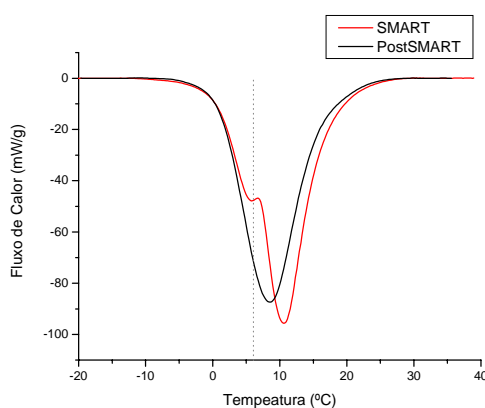


FIG. 4.46 DSC da amostra S d2p31 tratada a 550°C por 30 minutos com têmpera em  gua. $T' = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $T_{ICA} = 6^{\circ}\text{C}$.

Somente as linhas de SMART e PostSMART são apresentadas nas FIGs 4.45 e 4.46. Comparando as duas figuras, pode-se notar um SMART semelhante entre a T_{ICA} de -10°C e a T_{ICA} de 6°C . Há um aumento do pico R-B2 SMART na FIG. 4.45 em compara o com a linha PostSMART, o que pode ser também observado na FIG. 4.46.

- Influência da taxa de aquecimento no EmM

Os ensaios de DSC desta se o foram realizados com diferentes taxas de aquecimento ($5,0$; $7,5$ e $10,0$ °C/min) a uma mesma T_{ICA} . As FIGs. 4.47, 4.48 e 4.49 apresentam os resultados das diferentes taxas para uma T_{ICA} igual a -10°C . Nota-se que, para as taxas de aquecimento menores, a queda de energia entálpica   maior na T_{ICA} . Devido a inércia térmica do ensaio, pode-se observar o deslocamento dos picos de transforma o de fase, bem como as mudanças nas temperaturas finais de transforma o.

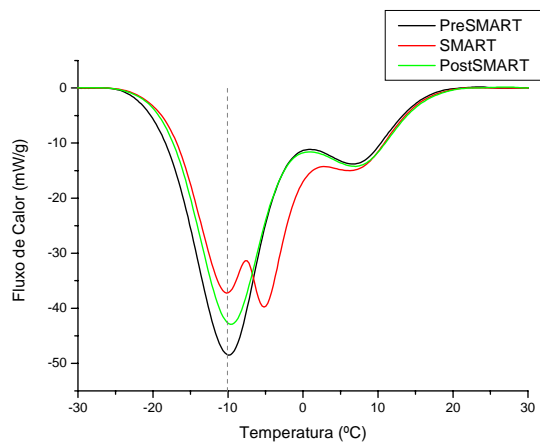


FIG. 4.47 DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T' = 5,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

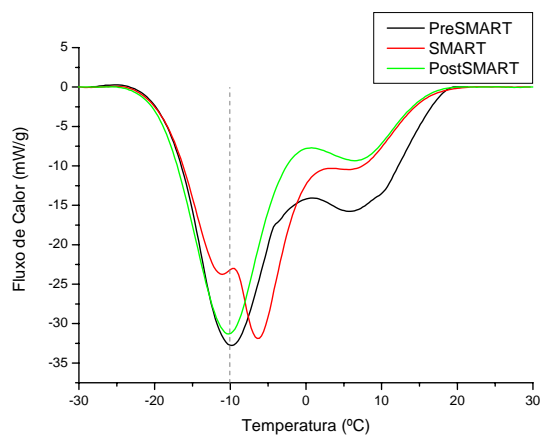


FIG. 4.48 DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T' = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

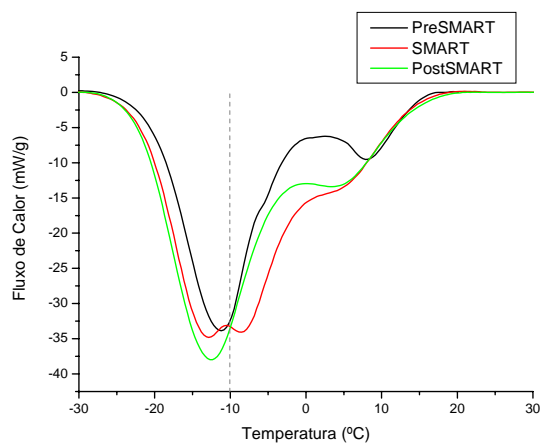


FIG. 4.49 DSC da amostra S d2p31 CR: $T_{ICA} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T' = 10,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.1.4.2 EmM estimulada por tensão

A FIG. 4.49 apresenta uma série de Ensaio de Tração Uniaxial (ETU) com subciclos em diferentes deformações de interrupção do ciclo de recuperação (ϵ_{ICR}). O objetivo é avaliar o EmM em diferentes pontos do *patamar* de recuperação da deformação para um ou vários subciclos.

A FIG. 4.50a apresenta uma visão geral do ETU com ϵ_{ICR} em 1 e 2 % para um único subciclo e para três subciclos no mesmo ETU em diferentes ϵ_{ICR} (1, 2 e 3 %), além de ensaios com 10 subciclos para a mesma ϵ_{ICR} .

Os retângulos assinalados na FIG. 4.50a são ampliações apresentadas na FIG. 4.50b e objetivam uma melhor visualização e identificação das curvas SMART e PostSMART.

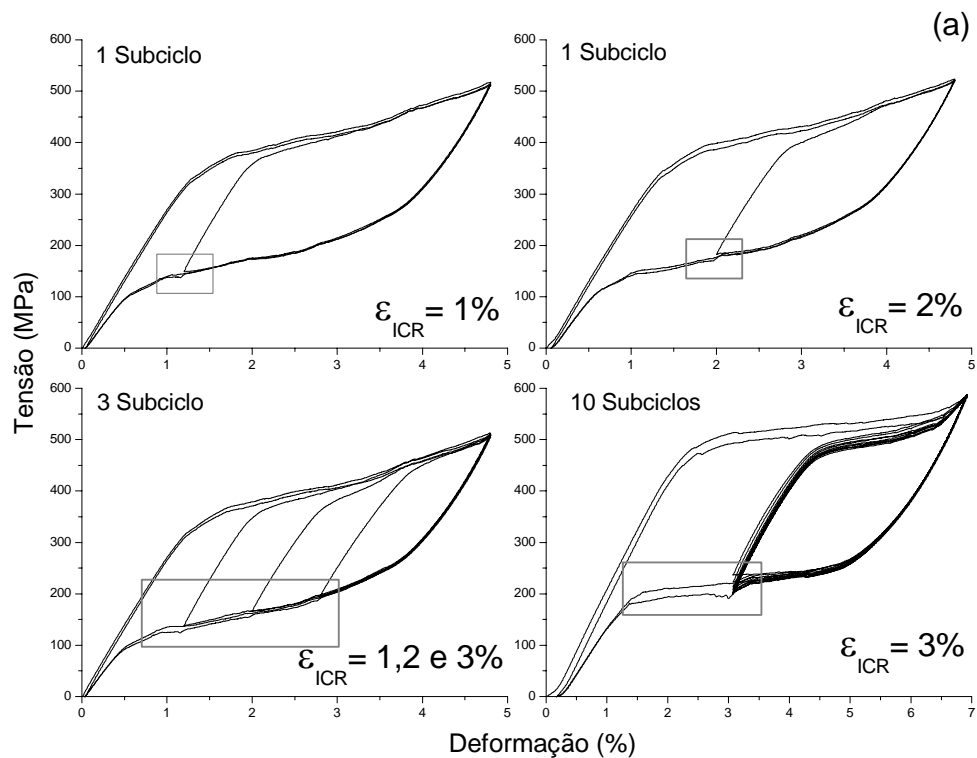


FIG. 4.50 ETU da amostra S e0p10 CR ensaiada com diversos ϵ_{ICR} .

Na FIG. 4.50b as linhas SMART e PostSMART seguem na direção do descarregamento de forma paralela até a deformação de 0,5 % e praticamente se juntam a partir deste ponto. Ao realizar 10 subciclos com ϵ_{ICR} igual a 3 %, estas linhas mantêm uma distância de paralelismo maior. Também é observado que elas praticamente se juntam em ϵ_{ICR} igual a 1%.

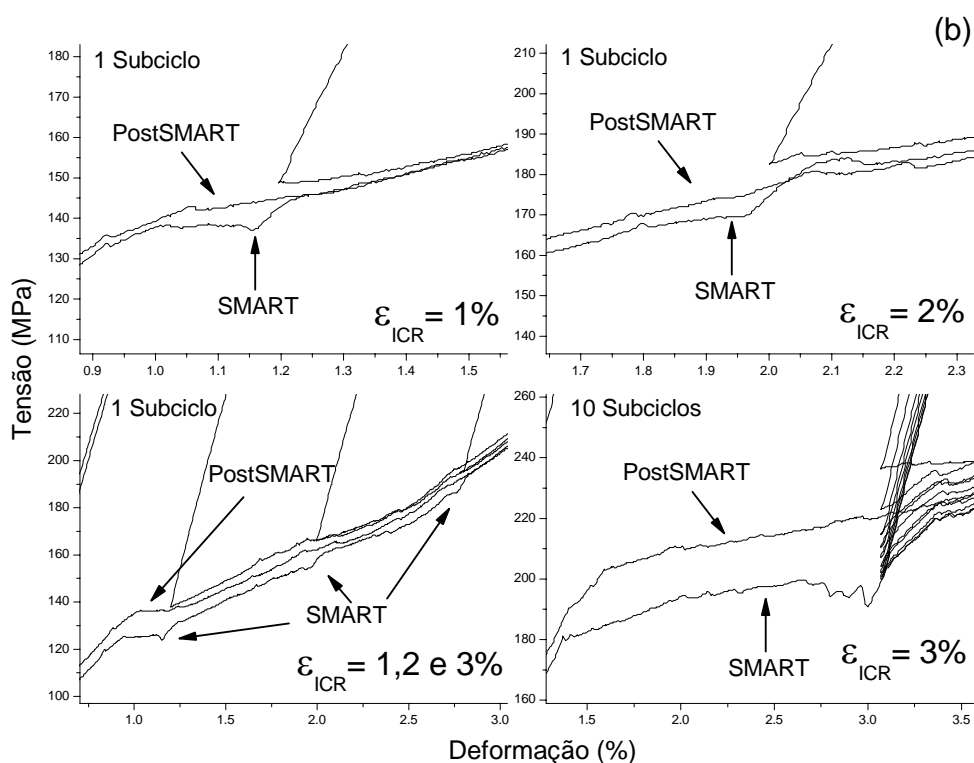


FIG. 4.50 (detalhamento) ETU da amostra S e0p10 CR ensaiada com diversos ϵ_{ICR} .

- EmM acompanhado de RE

Diversas medidas de resistência elétrica (RE) foram realizadas juntamente com o ETU. Em particular foram realizadas medidas que acompanham o EmM com três subciclos em ϵ_{ICR} igual a 4 %. O objetivo era induzir um SMART acentuado no *patamar* de recuperação e avaliar o comportamento da resistência elétrica no EmM.

A FIG. 4.51 apresenta as curvas de resistência relativa em função da deformação, juntamente com as curvas de tensão-deformação do ETU com diferentes velocidades de deslocamento das garras (g), ambas para a curva SMART.

Os retângulos assinalados na FIG. 4.51 indicam os pontos mais acentuados do EmM. Na FIG. 4.51a é observado uma brusca queda da resistência relativa. Na FIG. 4.51b é observado uma pequena queda da resistência relativa juntamente com uma pequena queda da tensão próximo a ϵ_{ICR} . Este ponto indica um bom resultado do EmM e a resistência relativa apresenta uma brusca queda na deformação entre 6 e 7 %.

Em testes preliminares, tanto a queda quanto o aumento da resistência relativa foram observados em aproximadamente 50 % da extensão do patamar de tensão, sendo este,

formado pela deformação da martensita orientada segundo TAN *et al* (2004). Desta forma, pode-se correlacionar a mudança brusca da resistência relativa com um dado percentual de demaclagem no descarregamento, sendo que, com o aumento da velocidade deste, há uma significativa influência na acomodação da demaclagem, o que pode deslocar as inversões de resistência relativa para diferentes pontos de deformação, com observado na FIG. 4.51c.

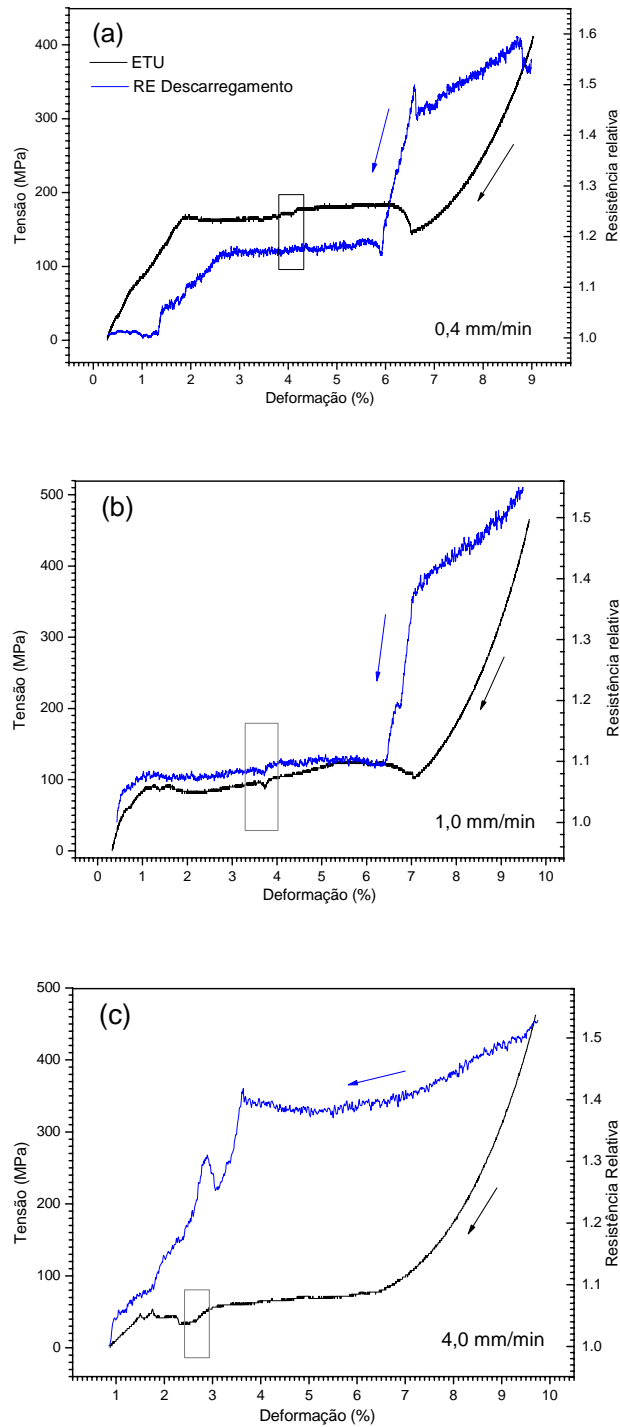


FIG. 4.51 EmM acompanhado de RE com diferentes \dot{g} no ETU para a liga S d2p31 CR.

4.2 LIGA N (51 %at Ni)

A liga N com 51 %at Ni tem a forma de arame com 2,11 mm de diâmetro. Inicialmente foram realizadas as caracterizações das temperaturas de transformação de fases por DSC, seguido por ensaio de tração uniaxial e análise química dos teores de carbono e oxigênio. Na seção 4.2.1 são apresentados os resultados de DSC e dilatométrica para as amostras desta liga que foram tratadas termicamente. Por fim, a seção 4.2.2 faz referência aos resultados envolvendo os estudos de micromemória de forma.

- Análise de DSC

A primeira análise realizada nesta liga “Como Recebida” (CR) foi a técnica de DSC, para identificar as temperaturas de transformação das fases e as energias entálpicas envolvidas para cada transformação. A TAB. 4.5 resume estes resultados, os quais foram extraídos da FIG. 4.52 que, assim como a liga S (50,8 %at Ni) como recebida, não apresenta as temperaturas de transformação para o pico R-B19', mas é visível para a transformação B19'→R.

TAB. 4.5 Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para a liga N d2p11 CR.

Arrefecimento			Aquecimento		
B2 → R	R → B19'		B19' → R	R → B2	
R _i (°C)	+20	B19' _i (°C)	-	R _s (°C)	-19
R _f (°C)	-12	B19' _f (°C)	-	R _f (°C)	-1
ΔH (J/g)	2,02	ΔH (J/g)	-	ΔH (J/g)	0,79
				ΔH (J/g)	2,04

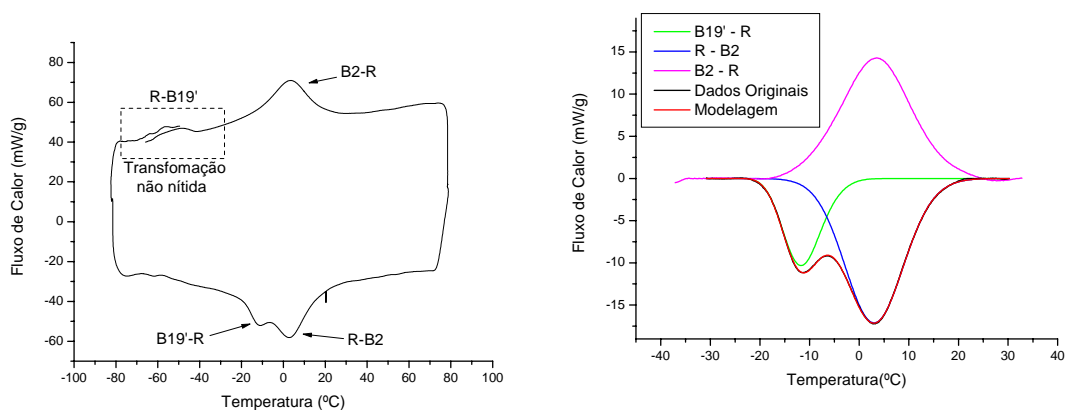


FIG. 4.52 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 CR.

Para o ciclo térmico utilizado (-80 a 80 °C com taxa de 7,5 °C/min), não foi possível identificar claramente as temperaturas de transformação da fase B19' para o arrefecimento. Porém, observa-se que a transformação ocorre durante o aquecimento com um pico claro entre -25 e 0 °C.

- Ensaio de tração uniaxial

O ensaio de tração foi a segunda análise feita para esta liga. Com um deslocamento de garras de 1 mm/min, podem ser observadas as transformações de fase induzidas por tensão como mostra a FIG. 4.53.

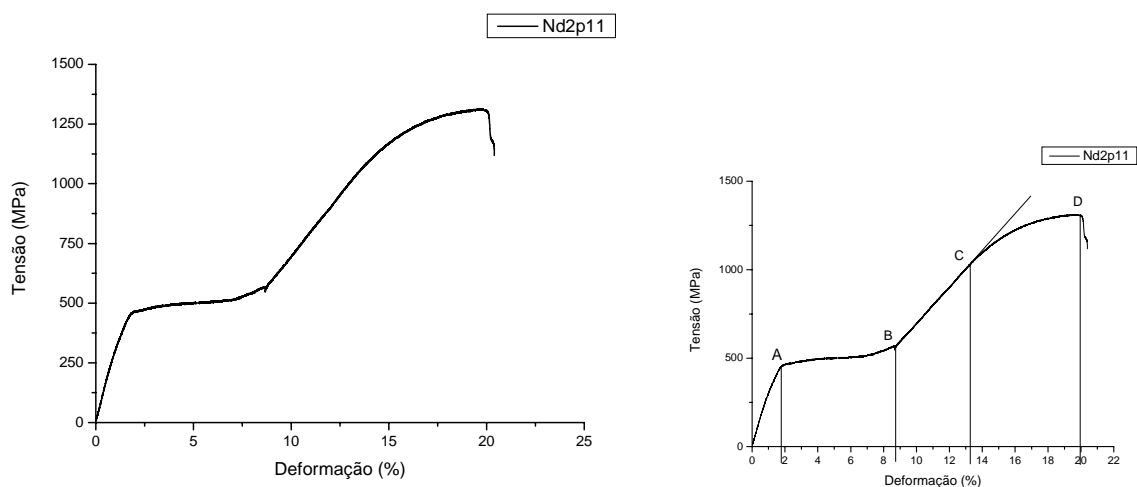


FIG. 4.53 ETU da liga Nd2p11.

Na FIG. 4.53, o patamar de tensão apresenta uma deformação entre 2 e 9 %, o que aparenta ser bem razoável para uma liga de Ni-Ti com 51 %at Ni. Após o patamar há um seguimento retilíneo até os 12 % de deformação.

- Análise dos teores de carbono e oxigênio

Os resultados a seguir, referem-se à análise química para o levantamento dos teores de oxigênio e carbono (FIG. 4.54).

Pela FIG. 4.54, pode-se observar que tanto o teor de carbono quanto o teor de oxigênio apresentam valores satisfatórios para os padrões industriais e estão bem abaixo dos valores permitidos pela norma ASTM F2023-00.

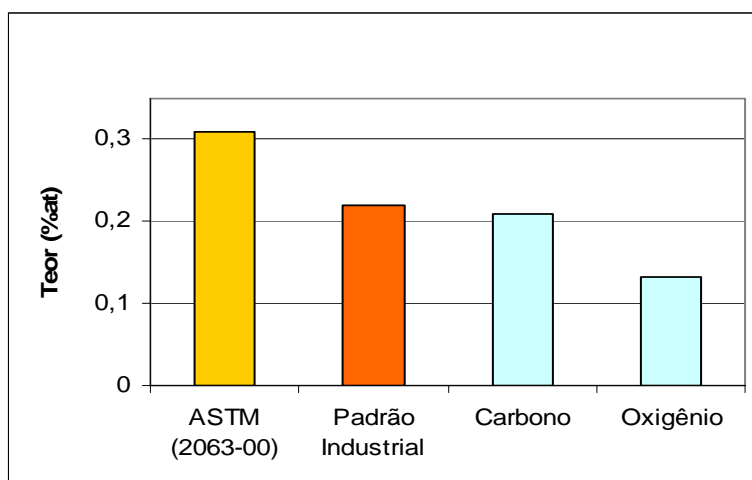


FIG. 4.54 Análise dos teores de carbono e oxigênio para a amostra da liga N e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00 e com os padrões industriais.

4.2.1 Tratamento térmico da liga N d2p11

4.2.1.1 Análise de DSC

O tratamento térmico (TT) de 30 minutos em temperaturas de 350 a 600 °C, intervalos de 50 °C para cada amostra, apresentou mudanças significativas nas temperaturas de transformação como pode ser visto nos resultados de DSC apresentados nas FIGs. 4.55 a 4.60. Os ensaios foram realizados com ciclos térmicos entre -80 e 80 °C e taxas de aquecimento/arrefecimento de 7,5 °C/min. As temperaturas de transformação de fase e as energias entálpicas são apresentadas na TAB. 4.6.

TAB. 4.6 Temperaturas de transformação de fases a 1 e 99% para liga N d2p11 tratada de 350 a 600 °C por 30 min com têmpera em água.

N d2p11 TT	Arrefecimento						Aquecimento					
	B2 → R			R → B19'			B19' → R			R → B2		
	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B19' _i (°C)	B19' _f (°C)	ΔH (J/g)	R _i (°C)	R _f (°C)	ΔH (J/g)	B2 _i (°C)	B2 _f (°C)	ΔH (J/g)
350	+42	+12	2,6	-	-	-	-2	+13	0,9	+10	+41	2,7
400	+45	+27	3,3	-	-	-	+9	+40	2,7	+30	+48	3,6
450	+38	+22	3,7	-	-	-	+3	+38	6,5	+26	+39	3,0
500	+25	+9	3,6	-33	-68	5,3	+6	+26	5,0	+18	+28	1,6
550	+13	-9	2,8	-25	-56	6,6	-	-	-	-5	+14	10,4
600	-	-	-	-11	-44	10,5	-	-	-	-17	+14	12,5

O TT a 350 °C modificou todas as temperaturas inicialmente avaliadas na amostra CR. No arrefecimento a diferença chega a 24 °C para R_f, elevando a temperatura de transformação

de -12 para 12 °C, para o aquecimento esta diferença está em torno de +14 °C. A energia entálpica de transformação de fase tem uma diferença pequena para o arrefecimento e para o aquecimento. A transformação martensítica (B19') durante o arrefecimento não é nítida, porém o primeiro pico de transformação no aquecimento é a evidência de que a transformação ocorre e que há transformação martensítica em escala muito reduzida, o que sugere uma amostra submetida à conformação mecânica.

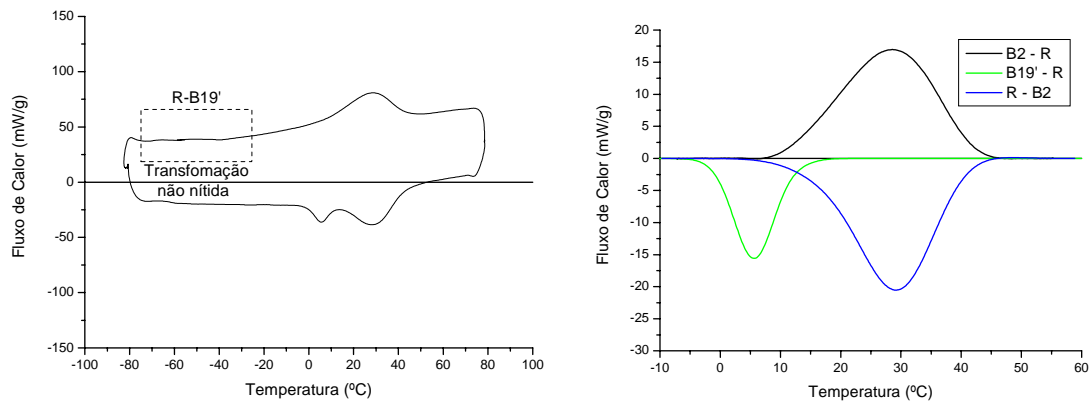


FIG. 4.55 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 350 °C por 30 min com têmpera em água.

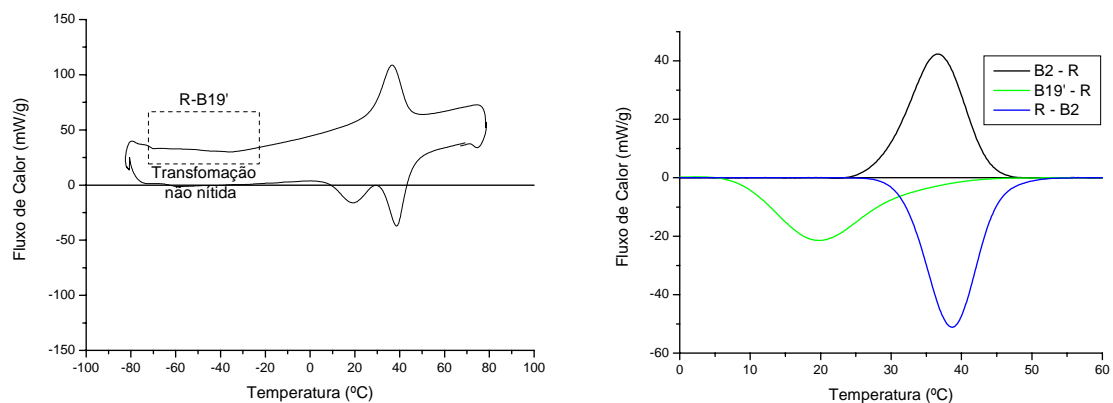


FIG. 4.56 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 400 °C por 30 min com têmpera em água.

Para o TT a 400 e 450 °C, FIGs. 4.56 e 4.57 respectivamente, há um progressivo aumento na temperatura de transformação das fase envolvidas e também um aumento da energia entálpica na transformação B19'→R. Esta observação é referente ao aumento da formação da fase B19' durante o arrefecimento e devido ao aumento da sua temperatura de transformação,

porém a mesma não está nítida na faixa de temperatura entre -80 e 80 °C. Na FIG. 4.57, nota-se o início da formação de um pico na temperatura em torno de -40 °C no arrefecimento.

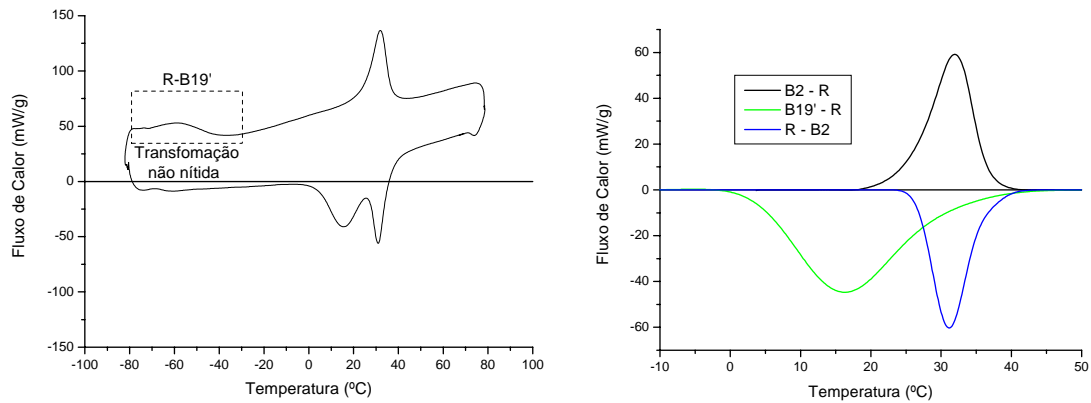


FIG. 4.57 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 450 °C por 30 min com têmpera em água.

Observando a FIG. 4.58 pode-se notar a formação da fase B19' no arrefecimento e suas temperaturas de transformação. A energia entálpica é muito próxima para este caso e é um pouco menor para o arrefecimento.

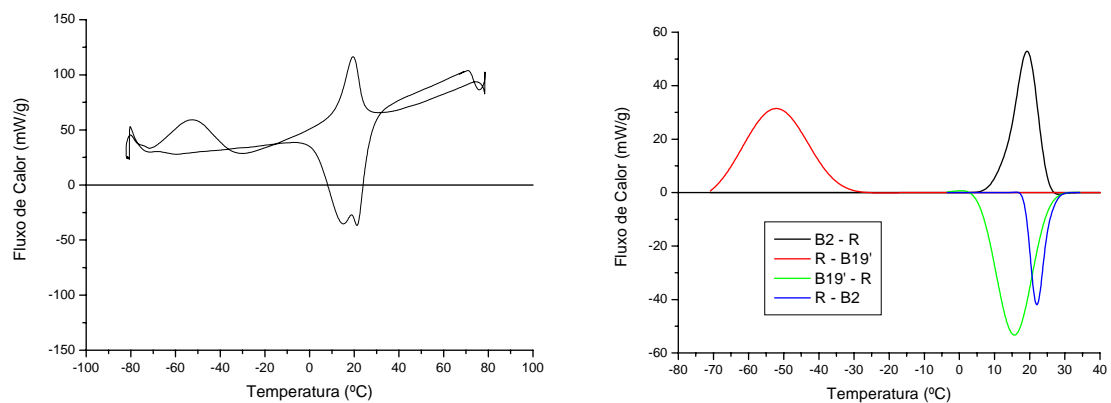


FIG. 4.58 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 500 °C por 30 min com têmpera em água.

Os resultados referentes ao TT a 550 °C estão na FIG. 4.59. Neste caso é nítida a transformação R→B19', porém já não se observam dois picos durante o aquecimento e a julgar pelo progressivo aumento das temperaturas de transformação os picos aparentam estar sobrepostos com um aumento significativo na energia de transformação de 1,6 para 10,4 J/g.

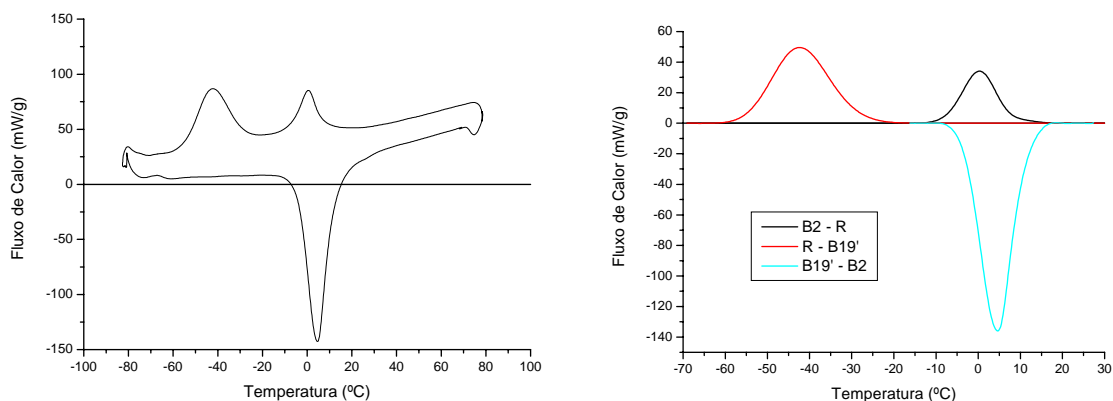


FIG. 4.59 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 550 °C por 30 min com têmpera em água.

A 600 °C somente um pico é observado para o aquecimento e para o arrefecimento, como indicado na FIG. 4.60. Neste caso a transformação é dita ser por uma etapa, enquanto que para as amostras anteriores, que envolvem a transformação da fase-R, se diz transformação por duas etapas.

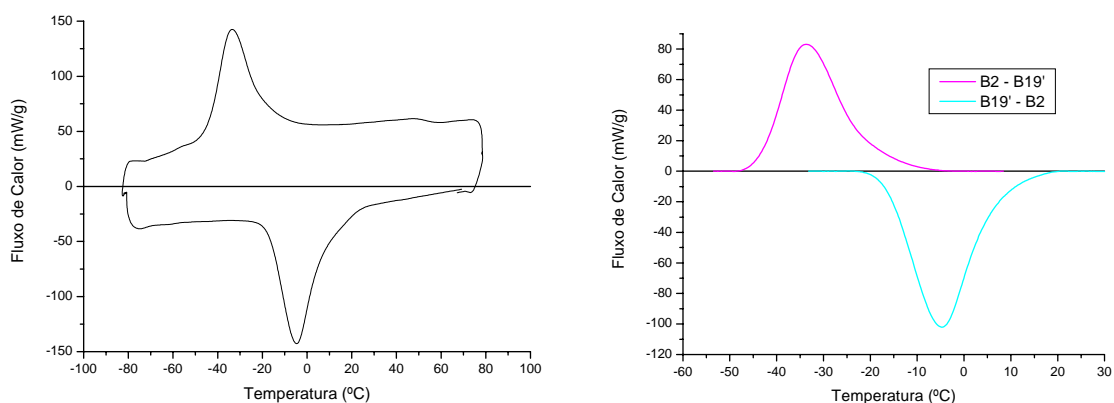


FIG. 4.60 Ciclo de DSC e deconvolução normalizada dos picos de transformação de fases para a liga N d2p11 tratada a 600 °C por 30 min com têmpera em água.

Na transformação por uma etapa, a fase B2 passa para a fase B19' no arrefecimento e, para o aquecimento, a transformação é reversa passando de B19' para B2. Esta transformação, segundo SABURI (1998), deve-se ao alívio de tensões de encruamento e formação de precipitados ricos em Ni que propiciam a redução de energia de transformação entre as fases B2 e B19' sem a necessidade de uma fase intermediária R.

4.2.1.2 Análise de Dilatometria

No intuito de melhorar a análise de dilatométrica (DT), a correspondente análise de DSC foi adicionada aos gráficos das FIG.s 4.61, 4.62 e 4.63. Tomando uma amostra N d2p11 tratada a 500 °C, a FIG. 4.61 apresenta o ciclo térmico de -110 a 80 °C para DT e compara com o ciclo térmico de -80 a 80 °C para DSC.

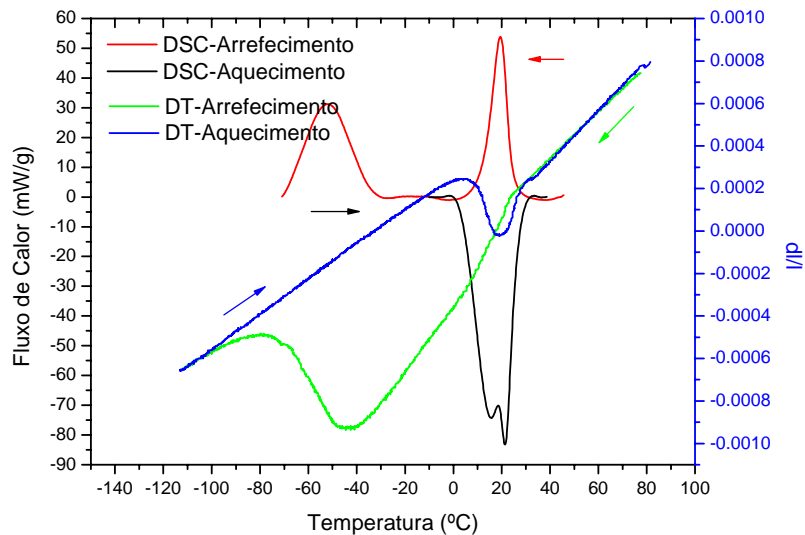


FIG. 4.61 Análise de DT e DSC para a liga N d2p11 tratada a 500 °C.

As FIG.s 4.62 e 4.63 são detalhamentos dos ciclos térmicos da FIG. 4.61 para o arrefecimento e o aquecimento respectivamente.

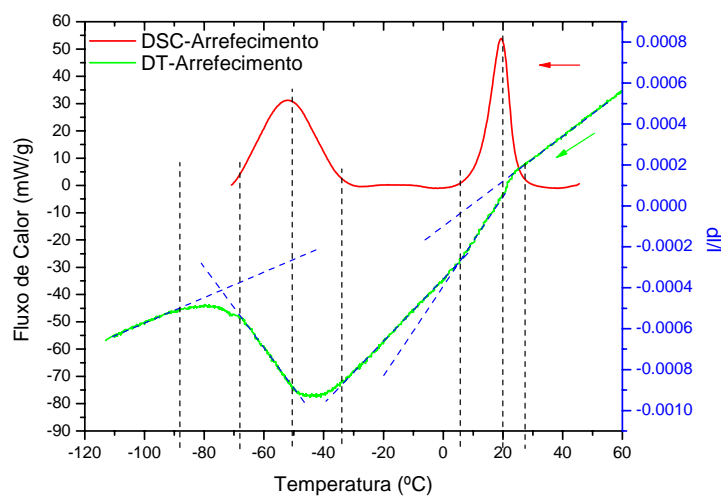


FIG. 4.62 Detalhes da análise de DT e DSC durante o arrefecimento para a liga N d2p11 tratada a 500 °C.

As sobreposições das duas análises (DSC e DT) apresentam resultados a serem enfatizados. De acordo com a análise de DSC as fases transformam-se em temperaturas diferentes e sem picos sobrepostos no arrefecimento. Com a análise de DT pode-se obter separadamente o coeficiente de contração térmica em arrefecimento para as três fases apresentadas: B2 = $11,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (entre 40 e 50 $^\circ\text{C}$); Fase R = $15,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (entre -20 e -10 $^\circ\text{C}$); B19' = $6,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (entre -100 e -90 $^\circ\text{C}$).

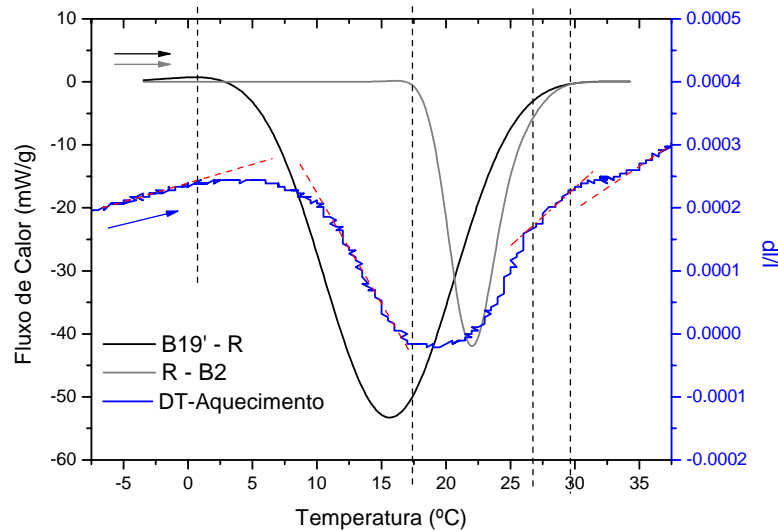


FIG. 4.63 Detalhes da análise de DT e DSC durante o aquecimento para a liga N d2p11 tratada a 500 $^\circ\text{C}$.

Uma outra observação a ser notada na FIG. 4.62 é a significativa dilatação durante a transformação R \rightarrow B19'.

Para o aquecimento, nota-se na FIG. 4.63, que a sobreposição dos picos de transformação B19' \rightarrow R e R \rightarrow B2 não permite a mesma análise feita na FIG. 4.62, porém com as fases B19' e B2 bem definidas, os coeficientes de expansão térmica estão próximos aos resultados calculados para o arrefecimento: B19' = $6,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (entre -10 e -5 $^\circ\text{C}$); B2 = $12,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (entre 35 e 40 $^\circ\text{C}$). O trecho retilíneo que apresenta-se em torno de 28 $^\circ\text{C}$ na análise DT pode ser supostamente uma transformação R \rightarrow B2 residual sem sobreposição com o pico da transformação B19' \rightarrow R, mas deve-se ter cautela nesta análise devido ao diferente coeficiente de expansão térmica encontrado para este: $18,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

4.2.2 Liga N (51,0 %at Ni) - Efeito de Micromemória

4.2.2.1 EmM estimulado por temperatura

A FIG. 4.64 apresenta as primeiras análises de DSC com ciclos incompletos de aquecimento para a liga N d2p11 CR.

A temperatura de interrupção do ciclo no aquecimento (T_{ICA}) é de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ para esta amostra, e o objetivo foi de assinalar uma temperatura que estivesse entre os picos M-R e R-B2. Para este ensaio foi utilizado uma taxa de aquecimento e arrefecimento (T') de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

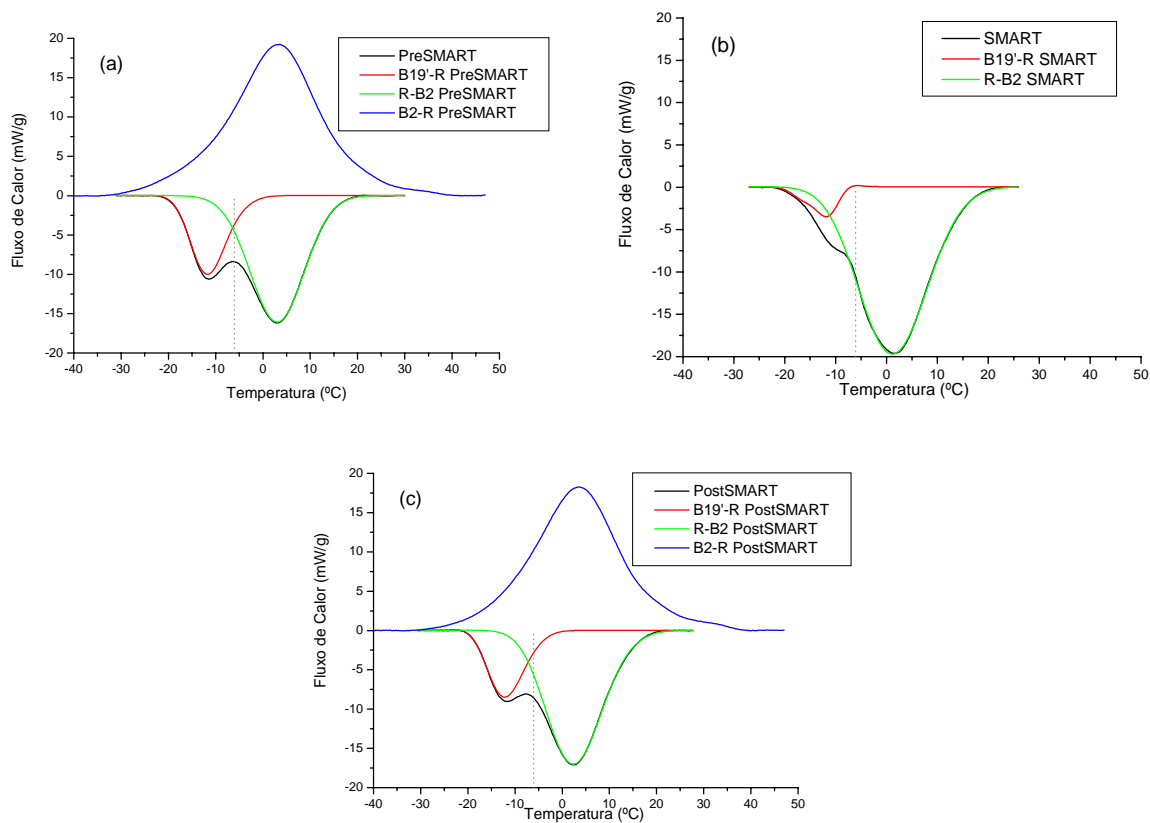


FIG. 4.64 DSC da amostra N d2p11 CR com $T_{ICA} = -6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As FIGs 4.64a e 4.42c apresentam um boa recuperação de forma da amostra em se tratando de PreSMART e PostSMART. Os picos B19'-R e R-B2 apresentam praticamente os mesmos valores dos fluxos de calor na comparação das duas figuras, e os picos mostram-se menos sobrepostos do que as amostras da liga S.

Na FIG. 4.64b o pico B19'-R apresenta-se bastante reduzido na curva de SMART e pode-se notar um aumento na área do pico R-B2 SMART.

- Avaliação do EmM em fases diferentes

As T_{ICA} escolhidas para a amostra N d2p11 CR mostram na FIG. 4.65 um efeito de deslocamento do pico $B19' \rightarrow R$ e uma mesma medida do fluxo de calor do pico $R-B2$ SMART.

Para a amostra N d2p11 tratada a 550°C por 30 minutos seguido de têmpera em água (FIG. 4.66), o EmM apresentou-se de forma mais esperada, com uma sinalização de interrupção do aquecimento, leve deslocamento da curva de transformação $B19' \rightarrow R$ SMART e aumento do pico de fluxo de calor endotérmico.

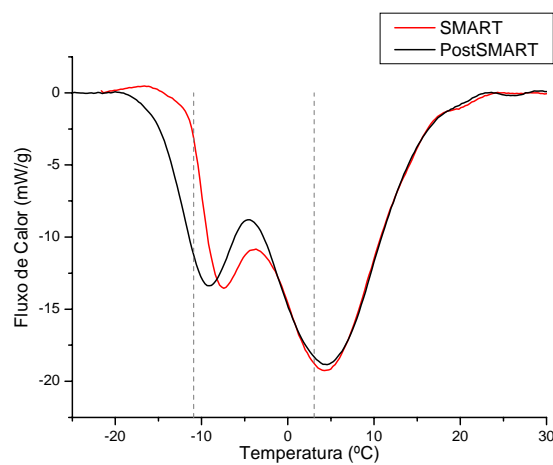


FIG. 4.65 DSC da amostra N d2p11 CR com T_{ICA} em -11 e 3°C , e $T' = 5^\circ\text{C}/\text{min}$.

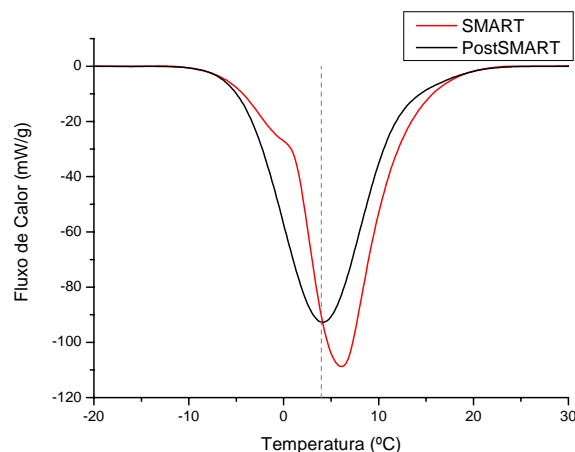


FIG. 4.66 DSC da amostra N d2p11 tratada a 550°C por 30 minutos com têmpera em água. $T' = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $T_{ICA} = 0^\circ\text{C}$.

- Influência da taxa de aquecimento no EmM

Os ensaios de DSC desta seção foram realizados com diferentes taxas de aquecimento (5,0; 7,5 e 10,0 °C/min) a uma mesma T_{ICA} . As FIGs. 4.67, 4.68 e 4.69 apresentam os resultados das diferentes taxas para uma T_{ICA} igual a -10 °C.

Na liga N d2p11 CR as taxas de aquecimento menores apresentam uma queda de energia entálpica maior na T_{ICA} . Também se pode observar o deslocamento dos picos de transformação de fase, bem como as mudanças nas temperaturas finais de transformação de forma semelhante à liga S.

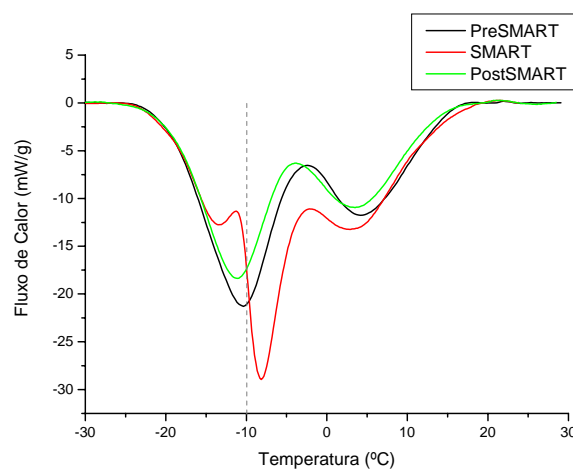


FIG. 4.67 DSC da liga N d2p11 CR: $T' = 5,0$ °C/min e $T_{ICA} = -10$ °C.

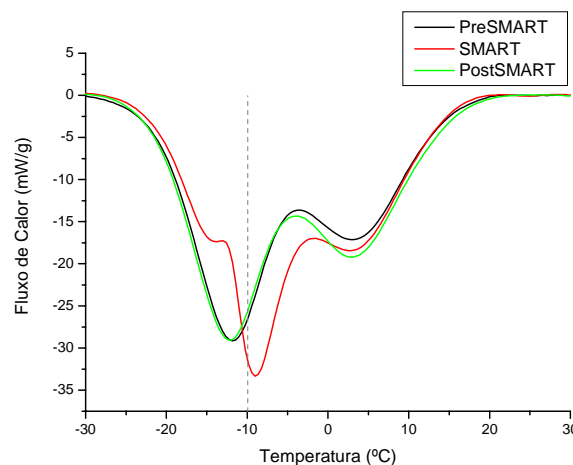


FIG. 4.68 DSC da liga N d2p11 CR: $T' = 7,5$ °C/min e $T_{ICA} = -10$ °C.

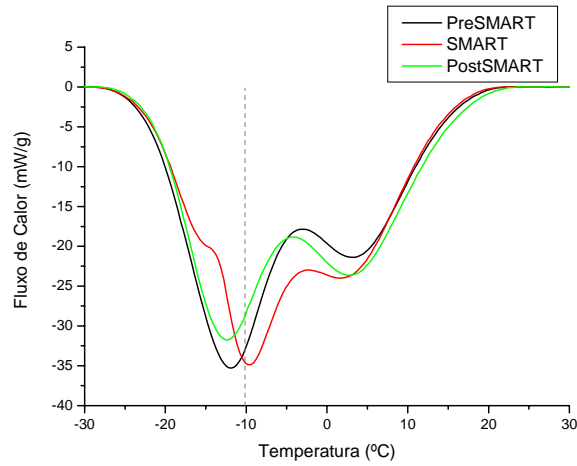


FIG. 4.69 DSC da liga N d2p11 CR, $T' = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $T_{\text{ICA}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2.2 EmM estimulado por tensão

A FIG. 4.70 apresenta ensaios de tração unidirecional (ETU) com subciclos em diferentes pontos de descarregamento relacionados ao patamar de deformação superior, e para uma mesma deformação de interrupção do ciclo de recuperação (ϵ_{ICR}). O objetivo é avaliar em qual das situações o EmM apresenta menores ou maiores quedas de tensão no SMART.

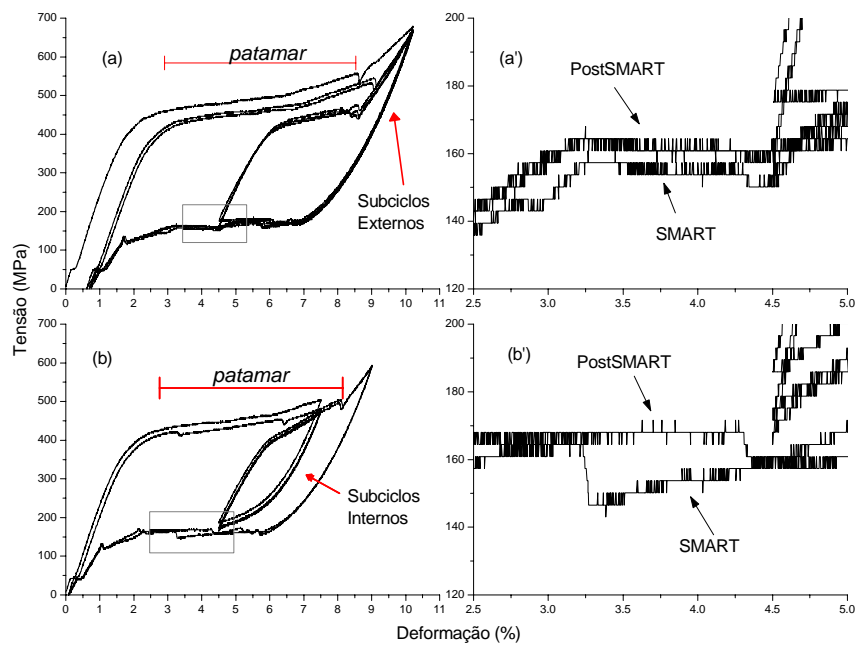


FIG. 4.70 Amostra N d2p11 CR com 3 ciclos internos e externos ao patamar de deformação.

As regiões assinaladas com os retângulos na FIGs. 4.70a e 4.70b têm suas ampliações mostradas nas FIGs 4.70a' e 4.70b' respectivamente. Em ambos ensaios a recuperação da forma, com deformação próxima a 0 %, foi semelhante. A maior diferença está apresentada na queda de tensão da linha SMART ao comparar o ETU com subciclos internos e externos.

Na FIG. 4.71 é mostrado o EmM para ciclos internos e externos com diferentes velocidades de deslocamento das garras (g) no ETU. Para g acima de 1mm/min o EmM não é bem pronunciado, enquanto que para g com 1 mm/min os subciclos internos apresentam um SMART com uma queda de tensão no ponto de reversão do subciclo, e para os subciclos externos as linhas de SMART e PostSMART seguem paralelas até 1 % de deformação.

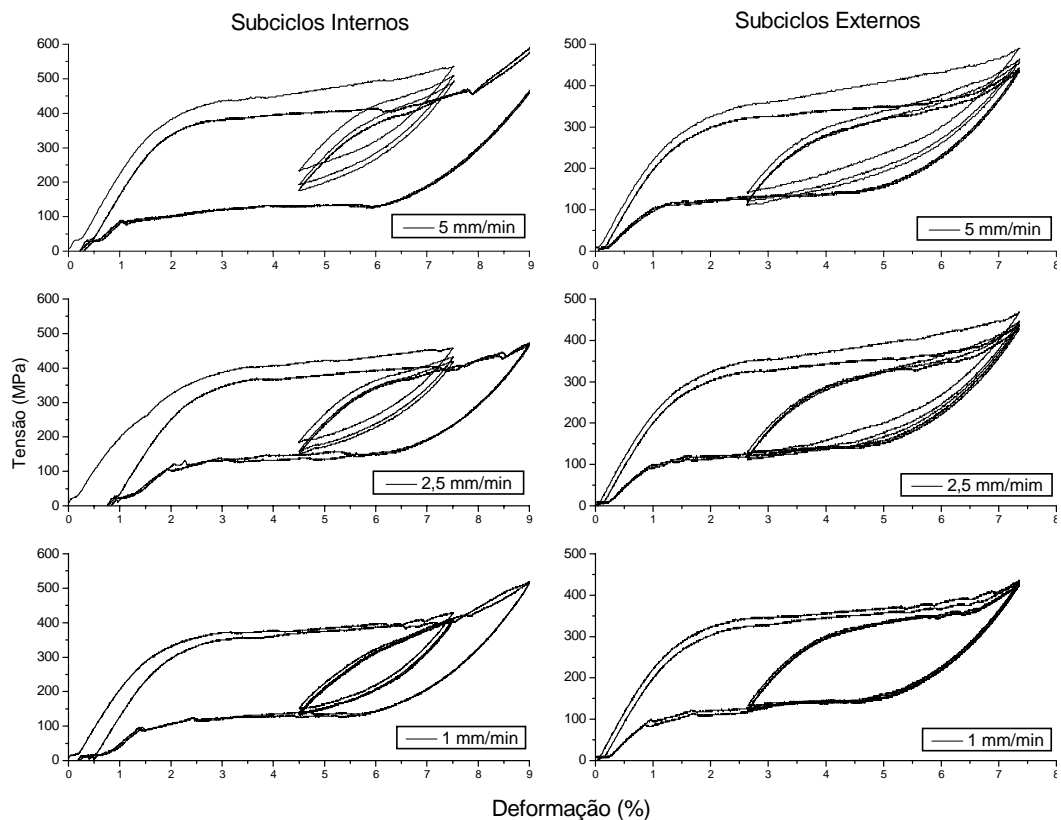


FIG. 4.71 Comparação entre ciclos internos e externos em diferentes g .

- EmM acompanhado de RE

Para a liga N d2p11 CR, diversas medidas de resistência elétrica (RE) foram realizadas juntamente com o ETU. Em particular foram realizadas medidas que acompanham o EmM com três subciclos em ϵ_{ICR} igual a 4 %, da mesma forma que na liga S. O objetivo era induzir

um SMART acentuado no *patamar* de recuperação e avaliar o comportamento da resistência elétrica no EmM. A FIG. 4.72 apresenta as curvas de resistência relativa em função da deformação, juntamente com as curvas de tensão-deformação do ETU com diferentes \dot{g} , ambas para a curva SMART.

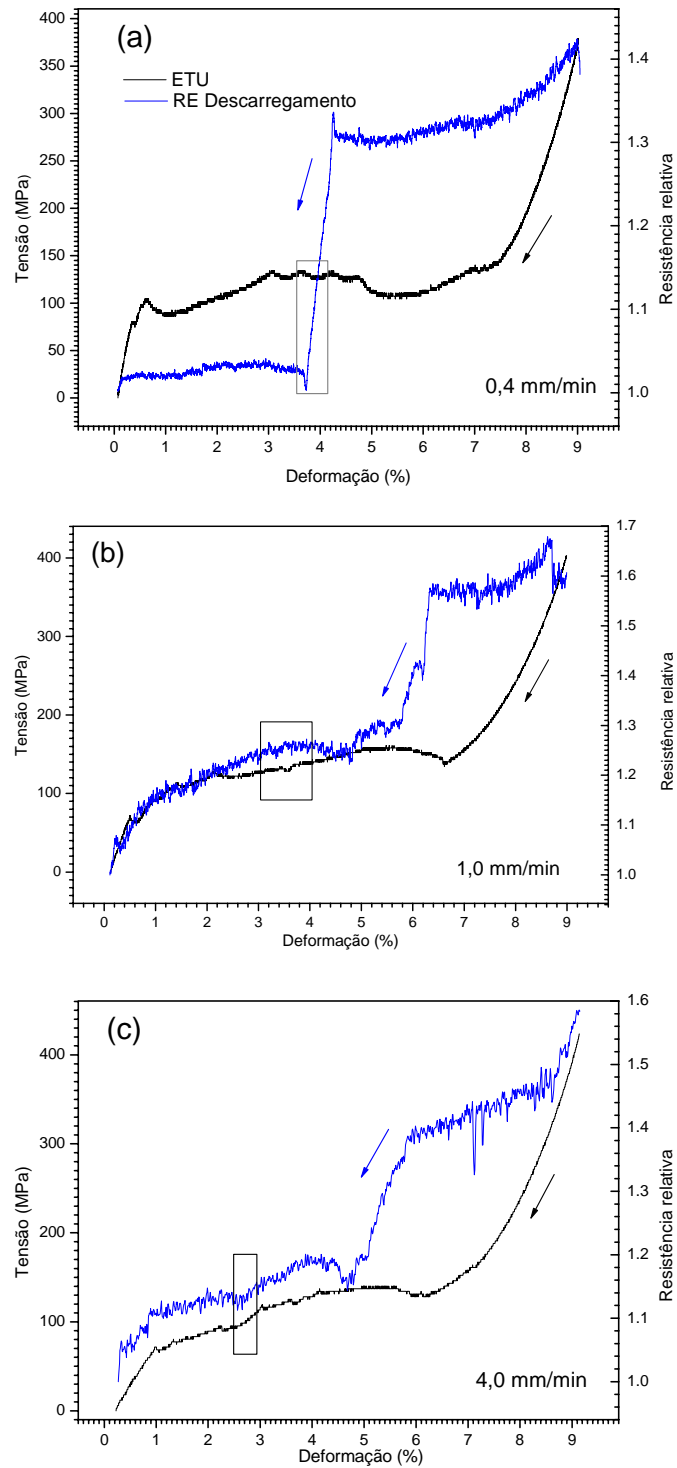


FIG. 4.72 EmM acompanhado de RE com diferentes \dot{g} no ETU.

Os retângulos assinalados na FIG. 4.72 indicam os pontos mais acentuados ou esperados para a ocorrência do EmM. Pode-se observar que, ou o EmM não foi bem assinalado nos pontos de reversão devido à pressão aplicada pelas pontas de prova do medidor de RE, ou a leitura da resistência relativa não apresentava registro de sinais devido ao deslizamento relativo entre a amostra e as pontas de prova.

4.3 RESUMO DOS RESULTADOS

Esta seção apresenta um breve resumo dos resultados obtidos e tem por finalidade descrever, resumidamente, os tratamentos e as técnicas de caracterização para as diversas amostras estudadas. Isso se faz necessário devido ao significativo número de amostras avaliadas e codificadas, conforme apresentado no Capítulo 3, TAB. 3.1, onde são descritos o tratamento térmico ou termomecânico aplicado e as condições dos mesmos.

O capítulo 4 foi dividido em duas seções principais para a liga S com 50,8 %at Ni e para a liga N com 51,0 %at Ni, respectivamente. Para as primeiras análises no estado “Como Recebido” (CR), a análise de DSC caracterizou as temperaturas de transformação de fase, o ensaio de tração uniaxial, o comportamento superelástico e a análise química, os teores de oxigênio e carbono, para as amostras em formato de fio.

Os resultados mostram temperaturas de transformação bem próximas entre as ligas e somente a energia entálpica para a transformação $B19' \rightarrow R$ apresenta uma diferença significativa entre as amostras, sendo que a liga N (N d2p11 CR) apresentou energia de transformação seis vezes menor do que a liga S (S d2p11 CR).

Os ensaios de tração apresentaram resultados semelhantes para as duas ligas, tanto para o aspecto da curva, que caracteriza o comportamento superelástico de ambas, quanto para os valores de tensão e deformação em cada etapa do ensaio.

Também para a análise química, os teores de oxigênio e carbono para os arames das ligas S e N são similares, estando próximos ao limite de solubilidade do carbono e acima do limite de solubilidade do oxigênio.

De forma geral, não há diferenças significativas nas temperaturas de transformação das fases, comportamento mecânico em tração e teores de carbono e oxigênio entre os arames da liga S e N, no estado CR.

Os arames das ligas S e N foram submetidos a um mesmo tratamento térmico, em diversas temperaturas, por 30 minutos, seguido de têmpera em água e, posteriormente, foram avaliados pela técnica de DSC.

Os resultados apresentam uma expressiva mudança nas temperaturas de transformação de fase nos diversos tratamentos térmico e um mesmo comportamento, para estas mudanças de temperatura, entre as ligas S e N. Porém, para a temperatura de tratamento térmico a 500 °C, a amostra de liga N (N d2p11-TT500°C) apresenta os picos das transformações B19'→R e R→B2 de forma mais distinta do que em relação à amostra da liga S (S d2p31-TT500°C).

À partir dos resultados da análise de DSC, que apresentaram picos sobrepostos ou parcilmente sobrepostos, algumas amostras foram selecionadas para a técnica de dilatométrica, na qual os resultados para a liga S tratada a 550 e 600 °C (S d2p31-TT550°C e Sd2p31-TT600°C, respectivamente) podem ser comparados aos resultados da liga N tratada a 500 °C (N d2p11-TT500°C), para um melhor entendimento da transformação de fase em uma ou duas etapas, no aquecimento.

Uma outra investigação foi o efeito de micromemória de forma com diferentes taxas de aquecimento e deformação, os quais revelaram particularidades para o uso desta propriedade, tais como: a ciclagem mecânica dentro do patamar de indução de formação da martensita, e o uso de taxas pequenas para a observação deste efeito nas duas ligas.

A liga S, em formato de chapa com espessura de 1,0 mm (S e1p00 CR), permitiu um tratamento termomecânico que alternou laminação à frio e redução de 10 % (Lf) com tratamento térmico à 500 °C por 30 minutos, seguido de têmpera em água (Aq). As amostras foram laminadas na direção transversal (DTL) e longitudinal (DLL), apresentando resultados que envolvem encruamento (amostras S e1p00 Lf DTL e S e1p00 AqLf DLL), alívio de tensões (S e1p00 AqLf DTL) e formação de precipitados (S e1p00 Aq DTL). Estes resultados foram caracterizados por DSC, tração, raios X e ultramicrodureza.

De forma geral, a comparação direta entre as ligas S e N estão correlacionadas com as amostras em formato de fio, mas com a possibilidade de trabalhar com a liga S no formato de chapa, os resultados referentes a este formato apresentaram vários comportamentos e características específicas que se aplicam à discussão das ligas S e N em geral.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados neste capítulo foram dispostos por tipo de material. A presente discussão objetiva a análise do comportamento térmico, termomecânico e mecânico, relacionada às ligas Ni-Ti com diferentes teores de Ni. Uma análise mais generalizada é também feita com o fim de comparar as diferentes amostras, seguida da análise baseada no processamento e a correlação com a bibliografia.

5.1 AMOSTRAS CR

Para as amostras da liga S no estado Como Recebido (CR), o ensaio de DSC apresentou diferentes picos de transformação $B19' \rightarrow R$, como mostra a FIG. 5.1, a qual é uma replotagem dos picos nítidos encontrados nas FIGs. 4.1, 4.2 e 4.3.

A análise de DSC não detectou os picos da transformação $R \rightarrow B19'$ durante o arrefecimento, mas a evidência de que a transformação ocorreu está no aquecimento, onde são apresentados os picos da transformação $B19' \rightarrow R$. Esta dificuldade de detecção do pico da transformação $R \rightarrow B19'$ evidencia uma estrutura encruada, a qual é o resultado de um trabalho de deformação.

A amostra da liga N, também replotada na FIG. 5.1, apresenta uma análise similar à da liga S. Ao se compararem os valores das TABs. 4.1 e 4.5, observa-se que as temperaturas de transformação $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ são as mesmas dentro da margem de erro de ± 1 °C. As ligas S e N no estado CR são similares, mas após os tratamentos térmicos, as diferenças nas temperaturas de transformação são observadas.

Outro aspecto de observação geral para todas as amostras CR é a pequena histerese que envolve a transformação da fase-R tanto no aquecimento quanto no arrefecimento. Estes resultados estão de acordo com OTSUKA & WAYMAN (1998) e STACHOWIAK & MCCORMICK (1988), e a técnica de separação das curvas de DSC sobrepostas se apresenta eficiente para este tipo de análise.

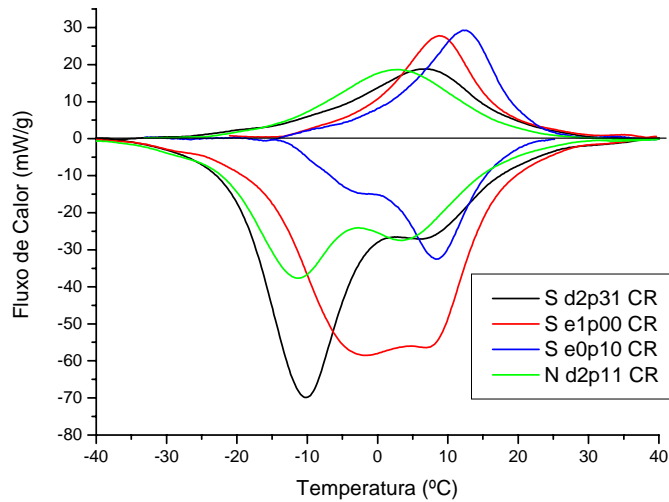


FIG. 5.1 Replotagem das análises de DSC para os picos nítidos das ligas S e N.

Para os ETUs da liga S (FIG. 4.4) ficou bastante evidente a influência da anisotropia na deformação recuperável. O arame atinge uma tensão de início da transformação martensítica induzida sob tensão maior que a chapa, mas a deformação recuperável é menor. Já as chapas comportam-se de maneira diferente para os ensaios na direção transversal e longitudinal de laminação, o que evidencia os efeitos de anisotropia ligada à textura, conforme citado por SABURI (1998) e FRICK *et al* (2004).

A FIG. 5.2 apresenta os ETUs das amostras Sd2p31 e Nd2p11, onde se notam limites de escoamento diferentes para início da martensita induzida.

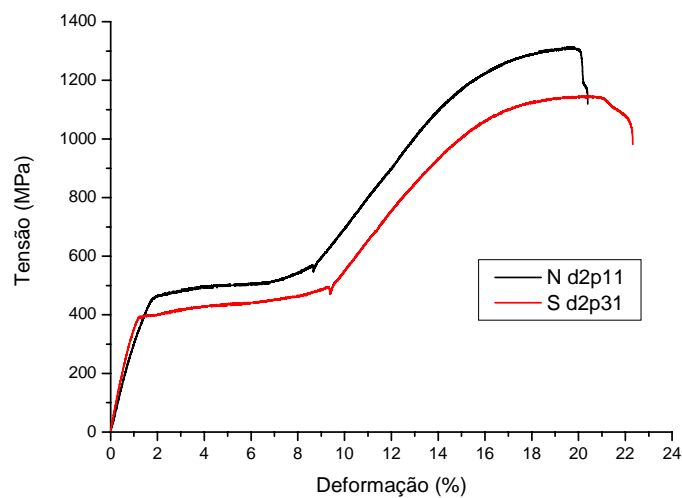


FIG. 5.2 ETU das amostras em forma de arames com diferentes composições.

Quando as amostras em forma de arames são comparadas, as tensões da amostra N d2p11 são ligeiramente maiores por dois supostos motivos de acordo com as observações de SABURI (1998) e OTSUKA & REN (2005): aumento da densidade de discordâncias devido ao maior trabalho de redução do diâmetro e dispersão de precipitados de Ti_3Ni_4 na matriz, já que esta amostra apresenta um teor maior de Ni.

A FIG. 5.3 é um resumo das FIGs. 4.51 e 4.54 e faz referência aos teores de carbono e oxigênio das amostras da liga S e N no estado CR.

Ao comparar os teores de oxigênio com a solubilidade máxima para as ligas de Ni-Ti (0,045 %at) (SABURI – 1998), é suposta a presença de Ti_4Ni_2O em todas as amostras, sendo que para a amostra S e0p10 CR, os teores de oxigênio apresentam-se no limite de solubilidade para a norma ASTM 2023-00 (2000).

A análise do teor de carbono apresenta-se acima do limite de solubilidade para todas as amostras. Estes teores de carbono indicam que há uma provável formação de TiC , com os teores próximos ao valor de 0,2 %at C, onde há um aumento da tensão de ruptura segundo SABURI (1998).

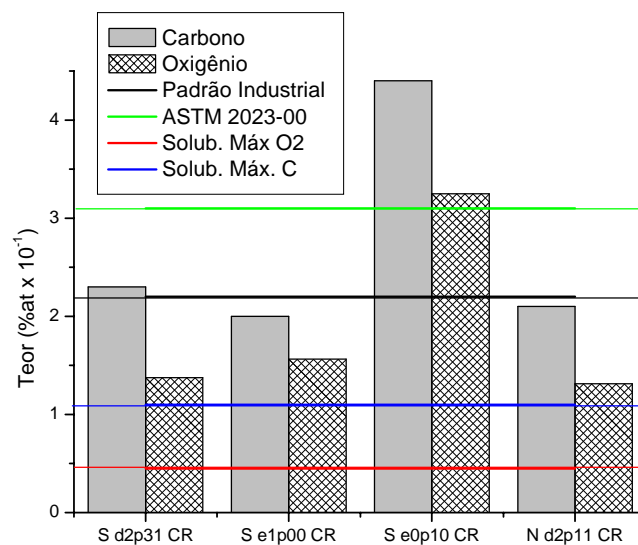


FIG. 5.3 Análise dos teores de carbono e oxigênio para as amostras da liga S e N, e comparação com os teores da norma ASTM 2023-00, com os padrões industriais e solubilidade máxima de oxigênio e carbono nas ligas Ni-Ti.

À partir dos resultados da FIG. 5.3, entende-se que a porosidade encontrada nas micrografias das seções 4.1.2.3, 4.1.3.3, anexos A e B não está correlacionada com a presença

de carbonetos de titânio, como era suposto anteriormente. Em CALLISTER (2000), podem-se comparar as micrografias de fratura dúctil com as micrografias das seções citadas. Observa-se que os *dimples* (microcavidades) e as porosidades são praticamente idênticos, deixando mais evidente que este tipo de fratura é uma das características das ligas de Ni-Ti.

Para a análise metalográfica, a grande porosidade encontrada nas superfícies atacadas com Nofac, Nofal e Glinofac, pode estar relacionada com uma reação intensa envolvendo o óxido de Ti_4Ni_2O , impossibilitando a realização da análise de EBSD devido à falta de padrões de Kikuchi.

5.2 TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS S d2p31 E N d2p11

Ao se fazer uma análise a partir das referências de SABURI (1998), ZHANG (1999) e OTSUKA & REN (2005), as ligas S e N apresentam o mesmo comportamento de mudança de temperatura de transformação de fase nos tratamentos térmicos entre 350 e 600 °C por 30 minutos seguidos de têmpera em água. A FIG. 5.4 apresenta os picos de DSC para os referidos tratamentos.

Duas observações são destacadas para ambas as ligas: (i) o aumento de aproximadamente 30 °C nas temperaturas de transformação de todas as fases no TT a 350 °C em relação às amostras CR e (ii) a aproximação dos picos $R \rightarrow B19'$ e $B19' \rightarrow R$ em relação aos picos $B2 \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ respectivamente.

Com base nos estudos de WAYMAN & OTSUKA (1998), SABURI (1998) e OTSUKA & REN (2005), a mudança das temperaturas de transformação de fase são explicadas a seguir: Para o item (i), considera-se em parte que o alívio de tensões provenientes da redução da densidade de discordâncias é o responsável pelo aumento das temperaturas de transformação, permitindo assim, a nucleação da martensita em temperaturas mais altas. Outro fator a ser considerado é o efeito da formação de precipitados de Ti_3Ni_4 . Na prática, empresas que comercializam limas endondônicas fazem tratamentos térmicos de 5 a 10 minutos a 400 °C para alívio de tensões e, com isso, diversificam o produto com poucas alterações nas temperaturas de transformação. Neste aspecto, pode-se considerar que, para o TT de 350 °C por 30 minutos, tanto a temperatura quanto o tempo, são significativamente altos para estudar a mudança das propriedades com o alívio de tensões. Em outras palavras, o estudo da influência da densidade de discordâncias nas temperaturas de nucleação da martensita pode ser feito com tratamentos

térmicos utilizando temperaturas menores que 300 °C, por tempos variados entre 5 e 30 minutos.

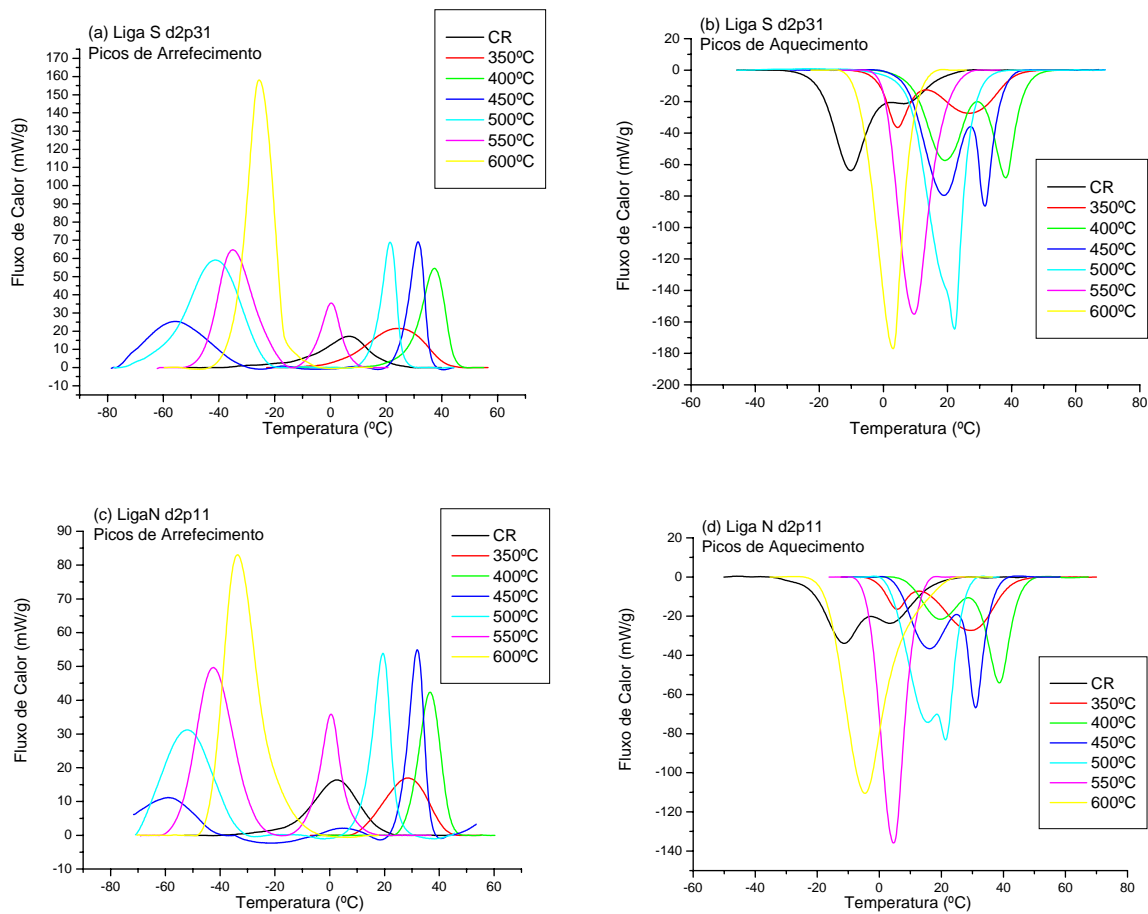


FIG. 5.4 Replotagem dos resultados de DSC nos tratamentos térmicos das amostras S d2p31 e N d2p11.

O deslocamento dos picos citados no item (ii) é o efeito da formação de precipitados de Ti_3Ni_4 na matriz. Na medida em que os precipitados são formados com o aumento da temperatura, o teor de Ni na matriz é reduzido e os picos de transformação tendem a se sobrepor com o pico da fase R. O último estágio se dá no TT de 600 °C, onde os precipitados de Ti_3Ni_4 migram para os contornos de grão e, por conseqüência, a matriz com teores quase equiatômicos e sem o campo de tensões promovido pelos precipitados, promove uma transformação de uma única etapa, tanto no aquecimento quanto no arrefecimento.

Uma observação pode ser feita nos ensaios de dilatométrica e é apresentada na FIG. 5.5, a qual é obtida à partir dos dados das FIGs. 4.25, 4.28 e 4.61. Na amostra S d2p31-TT600, a transformação das fases se dá por uma única etapa, ou seja, tanto para o arrefecimento quanto

para o aquecimento, a transformação é direta de B2 para B19' (pequena contração) e B19' para B2 (pequena dilatação, FIG. 5.5a), respectivamente. Porém, quando a transformação é feita por duas etapas, na qual é incluída a fase-R, a transformação R→B19' é assinalada por uma grande dilatação no arrefecimento, e uma contração no aquecimento.

A amostra N d2p11-TT500 apresenta duas etapas de transformação no arrefecimento e uma etapa no aquecimento, como mostra a FIG. 5.5b. Entretanto, na análise de DT (FIG. 5.5a), esta amostra apresenta uma dilatação inicial, seguida de uma contração e novamente uma dilatação, similar à amostra S d2p31-TT550, que possui duas etapas de transformação no aquecimento realizado pela análise de DSC. Esta observação aponta para um suposto comportamento no qual ocorre a sobreposição dos picos de DSC para as transformações B19'→R e R→B2. Em outros termos, quando há uma transformação por duas etapas no arrefecimento, também haverá uma transformação por duas etapas no aquecimento, mesmo quando a técnica de DSC indicar um único pico.

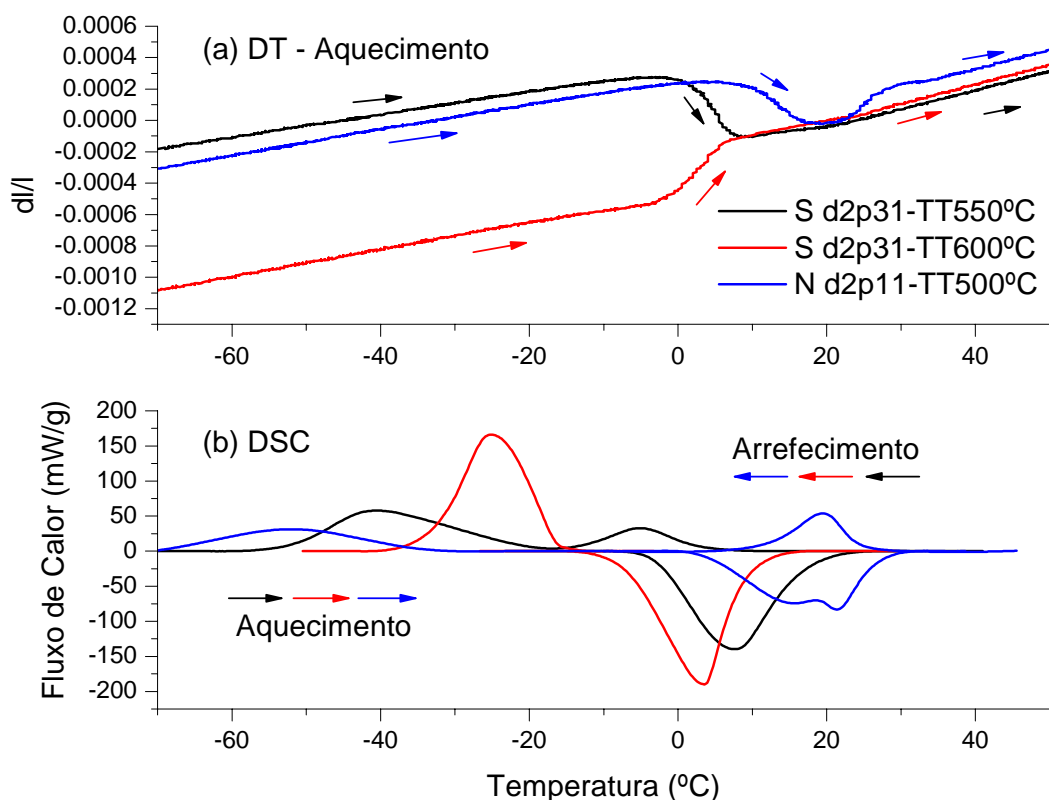


FIG. 5.5 Análise de (a) DT e (b) DSC para amostras com uma ou duas etapas de transformação.

5.3 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO DA LIGA S e1p00

Os tratamentos termomecânicos, na direção transversal de laminação (DTL) e da direção longitudinal de laminação (DLL), apresentaram resultados diferentes mesmo para as amostras que sofreram tratamento térmico sem passar pela laminação a frio. Esta diferença é resultado de algum procedimento inadequado e não identificado na operação do forno de coluna, onde foram tratadas as amostras DTL.

Inicialmente foi cogitado o descarte dos resultados das amostras trabalhadas na DTL, porém algumas observações são válidas e passíveis de discussão, o que será feito a seguir.

5.3.1 Liga S e1p00 na DTL

As amostras DTL podem ser divididas em dois grupos: (i) as que tiveram como último processo o aquecimento ao forno a 500 °C seguido resfriamento rápido em água (Aq – FIG. 4.31a, AqLfAq – FIG. 4.31c e LfAq – FIG. 4.31e), e (ii) as que tiveram a laminação a frio com redução de 10 % de espessura como última etapa (AqLf – FIG. 4.31b e Lf – FIG. 4.31d).

As amostras do grupo (i) apresentam uma transformação martensítica por múltiplas etapas (TMME) e os picos de DSC são perfeitamente identificados conforme a descrição de CARROL (2004) e OTSUKA & REN (2005), onde se observam, no arrefecimento, os picos da transformação B2→R, B2→B19' e R→B19', respectivamente.

A análise de DRX a 20 °C do grupo (i) apresenta as fases B2 e Ti₃Ni₄ para as amostras Aq e LfAq, sendo, para a amostra AqLfAq, as fases R e B19'. É provável a presença da fase Ti₃Ni₄ nas amostras AqLfAq, mas os picos de B19' ficam sobrepostos aos picos de Ti₃Ni₄, dificultando esta análise.

No ensaio de tração uniaxial (ETU), o grupo (i) tem seu limite de escoamento, com respeito ao *patamar* de tensão, significativamente reduzido, o que indica a perda da recuperabilidade para tensões críticas altas, conforme apresentado por OTSUKA & WAYMAN (1998) na FIG. 2.6.

Para o grupo (ii), a análise de DSC não apresenta picos nítidos de transformação. Mas é de fácil observação que os ciclos térmicos auxiliam no alívio de tensões, permitindo o surgimento de picos mais nítidos.

A laminação a frio como última etapa do grupo (ii) condiciona o material a um estado encruado. O comportamento no ETU indica a ausência do escoamento do *patamar* de transformação induzida e um aumento da tensão máxima, apresentando uma superfície de fratura frágil e picos de DRX das fases B2 e B19', induzidos por tensão.

5.3.2 Liga S e1p00 DLL

As amostras DLL também podem ser divididas em dois grupos como as amostras DTL: (i) as que tiveram como último processo o aquecimento ao forno a 500 °C seguido de têmpera e (ii) as que tiveram a laminação a frio com redução de 10 % de espessura como última etapa.

A diferença maior está no grupo (i) que tem por último processamento o tratamento térmico a 500 °C no forno de mufla seguido de têmpera em água (FIGs 4.36a, 4.36c e 4.36e). Estas amostras apresentaram uma distribuição das temperaturas de transformação das fases similares aos tratamentos térmicos a 550 °C, porém com um aumento de 20 °C. Nestas faixas de temperatura os espectros de DRX apresentam a fase R na temperatura ambiente, que também pode ser observada nos ETUs.

As amostras que tiveram a laminação como último processamento (FIGs. 4.36b e 4.36d) apresentaram resultados de um material encruado, com superfícies de fratura frágil e picos de DRX achatados.

Para a liga S e1p00, a amostra CR apresenta picos de DRX somente da fase austenítica. Daí, supõe-se que a textura favorece a obtenção de bons resultados de deformação recuperável, cerca de 18 % (FIG. 4.37). Este percentual é superior aos valores apresentados por ORGÉAS & FAVIER (1998), SABURI (1998) e GALL *et al* (1999), que apontam para valores máximos de 12 % para ligas Ni-Ti texturadas.

A superfície de fratura de todas as amostras (FIGs. do Anexo A e B) apresenta microporos bem distribuídos. Inicialmente foi suposto que estes poros tinham origem na decoesão da interface matriz/precipitado, feitos por precipitados de TiC que se desprendiam das amostras após a ruptura. No entanto, não foram encontrados precipitados ou restos deles que pudessem ser detectados pela análise de EDS.

Os resultados de ultramicrodureza (TAB. 4.4) indicam valores intermediários de dureza Vickers entre a fase martensítica e austenítica para a amostra CR. Neste caso não é descartada a hipótese de que a medição é um misto de austenita com martensita induzida por tensão. Já para a amostra AqLfAq os resultados estão mais próximos dos valores da fase martensítica B19', porém as análises de DSC, DRX e ETU indicam que a fase R é a predominante.

5.4 EFEITO DE MICROMEMÓRIA DE FORMA

Nesta seção será apresentada uma análise do EmM estimulado por temperatura nos ensaios de DSC e por tensão nos ETUs. O foco destas análises objetiva obter melhores condições para promover o EmM, bem como discutir as transformação de fase envolvida.

5.4.1 EmM estimulado por temperatura

As primeiras análises do EmM realizadas nas ligas S indicaram que o ponto mínimo entre os picos $B19' \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$, que estão parcialmente sobrepostos, não é a região ideal para o SMART (FIG. 4.42), com exceção das amostras S e0p10 CR (FIG. 4.43) e N d2p11 CR (FIG. 4.64) onde a sobreposição é maior e a T_{ICA} escolhida ficou mais próxima do fim do pico $B19' \rightarrow R$.

Quando o SMART é aplicado em fases diferentes (FIG 4.45), observa-se uma maior impressão nos picos de transformação $B19' \rightarrow R$ do que nos picos $R \rightarrow B2$. Além disso, o SMART apresenta a mesma intensidade nas amostras S d2p31-TT550 (FIG 4.46) e N d2p11-TT550 (FIG 4.66) que possuem um único pico de transformação durante o aquecimento, situação em que, como visto Seção 5.2, é esperada a ocorrência de dois picos sobrepostos.

Estes resultados estão em conformidade com as análises feitas por AIROLDI *et al* (1998) e MADANGOPAL (2005), além de esclarecer os resultados encontrados por WANG *et al* (2006) e LIU E HUANG (2006) em que a transformação $B19' \rightarrow R$ é tão bem pronunciada quanto a transformação $B19' \rightarrow B2$, o que não ocorre com a transformação $R \rightarrow B2$.

Tanto para a liga S (FIG. 4.47 a 4.49) quanto para a liga N (FIG. 4.67 a 4.69) o aumento das taxas de aquecimento reduz o SMART do EmM, provocando um deslocamento do pico de transformação de fase, ao invés de uma redução do fluxo de calor na T_{ICA} .

5.4.2 EmM estimulado por tensão

As análises do EmM nos ETUs tiveram como objetivo inicial a reprodução dos resultados bibliográficos utilizando a liga S d2p31 CR. Foi observado na FIG. 4.50 que as linhas de SMART se distanciam das linhas de PostSMART a partir da ϵ_{ICR} até o valor de 1 % de deformação inicial, o que não ocorre nos resultados de AIROLDI (1998). Além disso, esta distância aumenta de acordo com a quantidade de subciclos executados, mesmo com diferentes ϵ_{ICR} .

Com as amostras da liga N d2p11 CR foram feitos testes da influência dos subciclos internos ou externos ao *patamar* de tensão (FIG. 4.70). A conclusão de que os subciclos

internos são mais favoráveis ao SMART fica melhor sustentada com as observações de TAN *et al* (2004). Segundo TAN, a martensita induzida, como aquela existente no fim do *patamar* de tensão, não é monovariante em cada grão, mas sim com diversos graus de maclagem existentes. Continuando a deformação para além do fim do *patamar*, há uma tendência para a completa reorientação e demaclagem da martensita, o que é acompanhado de uma produção massiva de discordâncias.

Os mecanismos envolvidos causam uma deformação plástica interna que, durante o descarregamento, dificultam em pequena escala a sobreposição das curvas de SMART após a ϵ_{ICR} e o PostSMART até o limite de 1 % de deformação inicial.

Também para a liga N d2p11 CR foi analisada a influência da taxa de deslocamento das garras no EmM (FIG. 4.71). Tanto para subciclos internos quanto externos, as taxas menores ou iguais a 1 mm/min foram mais adequadas para visualizar o SMART.

De forma geral, altas taxas de deslocamento (acima de 2 mm/min) são inadequadas para ETUs em LMF. MCCORMICK *et al* (1993) apresentaram resultados que indicam um efeito térmico na transformação de fases induzida sob tensão. Em alguns casos as amostras arrefecem até 13 °C ao fim do ciclo de tensão, o que interfere no equilíbrio da transformação reversa e prejudica a análise do EmM.

As medidas de resistência elétrica (RE) que acompanharam os ETUs não auxiliaram diretamente na visualização do SMART (FIGs 4.51 e 4.72). Mesmo com diferentes taxas de deslocamento, somente na análise da amostra S d2p31 CR com 1 mm/min é observada uma queda de resistência acompanhada da queda de tensão na ϵ_{ICR} . Porém a RE apresenta resultados interessantes em relação à elevação e redução brusca da resistência relativa, o que pode estar associado à deformação da martensita orientada no carregamento e na demaclagem desta martensita no descarregamento, sendo este um estudo a ser melhor avaliado e associado com os resultados de TAN *et al* (2004). Outra análise direta é a comprovação que as taxas de deslocamento acima de 1 mm/min são inadequadas para avaliar o EmM assistido por tensão.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados e discutidos nos Capítulos 4 e 5, as conclusões obtidas a seguir estão indicadas para cada processo abordado neste trabalho.

Análise das ligas SE no estado CR:

- Não há histerese térmica para a fase-R. Apesar de ser detectada por DSC, ocorre a transformação $R \rightarrow B19'$ no arrefecimento, sendo esta comprovada pela ocorrência da transformação reversa $B19' \rightarrow R$ no aquecimento.

- Nos ETUs as chapas na DLL apresentaram uma deformação do *patamar* de tensão em torno de 18 %. Este valor indica um material texturado com ótimas propriedades de SE. As superfícies de fratura apresentam microporos e poros de ruptura, os quais caracterizam uma fratura dúctil.

- A análise química de carbono e oxigênio revelou teores suficientes para uma suposta formação de TiC e Ti_4Ni_2O , devido a seus limites de solubilidades na liga. Estes óxidos são extremamente reativos com as soluções químicas utilizadas para as observações metalográficas das microestruturas austeníticas e martensíticas.

Tratamento térmico:

- Existe a formação da fase-R para o aquecimento e o arrefecimento nas condições de temperatura de tratamento térmico de até 550 °C, evidenciada pelas transformações em duas etapas detectadas por DT, onde a sobreposição destas etapas de transformação aumenta com aumento da temperatura do tratamento térmico. A transformação de fase com uma etapa no aquecimento e no arrefecimento somente foi evidenciada para condições de temperatura de tratamento térmico igual a 600°C. Isso indica um completo alívio de tensões proveniente de mecanismos de endurecimento e possivelmente um empobrecimento de Ni na matriz com a formação de precipitados de Ti_3Ni_4 e a redução da histerese térmica.

Tratamento termomecânico:

- De forma similar aos tratamentos térmicos, os tratamentos termomecânicos também apresentaram mudanças nas temperaturas de transformação.

- Tempos longos de recozimento (3h a 500°C) induzem a transformação martensítica em múltiplas etapas.

- Observou-se o alívio de tensões com ciclos térmicos curtos para amostras laminadas com 10 % de redução de espessura. Em termos práticos, pode-se alterar com facilidade a rigidez das ligas SE para diversas aplicações.

- A ciclagem térmica não apresenta mudanças nas temperaturas de transformação para amostras que tiveram um tratamento térmico como último processamento. Por outro lado, as amostras que tiveram a laminação a frio como processo final apresentaram picos de DSC e DRX muito reduzidos. A ciclagem térmica em pequena escala alivia as tensões e melhora a visualização da transformação das fases.

- Reduções de 10% na espessura após a laminação a frio causam deformações permanentes ao material e estabilização da martensita à temperatura ambiente. Tratamentos térmicos a 500 °C, após a laminação a frio com 10 % de redução na espessura, possibilitam a completa recristalização da estrutura martensítica deformada e estabilidade da fase-R à temperatura ambiente.

Efeito de micromemória induzido por temperatura:

- Os resultados obtidos no SMART da transformação B19'→R foram tão significativos quanto aos da transformação B19'→B2. Desta forma a transformação martensita-martensita também apresenta o EmM.

- O EmM é mais bem apresentado em ensaio de DSC com taxas de aquecimento em torno de 5 °C/min. Altas taxas provocam um deslocamento das curvas de transformação e o ponto de interrupção do ciclo térmico não fica nítido para uma análise posterior.

Efeito de micromemória induzido por tensão:

- Os subciclos internos são melhores do que subciclos externos para avaliar o EmM. Ao sair do *patamar* de tensão, observa-se uma queda da tensão de forma contínua até o valor de 1 % de deformação inicial no ciclo de recuperação. Com os subciclos internos o ponto de interrupção do ciclo de recuperação é mais bem apresentado.

- O SMART é melhor com taxas de deslocamento das garras menor ou igual a 1 mm/min. Sendo que para estes valores são evitados os efeitos endotérmicos do ciclo de recuperação.

Sugestões para trabalhos futuros

Não há muitos trabalhos referentes aos efeitos dos óxidos formados nas ligas Ni-Ti. Desta forma, entender melhor a formação e a distribuição destes óxidos, com análises químicas e mapas de EDS, poderia ser de grande valia para facilitar futuras análises de EBSD.

O EmM estimulado por temperatura pode ser melhor trabalhado a partir dos resultados obtidos na transformação $B19' \rightarrow R$ (martensita-martensita), o que desmistifica a necessidade deste efeito ocorrer somente na transformação martensita-austenita nas ligas Ni-Ti.

Porém, em termos de EmM estimulado por tensão, estes ainda são categóricos para a transformação martensita-austenita, mas outros trabalhos podem ser realizados em duas partes do *patamar* de tensão: primeiramente a 50 % de indução e depois na parte posterior. Isso ajudaria a entender qual o mecanismo principal do SMART sob tensão e futuramente correlacioná-lo com o SMART térmico.

Os resultados do EmM apresentados põem em questão as teorias apresentadas pela bibliografia. Anteriormente, a correlação com uma única transformação de fase era a mais aceita, mas fica evidente que há outros caminhos possíveis. Desta forma, um estudo *in situ*, com variação de temperatura e auxílio da microscopia, poderia ser um grande avanço no entendimento do mecanismo e da cinética da transformação de fase para as ligas Ni-Ti.

Do ponto de vista futurista: “O EmM é um registrador térmico e mecânico de sistemas dinâmicos e cíclicos de difícil monitoria”.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, G., BESSEGHINI, S., RIVA, G., **Micromemory effects in shape memory alloys.** Il Nuovo Cimento, 15: 365-374 (1993).
- AIROLDI, G., BESSEGHINI, S., RIVA, G., **Step-wise martensite to austenite reversible transformation stimulated by temperature or stress: a comparison in NiTi alloys.** Materials Science and Engineering A, 241: 233-240 (1998).
- AIROLDI, G., CORSI, A., RIVA, G., **The hysteresis cycle modification in thermoelastic martensitic transformation of shape memory alloys.** Scripta Materialia, 36: 1273-1278 (1997).
- AIROLDI, G., CORSI, A., RIVA, G., **The step-wise martensite to austenite reversible transformation stimulated by a stress state.** Journal de Physique IV France, 7: C5-513-518 (1997).
- AIROLDI, G., RIVA, G., **Step-wise stimulated martensitic transformations.** Key Engineering Materials, 48: 5-16 (1990).
- ANTUNES, J.M., CAVALEIRO, A., MENEZES, L.F., SIMÕES, M.I., FERNANDES, J.V., **Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter.** Surface and Coatings Technology, 149: 27-35 (2002).
- ASTM F2063-00, **Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants.** Designation F 2063-00, ASTM, 2000.
- BRINSON, L.C., SCHMIDT, I., LAMMERING, R., **Stress-induced transformation behaviour of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy.** Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52: 1549-1571 (2004).
- CAI, W., MURAKAMI, Y., OTSUKA, K., **Study of R-phase transformation in a Ti-50.7at%Ni alloy by in-situ transmission electron microscopy observations.** Materials Science and Engineering, A273-275: 186-189 (1999).
- CALLISTER, W.D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** Wiley & Sons, Inc. Quinta Edição. 132-133 (2002).
- CARROLL, M.C., SOMSEN, CH., EGGELER, G., **Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys.** Scripta Materialia, 50: 187-192 (2004).

- FRENZEL, J., ZHANG, Z., NEUKING, K., EGGELER, G., **High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles.** Journal of Alloys and Compounds 385: 214-223 (2004).
- FRICK, C.P., ORTEGA, A.M., TYBER, J., GALL, K., MAIER, H.J., **Multiscale structure and properties of cast and deformation processed polycrystalline NiTi shape memory alloys.** Metallurgical and Materials Transactions A, 35A: 2013-2025 (2004).
- GALL, K., SEHITOGLU, H., CHUMLYAKOV, Y.I., KIREEVA, I.V., **Tension-compression asymmetry of the stress-strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi.** Acta Materialia, 47: 1203-1217 (1999).
- GORYCZKA, T., MORAWIEC, H., **Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods.** Journal of Alloys and Compounds, 367: 137-141 (2004).
- JOHANSEN, K., VOGGENEITER, H., EGGELER, G., **On the effect of TiC particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of NiTi shape memory alloys produced by powder metallurgy.** Materials Science and Engineering A273-275: 410-414 (1999).
- KHALIL-ALLAFI, J., DLOUHY, A., EGGELER, G., **Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations.** Acta Materialia, 50: 4225-4274 (2002).
- KHALIL-ALLAFI, J., SCHMAHL, W.W., WAGNER, M., SITEPU, H., TOEBBENS, D.M., EGGELER, G., **The influence of temperature on lattice parameters of coexisting phases in NiTi shape memory alloys: a neutron diffraction study.** Materials Science and Engineering, A378: 161-164 (2004).
- KORNILOV I.I., KACHUR E.V., BELOUSOV, O.K. **Investigações dilatométricas das transformações em composto TiNi.** J. Fizika metallov i Metallovedenie (FFM) – Russia, 32-2: 420-422 (1971).
- LI, B.Y., RONG, L.J., LI, Y.Y., **Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering.** Intermetallics, 8: 643-646 (2000).
- LIU, N., HUANG, W.M., **Comments on “Incomplete transformation induced multiple-step transformation in TiNi shape memory alloys”** [Scripta Mater 2005; 53:335]. Scripta Materialia, 55: 493-495 (2006).
- LIU, Y., TAN, G.S., **Effect of deformation by stress-induced martensitic transformation on the transformation behaviour of NiTi.** Intermetallics, 8: 67-75 (2000).
- LOTKOV A.I., GRISHKOV V.N., **Nikelid de titânio.** Sua estrutura cristalina e transformações de fase. J. Izvestia VUZ. Fizika: **27-5**: 68-87 (1985).
- MADANGOPAL, K., **New observations on the thermal arrest memory effect in Ni-Ti alloys.** Scripta Materialia, **53**: 875-879 (2005).

- MAHESH, K.K., DOS SANTOS, C.M.L., BRAZ FERNANDES, F.M., **Micromemory effects involved during martensitic transformation in Ni rich Ni-Ti alloy.** Materials Science Forum, 514-516: 1668-1672 (2006).
- MASSALSKI, T.B, OKAMOTO, H., SUBRAMANIAN, P.R., KACPRZAK, L., **Binary alloy phase diagrams.** Materials Park. OH: ASM Internacional 2^a Ed., 3: 2874 (1990).
- MCCORMICK, P.G., LIU, Y., MIYAZAKI, S., **Intrinsic thermal-mechanical behaviour associated with the stress-induced martensitic transformation in NiTi.** Materials Science and Engineering, A167: 51-56 (1993).
- MIYAZAKI, S., IGO, Y., OTSUKA, K., **Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys.** Acta Metallurgica, 34: 2045-2051 (1986a).
- MIYAZAKI, S., IMAI, T., IGO, Y., OTSUKA, K., **Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys.** Metallurgical Transaction, 17A: 115-120 (1986b).
- NISHIDA, M., WAYMAN, C.M., HONMA T., **Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys.** Metallurgical Transaction, 17A: 1505-1515 (1986).
- ORGÉAS, L., FAVIER, D., **Stress-induced martensitic transformation of a NiTi alloy in isothermal shear, tension and compression.** Acta Materialia, 46: 5579-5591 (1998).
- OTSUKA, K., REN, X., **Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys.** Progress in Materials Science, 50: 511-678 (2005).
- OTSUKA, K., WAYMAN, C.M., **Shape Memory Materials,** Cambridge University Press, 40-44 (1998).
- OTUBO, J., RIGO, O. D., MOURA NETO, C., KAUFMAN, M. J., MEI, P. R., **Low carbon content NiTi shape memory alloy produced by electron beam melting.** Materials Research, vol. 7, 2: 263-267 (2004).
- PAULA A.S., **Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti.** “Caracterização estrutural e optimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma”, Tese de Doutoramento, Departamento de Ciência dos Materiais, UNL/FCT, Portugal, 340p. (2006).
- PAULA, A.S., DOS SANTOS, C.M.L., MAHESH, K.K., BRAZ FERNANDES, F.M., VIANA, C.S.C. **Phase transformations in heat treated NiTi SMA of different compositions.** Poster presentation in: European Congress on Advanced Materials and Processes. Prague, Czech Republic, 5-8 September (2005a).
- PAULA, A.S., DOS SANTOS, C.M.L., MAHESH, K.K., SILVA, R.J.C., BRAZ FERNANDES, F.M., VIANA, C.S.C., **Thermomechanical treatment and martensitic transformation in Ti-rich NiTi shape memory alloy.** Poster presentation in: European Congress on Advanced Materials and Processes. Prague, Czech Republic, 5-8 September (2005b).

- PAULA, A.S., MAHESH, K.K., DOS SANTOS, C.M.L., CANEJO, J.P.H.G., BRAZ FERNANDES, F.M., **One- and two-step phase transformation in Ti-rich NiTi shape memory alloy**. Paper Id: 3720 Presentation: 2005-09-05, 15:50hrs, Poster (#C - 04), Symposium-C. 2005 E-MRS Fall Meeting. Warsaw University of Technology - Poland. September 5-9 (2005c).
- RIVA, G., AIROLDI, G., BESSEGHINI, S., **The step-wise martensite to austenite reversible transformation**. *Meccanica*, 30: 495-503 (1995).
- ROBERTSON, S.W., GONG, X.Y., RITCHIE, R.O., **Effect of product form and heat treatment on the crystallographic texture of austenitic Nitinol**. *Journal of Materials Science*, 41: 621-630 (2006).
- ROBERTSON, S.W., IMBENI, V., WENK, H.-R., RITCHIE, R.O., **Crystallographic texture for tube and plate of the superelastic/shape-memory alloy Nitinol used for endovascular stents**. *Journal of Biomedical Materials Research*, 72A: 190-199 (2005).
- SABURI, T., *Proceedings MRS International Meeting on Advanced Materials – Tokio*, 9:77 (1989).
- SABURI, T., **Ti-Ni shape memory alloys**. Em: Otsuka, K., Wayman, C.M. (editores), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 49-71 (1998).
- SABURI, T., YOSHIDA, M., NENNO, S., **Deformation behavior of shape memory Ti-Ni alloy crystals**. *Scripta Metallurgica*, 18: 363-366 (1984).
- SCHMAHL, W.W., KHALIL-ALLAFI, J., HASSE, B., WAGNER, M., HECKMANN, A., SOMSEN, C., **Investigate of phase evolution in a super-elastic NiTi shape memory alloy (50.7 at.%Ni) under extensional load with synchrotron radiation**. *Materials Science and Engineering*, A 378: 81-85 (2004).
- SOMSEN, C., ZAHRES, H., KASTNER, 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*, A273–275: 310–314 (1999).
- STACHOWIAK, G.B., MCCORMICK, P.G., **Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy**. *Acta Metallurgica*, 36: 291-297 (1988).
- STRÓZ, D., **Studies of the R-phase transformation in a Ti-51at.%Ni alloy by transmission electron microscopy**. *Scripta Materialia*, 47: 363-369 (2002).
- SUZUKI, Y., **Fabrication of shape memory alloys**. Em: Otsuka, K., Wayman, C.M. (editores), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 133-143 (1998).
- TAN, G., LIU, Y., **Comparative study of deformation-induced martensite stabilisation via martensite orientation and stress-induced martensite transformation in NiTi**. *Intermetallics*, 12: 373-381 (2004).

- TAN, G., LIU, Y., SITTNER, P., SAUNDERS, M., **Lüders-like deformation associated with stress-induced martensitic transformation in NiTi**. Scripta Materialia, 50: 193–198 (2004).
- UCHIL, J., MOHANCHANDRA, K.P., KUMARA, K.G., MAHESH, K.K., MURALI T.P., **Thermal expansion in various phases of Nitinol using TMA**. Physica B, 270: 289–297 (1999).
- UCHIL, J., **Shape memory alloys – characterization techniques**. Journal of Physics – Indian Academy of Science, 58: 1131–1139 (2002).
- WANG, Z.G., ZU, X.T., **Incomplete transformation induced multiple-step transformation in TiNi shape memory alloys**. Scripta Materialia, 53: 335–339 (2005).
- WANG, Z.G., ZU, X.T., YU, H.J., FU, H., **Reply to comments on ‘Incomplete transformation induced multiple-step transformation in TiNi shape memory alloys’**. Scripta Materialia, 55: 497–500 (2006).
- WU, S.K., LIN, H.C., CHENG, P.C., **Multi-strengthening effects on martensitic transformation temperatures of TiNi shape memory alloys**. Journal of Materials Science, 34: 5669-5675 (1999).
- ZHANG, J., REN, X., OTSUKA, K., ASAI, M., **Reversible change in transformation temperatures of a Ti-51at%Ni alloy associated with alternating aging**. Scripta Materialia, 41: 1109–1113 (1999).

8 ANEXOS

8.1 ANEXO A

Superfície de fratura das amostras S e1p00 com TT na DTL.

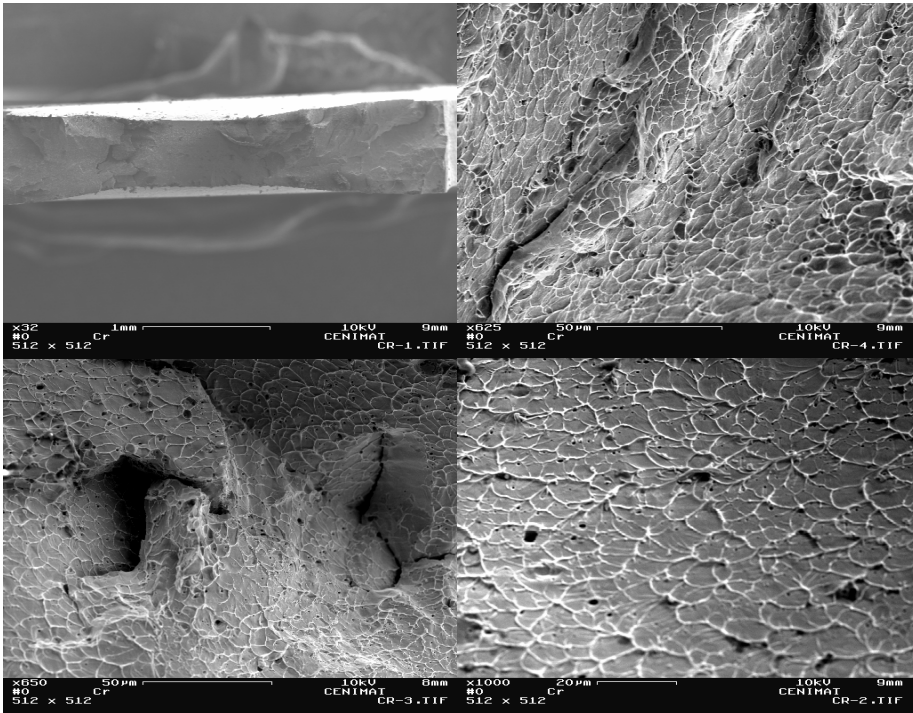


FIG. A.1. Amostra S e1p00 CR.

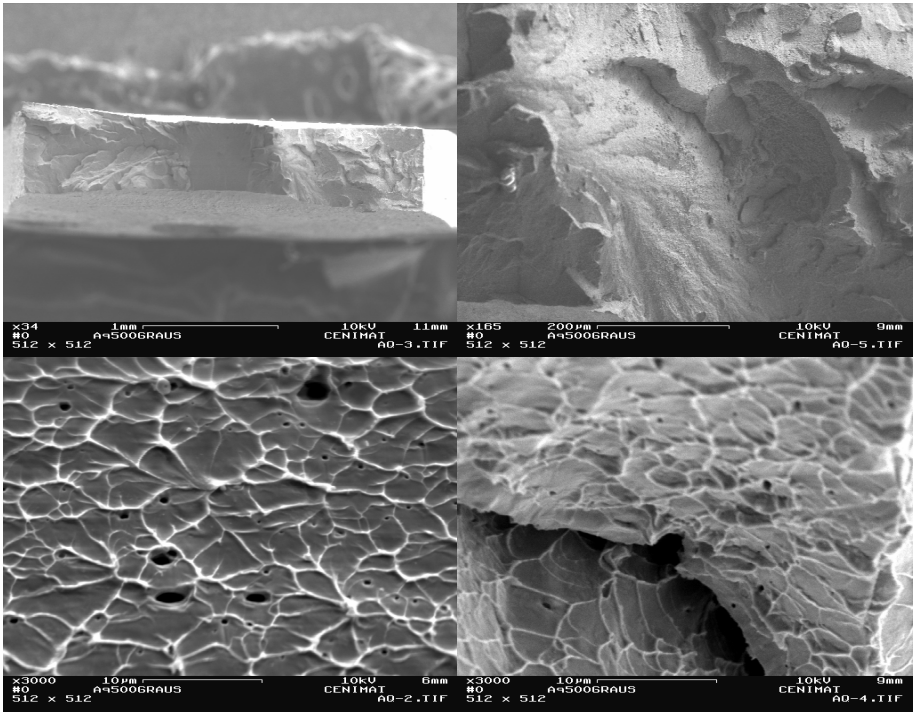


FIG. A.2 Amostra S e1p00 Aq DTL.

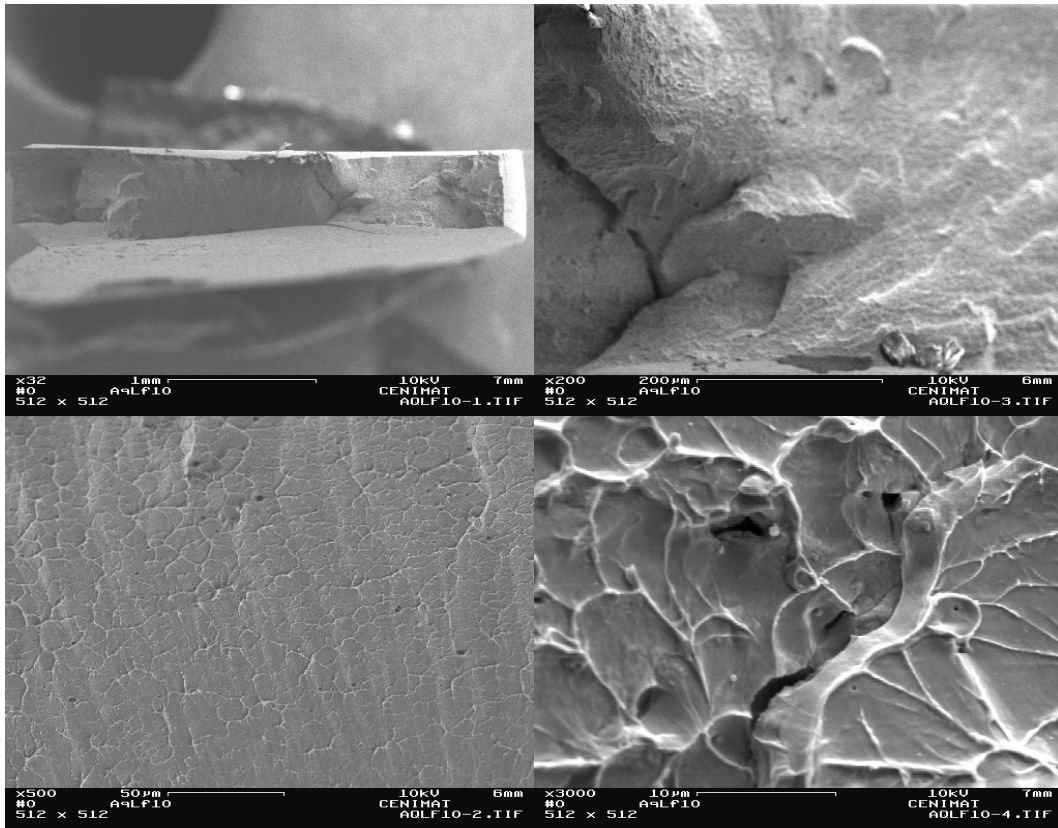


FIG. A.3 Amostra S e1p00 AqLf DTL.

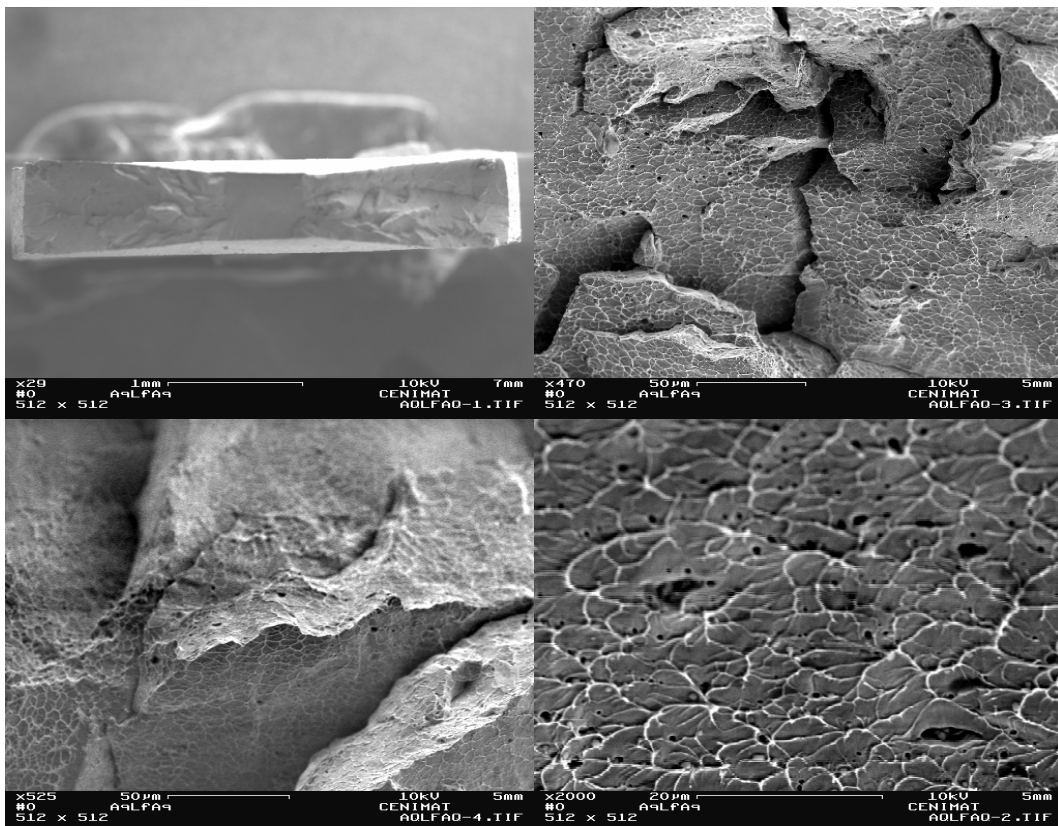


FIG. A.4 Amostra S e1p00 AqLfAq DTL.

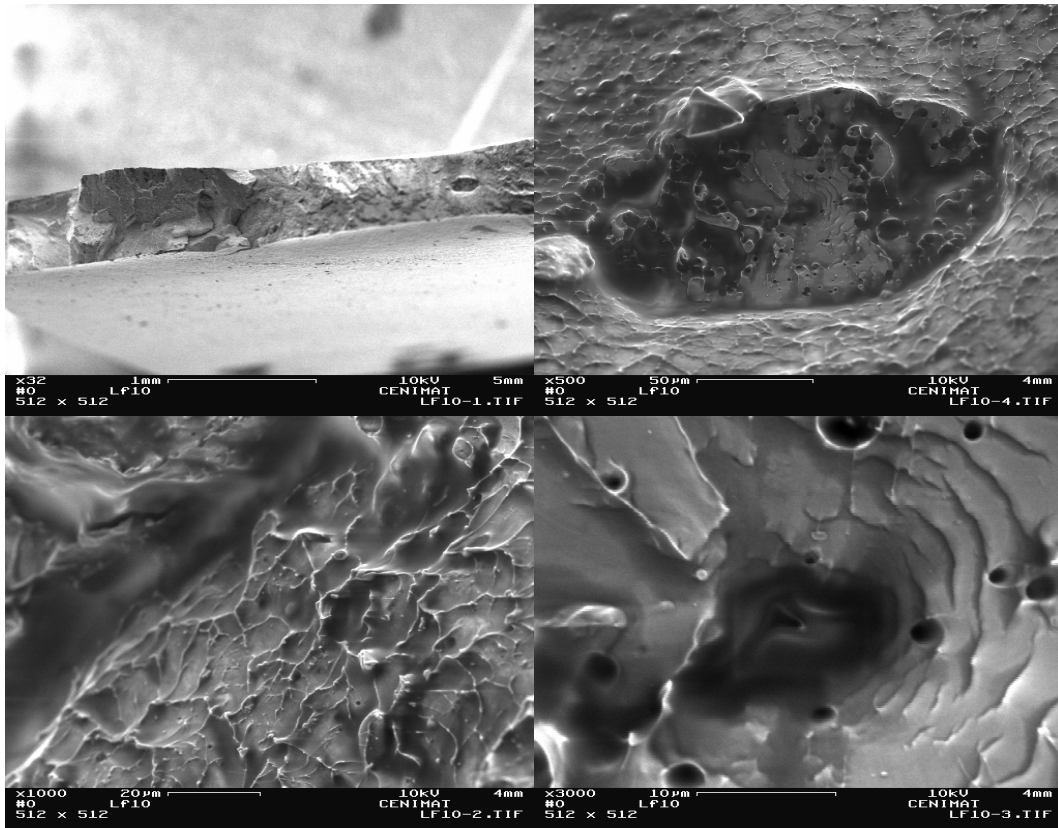


FIG. A.5 Amostra S e1p00 Lf DTL.

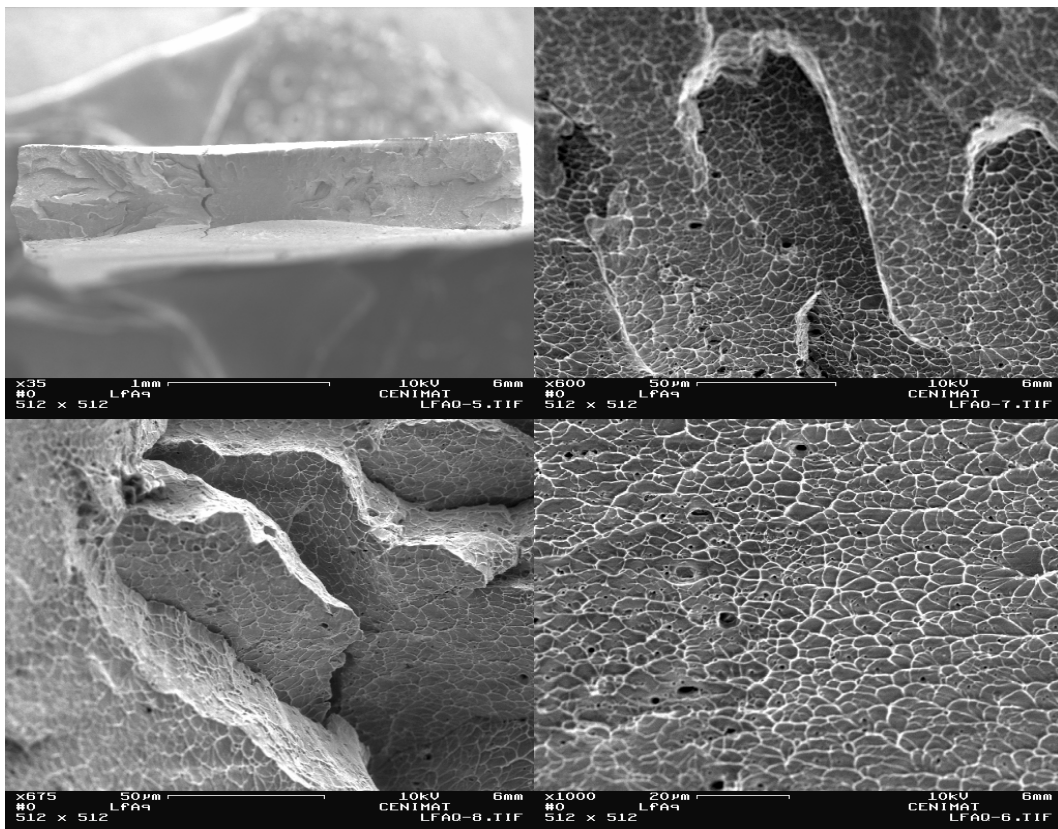


FIG. A.6 Amostra S e1p00 LfAq DTL

8.2 ANEXO B

Superfície de fratura das Amostras S e1p00 com TT na DLL.

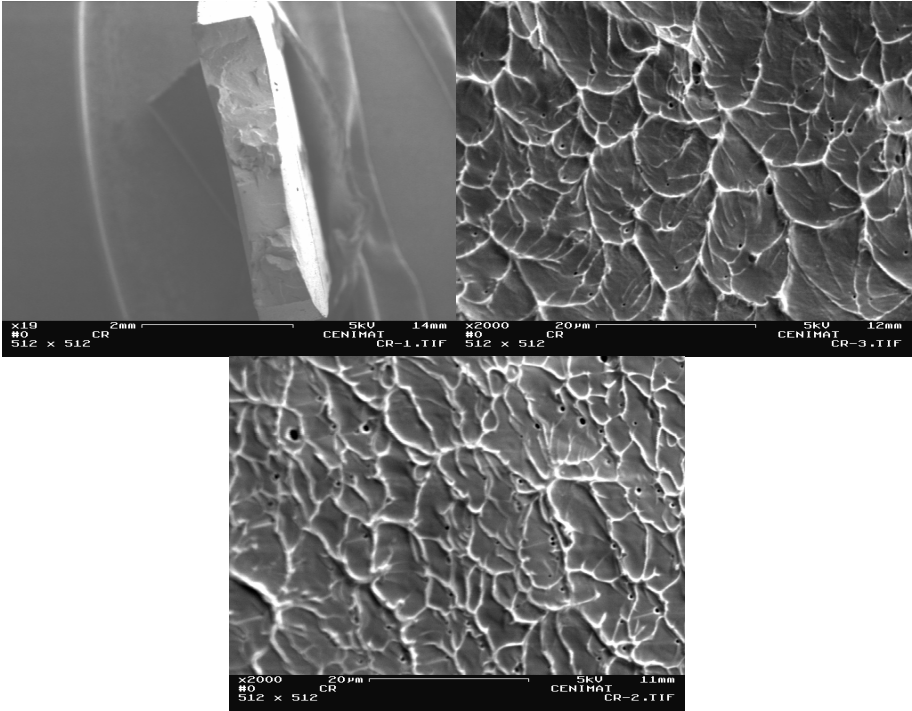


FIG. B.1 Amostra S e1p00 CR.

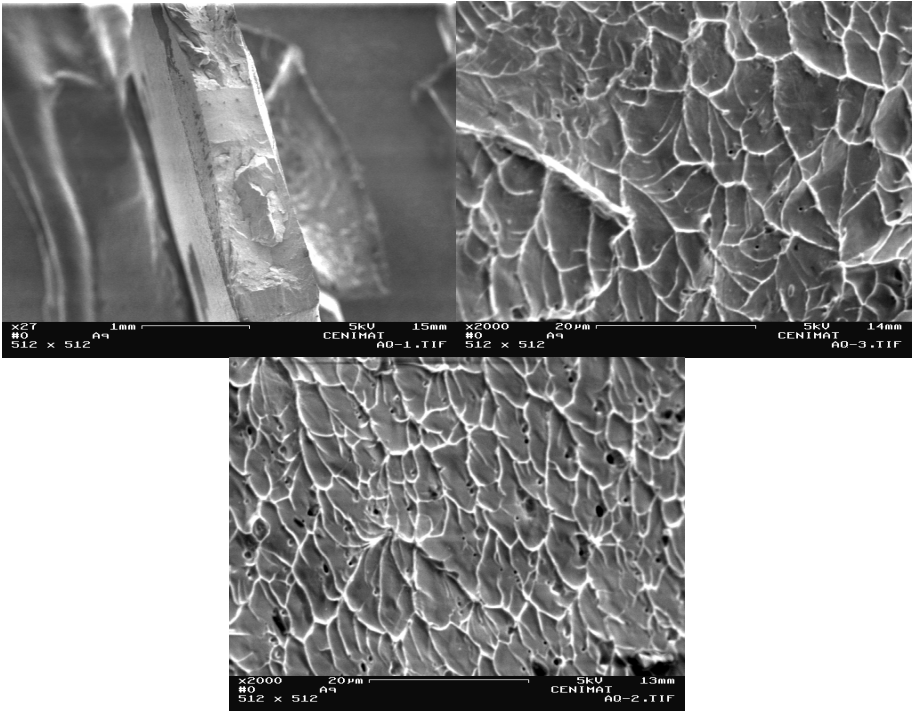


FIG. B.2 Amostra S e1p00 Aq DLL.

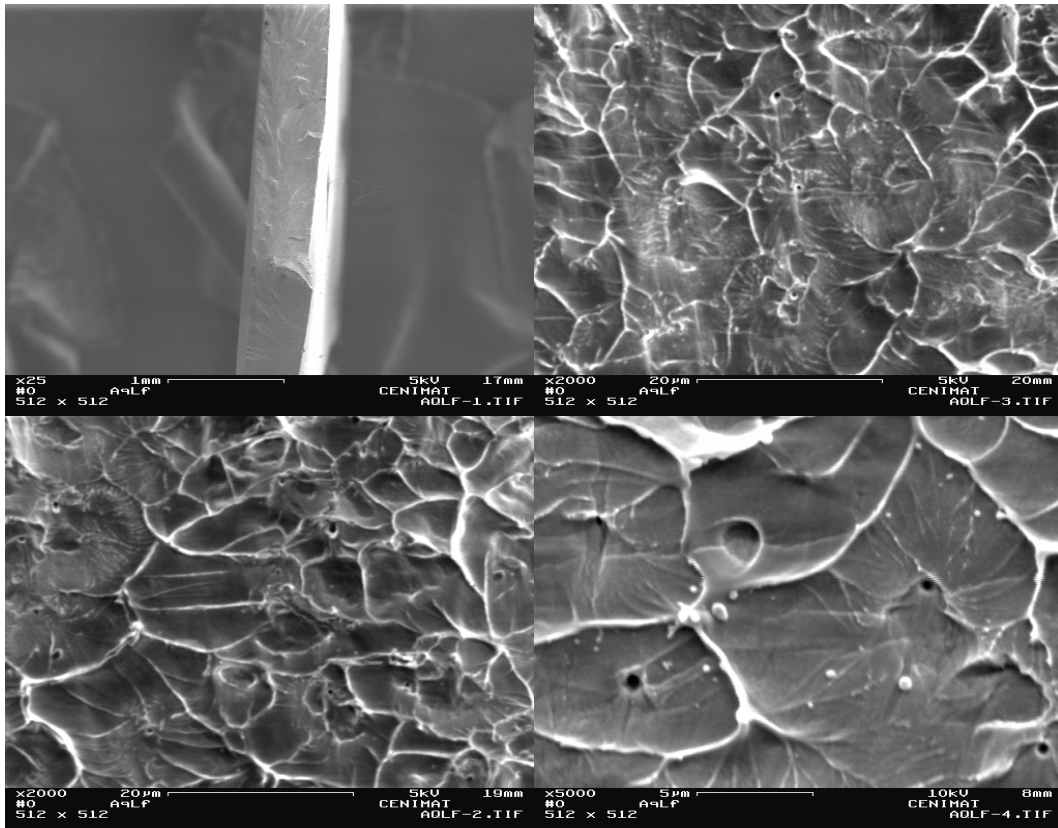


FIG. B.3 Amostra S e1p00 AqLf DLL.

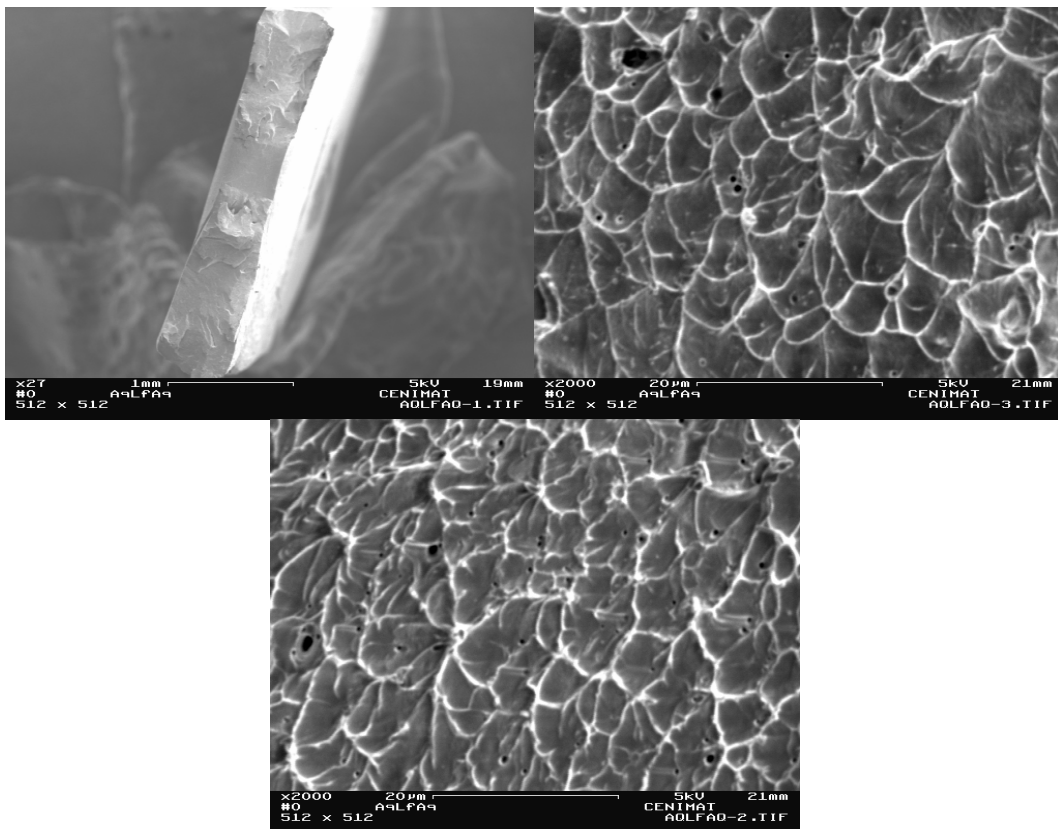


FIG. B.4 Amostra S e1p00 AqLfAq DLL.

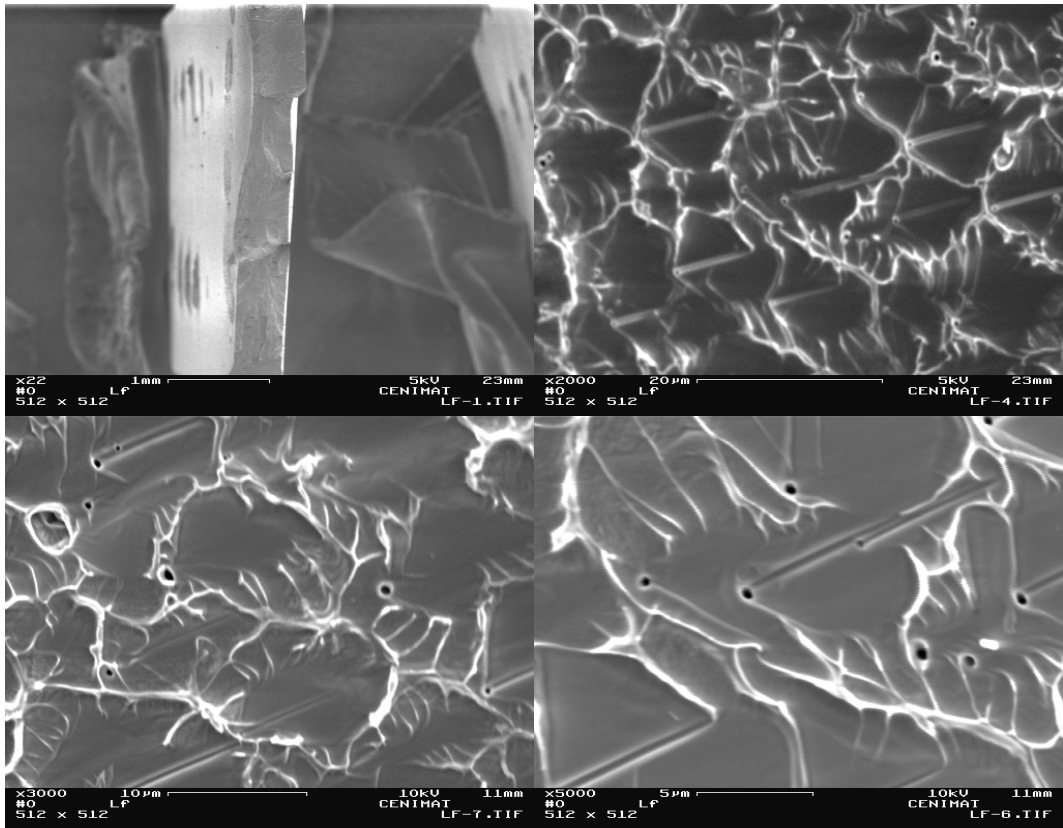


FIG. B.5 Amostra S e1p00 Lf DLL.

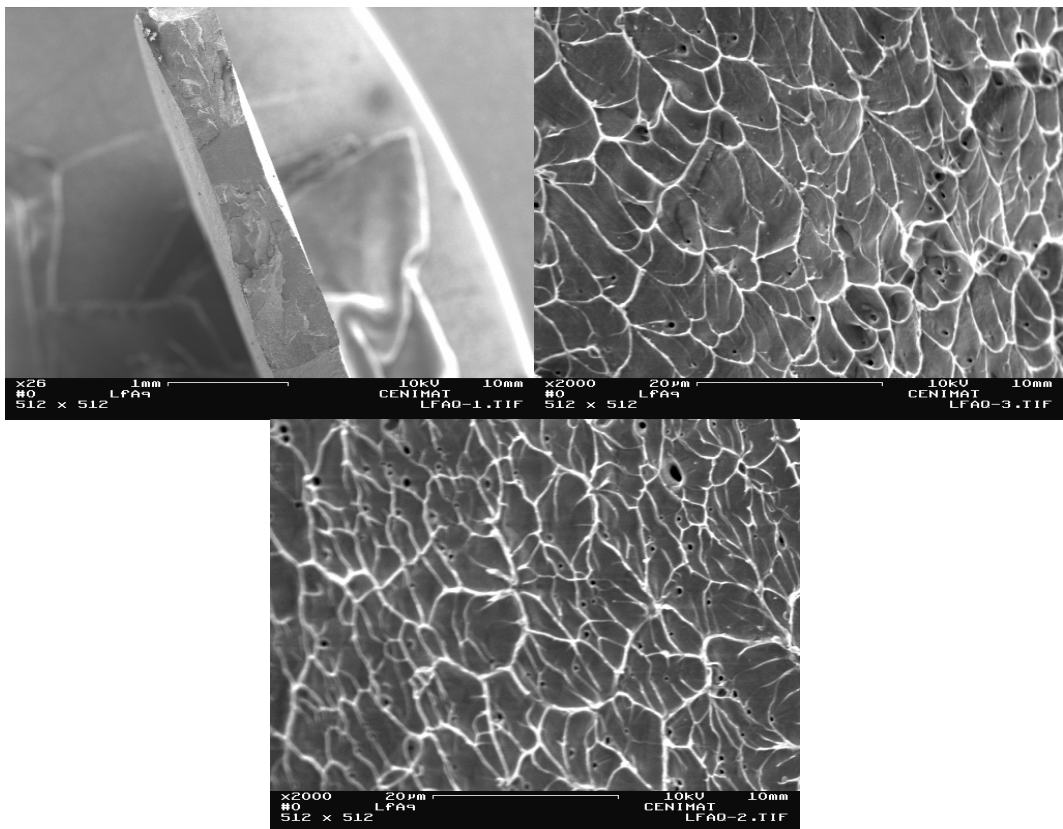


FIG. B.6 Amostra S e1p00 LfAq DLL.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)