

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DAS VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA  
PSEUDOELÁSTICA DE Ni-Ti TRATADA TERMICAMENTE**

**EDUARD BENAVIDES VILLAMARIN**

**ORIENTADORA: Prof. Dra. PALLOMA VIEIRA MUTERLLE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**PUBLICAÇÃO: ENM -**

**BRASÍLIA/DF: 5 JUNHO - 2013**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DAS VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA  
PSEUDOELÁSTICA DE Ni-Ti TRATADA TERMICAMENTE**

**EDUARD BENAVIDES VILLAMARIN**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Palloma Vieira Muterlle, PhD (ENM-UnB)**  
**(Orientadora)**

---

**Prof. Flávio Levy Neto, PhD (ENM-UnB)**  
**(Examinador interno)**

---

**Prof. Edson Paulo da Silva, PhD (ENM-UnB)**  
**(Examinador externo)**

**BRASÍLIA/DF, 05 JUNHO DE 2013.**

**FICHA CATALOGRÁFICA**

BENAVIDES VILLAMARIN, EDUARD

TITULO: ESTUDO DAS VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA PSEUDOELÁSTICA DE Ni-Ti TRATADA TERMICAMENTE. [Distrito Federal] 2012.

xiii, 95p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Ligas com memória de forma
2. Difração de Raios X de uma liga Ni-Ti
3. Calorimetria diferencial de varredura de uma liga de Ni-Ti
4. Tratamentos térmicos

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BENAVIDES V.,E (2013). Estudo das variações microestruturais de uma liga pseudoelástica de Ni-Ti tratada termicamente

ESTUDO DAS VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA PSEUDOELÁSTICA DE Ni-Ti TRATADA TERMICAMENTE

Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-49A/13, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 83p.

## CONCESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Eduard Benavides Villamarin.

TÍTULO: ESTUDO DAS VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA PSEUDOELÁSTICA DE Ni-Ti TRATADA TERMICAMENTE.

GRAU: Mestre

ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Eduard Benavides Villamarin  
Rua 31, 6-42 San Jose.  
Popayán – Cauca – Colômbia

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai Carlos Alfonso Benavides à minha mãe Ana Lucila Villamarin (QPD) e toda minha família que eu tanto amo.

À minha namorada Julieta Muñoz Orozco por ser a minha luz neste momento de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, primeiramente e sempre.

Este trabalho não poderia ser terminado sem ajuda de diversas pessoas às quais dou homenagem:

À minha orientadora, Prof. Palloma Vieira Muterlle pela paciência e imensa ajuda na realização deste trabalho.

Aos Professores Edson Paula da Silva e Aline Souza de Paula, pela colaboração orientação e apoio prestado ao decorrer deste trabalho.

Aos técnicos do departamento de Engenharia Mecânica pela colaboração.

Ao Professor Marcelo Savi da Universidade Federal de Rio de Janeiro, pela colaboração para o uso dos equipamentos do laboratório LAVI.

À Engenheira Marina Castro da UFRJ pela colaboração nos ensaios no laboratório LAVI.

A os meus amigos, Paulo, Luimar, Patricia, Rodrigo, Paola, Diego, Mauricio etc. pelo apoio e carinho sempre recebido por parte deles.

Ao Cnpq e à Finep pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

## **RESUMO**

Neste trabalho, foi desenvolvida a caracterização de uma liga de níquel titânio (Ni-Ti), com aproximadamente 57% em peso Ni e propriedades mecânicas pseudoelásticas. Com o objetivo de estudar suas propriedades micro-estruturais e conhecer as temperaturas de transformação de fase e resposta a tratamentos térmicos, para tudo isso foram utilizados diferentes métodos de análise, incluindo microscopia óptica (MO), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC) testes de dureza e microdureza. As análises foram realizadas no estado como recebido e depois de tratamentos térmicos a temperaturas entre 350 ° C e 600 ° C. As amostras como recebido apresentaram uma microestrutura totalmente austenítica a temperatura ambiente e após análise em DSC foi observado a presença da transformação de fase em múltiplos passos (B19'- R-B2), o que evidenciou o aparecimento de fase R durante aquecimento e resfriamento. Após tratamento térmico a 350 ° C foi observado o aparecimento da fase R a temperatura ambiente, juntamente com a austenita. O tratamento térmico a 600° C solubilizou a fase R e proporcionou a transformação de fase da liga com uma única etapa, ou seja, transformação direta de austenita em martensita e vice-versa.

## **ABSTRACT**

This work was developed to characterize an alloy of nickel-titanium (Ni-Ti), with about 57 wt % Ni and mechanical properties pseudoelásticas. With the aim of studying their micro-structural properties and know the temperature of phase transformation and response to heat treatment, for all that were used different methods of analysis, including optical microscopy (OM), X-ray fluorescence (XRF) X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) tests hardness and microhardness. The analyzes were performed in the state as received and after heat treatment at temperatures between 350 ° C and 600 ° C. The samples as received had a fully austenitic

microstructure at room temperature and after DSC analysis was observed in the presence of a phase transformation in multiple steps (B19'-B2-R) which showed the appearance of R phase during heating and cooling. After annealing at 350 ° C was observed for the appearance of the R phase at room temperature, along with the austenite. The thermal treatment at 600 ° C, the R phase and solubilized provided an alloy phase transformation with a single step, ie, direct transformation of austenite to martensite or vice versa..

## SUMARIO

Pág

1- INTRODUÇÃO .....	1
1.1- OBJETIVOS DO TRABALHO.....	2
1.1.1- Objetivo Geral.....	2
1.1.2- Objetivos Específicos.....	2
1.2- APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	2
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- LIGAS COM MEMORIA DE FORMA DE NÍQUEL TITÂNIO, Ni-Ti.....	4
2.2- BREVE HISTÓRIA DAS LIGAS DE Ni-Ti.....	4
2.3- LIGAS DE Ni-Ti ENCONTRADAS COMERCIALMENTE.....	5
2.4- APLICAÇÕES DAS LIGAS Ni-Ti.....	5
2.5- PROPRIEDADES DA LIGA DE Ni-Ti.....	7
2.6- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO.....	8
2.7- FASES PRESENTES NA LIGA DE Ni-Ti.....	10
2.7.1- Fase Austenita B2 e Martensita B19'.....	12
2.7.2- Fase R.....	11
2.8- TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS.....	12
2.9- TRANSFORMAÇÕES DA MARTENSITA .....	14
2.9.1- Transformações Induzidas por Temperatura.....	14
2.9.2- Transformações Induzidas por uma Tensão Externa.....	15

2.10- EFEITOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA.....	17
2.10.1- Efeito de Memória de Forma.....	17
2.10.2- Efeito de Memória Simples.....	17
2.10.3- Efeito de memória de forma reversível .....	18
2.10.4- Superelasticidade e/ou Pseudoelasticidade.....	19
2.11- TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS LIGAS DE Ni-Ti.....	20
3- MATERIAIS E METODOS.....	24
3.1- MATERIAL DE ANALISE .....	24
3.2- ANALISE METALOGRAFICA.....	25
3.2.1- Microscopia Ótica (M.O).....	28
3.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.3- TRATAMENTO TERMICO.....	30
3.4- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	30
3.4.1- Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX).....	30
3.4.2- Caracterização por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	31
3.4.3- Caracterização por Difração de Raios X (DRX).....	31
3.4.4- Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)...	34
3.4.5- Ensaio de Dureza Rockwell C.....	36
3.4.6- Ensaio de Microdureza Vickers.....	36
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1- RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO .....	38

4.1.1- Fluorescência de Raios X - FRX .....	38
4.1.2- Espectroscopia de energia de Raios X – EDS.....	39
4.1.3- Identificação das Fases Cristalinas por Meio de Raios X – DRX....	40
4.1.4- Observações da Microestrutura .....	42
4.1.4.1- Microscopia Ótica – M.O.....	42
4.1.4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	42
4.1.4.3- Precipitados Encontrados na Liga.....	44
4.1.5- Calorimetrias Diferencial de Varredura – DSC.....	47
4.1.6- Resultados de Dureza C e Microdureza Vickers .....	49
4.2- RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	50
4.2.1- DRX para Amostras Submetidas a Tratamentos Térmicos.....	50
4.2.2- MEV para Amostras Submetidas a Tratamentos Térmicos.....	55
4.2.3- DSC para Amostras Submetidas a Tratamentos Térmicos.....	57
4.2.4- Dureza e Microdureza para Amostras Submetidas a Tratamentos Térmicos.....	63
5- CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS .....	66
5.1- CONCLUSÕES .....	66
5.2- SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	68
ANEXO I: RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X (FRX)....	75
ANEXO II: ARQUIVO DE DIFRAÇÃO DO NI-TI: SISTEMA CÚBICO.....	76
ANEXO III: DSC feitos para amostras de 8mm e 2,62mm tratadas	78

termicamente a temperaturas de 450°C e 550.....

ANEXO IV: Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV),  
para as amostras de diâmetro menor, tratadas termicamente, 2TT350,  
2TT450, 2TT550 e 2TT600.....

80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.-Diferentes aplicações das ligas Ni-Ti.....	7
Figura 2.2-Diagrama de fases da liga Ni-Ti.....	9
Figura 2.3.-Estruturas das fases.....	10
Figura 2.4.-Estrutura da fase R.....	11
Figura 2.5. Processo de transformação da austenita em martensita.....	13
Figura 2.6.-Mecanismos de acomodação por deslizamento e por maclação.....	14
Figura 2.7.-Esquema das transformações induzidas pela temperatura.....	15
Figura 2.8.-Esquema do ciclo de tensão deformação na transformação martensítica.....	16
Figura 2.9.-Efeito de memória de forma simples.....	17
Figura 2.10.-Efeito de memória de forma reversível.....	18
Figura 2.11.-Representação esquemática da diferencia do efeito de memória de forma e a superelasticidade.....	20
Figura 2.12.-Curvas de DSC para amostras de Ni-Ti, Ti-50,6 %at Ni.....	22
Figura 3.1.-Cortadeira elétrica Struers secotom15, Laboratório de Metalurgia, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (UnB).....	26
Figura 3.2.-Amostras de Ni-Ti, preparadas metalograficamente para os ensaios de MO, MEV e Microdureza.....	27
Figura 3.3.-Lixamento das amostras em lixadeira manual Polipan-Pnatec.....	27
Figura 3.4.-Amostras polidas em pano com abrasivo de suspensão de alumina para acabado tipo espelho.....	28
Figura 3.5.-Microscópio óptico Olympus BX51 e máquina Sony SSC-DC50A.....	29
Figura 3.6.-Microscopia eletrônico de varredura, <i>JSM-7001F Scanning Electron Microscope</i> , Japão do Instituto de Biologia da (UnB).....	29
Figura 3.7.-Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal.....	32
Figura 3.8.-Difratometro de raios X (DRX), <i>Ultima IV X-ray diffractometer</i> ....	33

Figura 3.9.-Amostras cortadas longitudinalmente e embutidas em uma chapa de alumínio para ensaio de Raios X.....	33
Figura 3.10.-Calorímetro DSC <i>Netzsch 200 F3 Maia</i> e cadinhos de alumínio usados no ensaio.....	35
Figuro 3.11.-Perfil de aquecimento e resfriamento em relação dos ciclos programados para o ensaio de DSC.....	35
Figura 3.12.-Ensaio de dureza feito com o durômetro <i>modelo Rain-Rs Panambra</i> do Laboratório de Metalurgia do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB.....	36
Figura 3.13.-Identações feitas no <i>microdurômetro.Zwick Roell</i> Identec ZHV.....	37
Figura 4.1.-Resultados gráficos das análises EDS para diferentes regiões das amostras.....	39
Figura 4.2.-Difratometria de Raios-X, DRX para amostra 8CR.....	40
Figura 4.3.-Difratometria de Raios-X, DRX para amostra 2CR.....	41
Figura 4.4.-Resultado da microscopia ótica para amostra 8CR.....	42
Figura 4.5.-Resultados para a microscopia eletrônica de varredura MEV para a amostra 8CR e .....	43
Figura 4.6.-Resultados para a microscopia eletrônica de varredura MEV para a amostra 2CR .....	44
Figura 4.7.-Resultado EDS referentes a um precipitado Ni-Ti <sub>2</sub> analisado, amostra 8CR no ponto 3 da superfície analisada.....	45
Figura 4.8.-Resultado EDS referentes a um precipitado Ni-Ti <sub>2</sub> analisado, amostra 8CR no ponto 3 da superfície analisada.....	46
Figura 4.9.-Curvas de aquecimento e resfriamento dos ensaios DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 8CR.....	47
Figura 4.10.-Curvas de aquecimento e resfriamento dos ensaios DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 2CR.....	48
Figura 4.11.-Resultados obtidos dos difratogramas feitos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico para as amostras de 8mm de diâmetro.....	50
Figura 4.12.-Pico principal ampliado dos difratogramas feitos para as amostras submetidas a tratamento térmico.....	51

Figura 4.13.-Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra no estado como recebido.....	52
Figura 4.14.-Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT350.....	52
Figura 4.15.-Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT450.....	53
Figura 4.16.-Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT550.....	53
Figura 4.17.-Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT600.....	53
Figura 4.18.-Resultados obtidos dos difratogramas feitos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico para as amostras de 2.62mm de diâmetro.....	54
Figura 4.19.-Micrografias da amostra 8CR em aumentos a 3500x.....	55
Figura 4.20.-Micrografias das amostras 8TT350, 8TT450, 8TT550 e 8TT600 com aumentos a 3500x (a), (c), (e) e (g), micrografias com aumentos a 6500x (b), (d), (f) e (h).....	56
Figura 4.21.-Curva de aquecimento e resfriamento do ensaios DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 8TT350.....	57
Figura 4.22.-Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 8TT600.....	58
Figura 4.23 – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 2TT350.....	59
Figura 4.24 – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 2TT600.....	60
Figura 4.25 – Histerese das temperaturas de transformação entre a fase austenita e martensita para a liga de 8,00mm.....	61
Figura 4.26 – Histerese das temperaturas de transformação entre a fase austenita e martensita para a liga de 2.62mm .....	62
Figura 4.27 – resultados de dureza para a liga de 8mm.....	63
Figura 4.28 – Resultados de dureza da liga frente às temperaturas de tratamento térmico para ensaios das amostras de 8mm. e 2,62mm.....	65
Figura AI. Espectro dos componentes da amostra 8CR, no análise de	75

FRX.....	
FIGURA AIII-1 DSC para amostra de 8,00mm tratada termicamente a 450°C.....	78
FIGURA AIII-2. DSC para amostra de 8mm tratada termicamente a 550°C.	78
FIGURA AIII-3. DSC para amostra de 2.62.mm tratada termicamente a 450°C.....	79
FIGURA AIII-4. DSC para amostra de 2.62.mm tratada termicamente a 550°C.....	79
Figura A IV-1 Micrografias das amostras 2TT350, 2TT450, 8TT550 e 2TT600 com aumentos a 3500x (a), (c), (e) e (g), micrografias com aumentos a 6500x (b), (d), (f) e (h).....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades da liga Ni-Ti.....	7
Tabela 3.1. Composição química dos fios de Ni-i.....	4
Tabela 3.2. Condições das amostras de Ni-Ti.....	5
Tabela 4.1. Composição química das ligas 8CR e 2CR obtidas por fluorescência de raios-X e dados fornecidos pelo fabricante.....	8
Tabela 4.2. Distância interplanar e parâmetro de rede para o difratograma feito na liga 8CR.....	4
Tabela 4.3. Análises químicas de composição realizadas por EDS na matriz e precipitados da amostra 8CR.....	5
Tabela 4.4. Análises químicas de composição realizadas por EDS na matriz e precipitados da amostra 2CR.....	6
Tabela 4.5. Valores de dureza e microdureza obtidos para as amostra 8CR e 2CR.....	9
Tabela 4.6. Temperaturas de transformação de fase austenita e martensita e sua temperatura de histerese para amostra de 8,00mm.....	6
Tabela 4.7. Temperaturas de transformação de fase austenita e martensita e sua temperatura de histerese para amostra de 2,62mm.....	1
Tabela 4.8. Resultados do ensaio de microdureza (HV0,5).....	6
Tabela A1. Composição quantitativa % peso para a amostra de 8,00mm, 8CR	7

## LISTA DE SIMBOLOS E NOTAÇÕES

Ni-Ti	Níquel Titânio
at-%	porcentual atômico.
FRX	Fluorescência de raios X
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de varredura
CR	Condição inicial da amostra, como recebida.
MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
EDS	Espectroscopia de energia de raios X
EMF	Efeito de memória de forma
SE	Superelasticidade
$M_s$	Temperatura de inicio da transformação da fase martensita no resfriamento.
$M_f$	Temperatura final da transformação da fase martensita.
$A_s$	Temperatura de início da transformação reversa da martensita em austenita.
$A_f$	Temperatura em que a transformação reversa da martensita em austenita é completada
B19'	Estrutura da fase martensítica monoclinica em ligas Ni-Ti
$\sigma^{Mf}$	Tensão para finalização da transformação martensítica.
$\sigma^{Af}$	Tensão para finalização da transformação austenítica.
$\sigma^{Ms}$	Tensão para começo da transformação martensítica.
$\sigma^{As}$	Tensão para começo da transformação austenítica.
$\sigma$	Tensão.
$\varepsilon$	Deformação.
$\varepsilon_M$	Deformação plástica
B <sub>2</sub>	Estrutura da fase austenítica em ligas Ni-Ti
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
UFRJ	Universidade federal Rio de Janeiro
ICDD	The international centre for diffraction data

# 1 - INTRODUÇÃO

As ligas de níquel titânio (Ni-Ti) são uma classe de materiais que apresentam propriedades mecânicas especiais que não são comuns em materiais convencionais ou usados com maior frequência em aplicações na engenharia.

Desde sua descoberta, as ligas de Ni-Ti passaram por extensas investigações de suas propriedades magníficas, e já são empregados em aplicações do mundo real. Estas ligas têm a capacidade de sofrer transições de fase micromecânicas, de forma reversível, que terminam em uma mudança de estrutura cristalográfica. As transformações de fase micromecânicas refletem-se macroscopicamente em duas propriedades essenciais e características destas ligas: a superelasticidade e a memória de forma. No entanto as ligas de níquel titânio (Ni-Ti) não são as únicas que têm estas propriedades, mas se diferenciam das outras por serem as únicas que alcançam até dez por cento (10%) de recuperação de forma, assim como também possuem uma elevada elasticidade. As propriedades descritas são devido a uma mudança de fase denominada como transformação martensítica (Falvo, 2008).

Para um melhor entendimento dos efeitos de memória de forma e pseudoelasticidade desta liga é muito importante estudar mais a fundo as suas variações microestruturais. Este trabalho tem o objetivo de caracterizar, analisar e correlacionar as propriedades microestruturais da liga pseudoelástica de Ni-Ti como recebida, e após tratamentos térmicos a temperaturas variáveis. Esta caracterização faz parte de um estudo preliminar onde no futuro será correlacionar a largura da histerese com o amortecimento dinâmico das ligas de Ni-Ti para aplicações em amortecedores dinâmicos de vibração. Como as ligas são muito sensíveis aos tratamentos térmicos, o estudo em questão possibilita a variação das temperaturas de transformação de fase, o que acarretará em diferentes áreas de histerese, ou seja, diferente resposta de propriedades mecânicas e amortecimento.

Neste trabalho, a liga será caracterizada microestruturalmente e será avaliada como diferentes temperaturas de tratamento térmico influenciam nas fases

presentes (austenita, martensita e fase R) e nas temperaturas de transformação destas fases na liga.

Para alcançar o objetivo proposto foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização, sendo elas: microscopia ótica (MO), fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia de raios X (EDS), além de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ensaios de dureza.

## **1.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **1.1.1 - OBJETIVO GERAL**

Caracterizar uma liga Ni-Ti em estado como recebido e após tratamento térmico por meio de: Microscopia ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por energia dispersiva de raios x (EDS), Difração de Raios x (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Dureza e Microdureza.

### **1.1.2 - Objetivos específicos**

- Observar as variações microestruturais (fase presente e dureza) da liga, após tratamento térmico, utilizando DRX, DSC, dureza e microdureza.
- Caracterizar a liga de Ni-Ti através de diferentes métodos, para que, estes dados possam ser incorporados a simulações ou algoritmos em projetos futuros.

## **1.2 - APRESENTAÇÃO DO TRABALHO**

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo o capítulo 1 a presente introdução.

No capítulo 2, é apresentada uma revisão teórica geral sobre as ligas de Ni-Ti.

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 de Ni-Ti entre outras.

Os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados no capítulo 4. Esta discussão traz uma análise inicial da caracterização microestrutural, de composição química e de fases cristalinas presentes na liga de Ni-Ti, com testes de fluorescência de raios X, de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura e ensaios de dureza.

As conclusões, recomendações e perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 5.

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1- LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA DE NÍQUEL TITÂNIO (NI-TI)**

As ligas de Ni-Ti são sistemas binários aproximadamente equiatômicos, esse tipo de liga possui geralmente uma composição em peso de aproximadamente 55% de Níquel e 45% de Titânio. Uma característica muito importante observada nesta liga é o efeito de memória de forma (EMF) e sua superelasticidade (SE).

A memória de forma e a superelasticidade não são características mecânicas únicas desse tipo de liga, essas propriedades também podem ser encontradas em outras ligas, como por exemplo, as ligas de CuZnAl, CuAlNi e AuCd. O que diferencia a liga de Ni-Ti das demais é a sua maior capacidade de recuperação da forma, enquanto essas ligas possuem recuperação de 3% a 8%, a liga de Ni-Ti pode apresentar uma recuperação de até 10% (Otsuka and Ren, 1998) (Chang,1951).

### **2.2- BREVE HISTÓRICO DAS LIGAS DE NI-TI**

As ligas com memória de forma (SMA) foram descobertas na década dos anos 30 por A. Ölander, que descobriu o efeito superelástico nas ligas de Au-Cd (Otsuka, 1998). Anos depois, Greninger e Mooradian observaram a fase denominada martensita quando esquentavam e resfriavam uma liga de Cu-Zn (Greninger and Mooradian, 1938). Após 1949, Kurdjumov e Khandros explicaram o efeito de memória de forma, regido pelo comportamento termoelástico da martensita (Kurdjumov and Khandros, 1949). Chang e Read observaram o efeito de memória de forma pela primeira vez em ligas de AuCd (Chang and Read, 1951). A descoberta mais importante neste tema foi em 1962 quando Buehler e outros pesquisadores, no Naval Ordnance Laboratory (NOL) da marinha dos EUA, agora Naval Surface Warfare Center, observaram o efeito de memória de forma (EMF) em ligas de níquel e titânio (Ni-Ti), que denominaram NI-TINOL acrônimo de Níquel-Titânio (Ni-Ti). As pesquisas realizadas pelo NOL sobre as ligas com memória de forma surpreenderam pela capacidade de recuperação da forma da liga, que foi de até 8%, em ensaios de tração (Buehler and Wang, 1967).

As descobertas de Buehler e Wang geraram a motivação para novas pesquisas no campo das ligas com memória de forma, comportamento mecânico e suas possíveis aplicações. Atualmente, a liga de NI-TINOL é uma liga comercialmente reconhecida, graças a suas propriedades de biocompatibilidade, resistência à corrosão e, obviamente, capacidade de recuperação de até 10% na deformação (Otsuka and Ren, 2005).

### **2.3- LIGAS NI-TI PELA MEMORY- METALLE GMBH**

Alguns fabricantes fornecem a classificação dos tipos de ligas que existem no mercado, como por exemplo, Memory Metalle GmbH faz-se a distinção entre 7 ligas comerciais como se apresenta na seguinte classificação, fonte ([http://www.memory-metalle.de/html/03\\_knowhow/PDF/MM\\_13\\_alloytypes\\_e.pdf](http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_13_alloytypes_e.pdf)).

- Liga N: liga superelástica, temperatura de início de transformação  $A_f$  em torno de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $15^{\circ}\text{C}$ . Esta liga é amplamente usada em medicina, por exemplo, como em fios-guia de instrumentos médicos e implantes. A composição aproximada da liga é de 51 at-% de Ni, é uma liga receptiva aos tratamentos termomecânicos;
- Liga S: liga superelástica, temperatura de início de transformação  $A_f$  em torno de  $0^{\circ}\text{C}$ , igualmente a liga N, é utilizada amplamente em medicina. A composição aproximada de Ni é de 50,8 at-%;
- Liga C: liga superelástica dopada com Cromo (Cr), temperatura de início de transformação  $A_f$  entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e os  $-20^{\circ}\text{C}$ , esta liga tem uma rigidez superior as ligas anteriores. A composição de teor Cr é próxima a 0,25% em peso;
- Liga B: liga com memória de forma, temperatura de início de transformação  $A_f$  de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $35^{\circ}\text{C}$ , usada em implantes no corpo humano, ortodontia, prótese entre outras aplicações. Na sua composição tem aproximadamente 50,2% a 50,4% de Ni;
- Liga M: liga com efeito de memória de forma, temperatura de início de transformação  $A_f$  entre os  $55^{\circ}\text{C}$  e os  $65^{\circ}\text{C}$ . Composição aproximada entre os 50,0% a 49,8% de Ni;

- Liga H: liga com memória de forma, temperatura de início de transformação  $A_f$  é mais elevado que as ligas anteriores, em torno de 95°C a 110°C, usada geralmente como atuador. Sua composição tem entre 49,6% e 49,4% de Ni;
- Liga S: Também chamado de Flexinol™ Wire. É a combinação das ligas M e H, resulta num atuador com alta resistência a fadiga. A sua temperatura  $A_f$  aproxima-se dos 100°C.

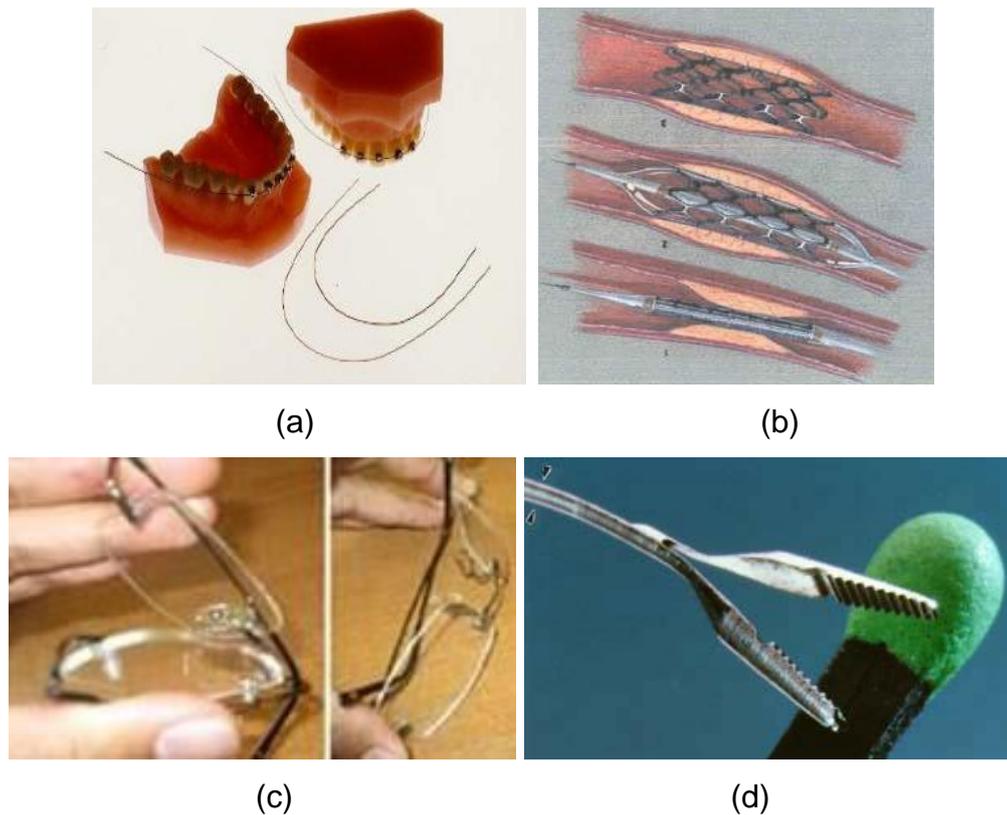
## 2.4- APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NI-TI

As ligas de Ni-Ti por apresentarem inúmeras propriedades especiais (memória de forma, superelasticidade, biocompatibilidade, resistência à corrosão) possuem uma grande aplicação tecnológica. As aplicações iniciais das ligas de Ni-Ti vão desde o campo aeroespacial até o industrial, sendo utilizados em juntas de tubos hidráulicos, conectores para válvulas de segurança, conexões sem solda, e até como atuadores (graças a sua sensibilidade à temperatura) (Otsuka and Waiman, 1998) (Sashihara et al., 2006).

Atualmente, o NI-TINOL possui uma grande utilização em produtos de diferentes segmentos da indústria e até mesmo na medicina. Com o aumento das pesquisas e o desenvolvimento desse tipo de liga, a sua comercialização começa a ficar cada vez mais comum e viável (Biscarini et all, 2008).

Podem ser encontradas aplicações dessa liga em produtos como, por exemplo, fios ortodônticos, pinças cirúrgicas, *stents* (utilizados para aumentar o diâmetro de vasos e impedir o entupimento de artérias), grampos para reabilitação de ossos, assim como também em armações de óculos, aros para bojos de sutiãs, protetor de calcanhar acoplado em calçados e até partes de automóveis (Sashihara et al., 2006) (Russel and Pelton, 2000) (Otsuka and Waiman, 1998).

Na figura 2.1 é possível observar alguns exemplos de aplicação das ligas de Ni-Ti.



**Figura 2.1:** Diferentes aplicações das ligas Ni-Ti (Ryhanen, 1999) (Fernandes, 2006) (a) Fio ortodôntico feito de Ni-Ti (b) Stents auto expansíveis com memória de forma, (c) Armação de óculos feita de Ni-Ti superelástico. (d) Pinça cirúrgica feita de Ni-Ti

## 2.5- PROPRIEDADES DA LIGA DE NI-TI

Na tabela 2.1 estão descritas as principais propriedades das ligas de Ni-Ti.

Tabela 2.3. Propriedades da liga Ni-Ti (<http://www.sma-inc.com/> Shape Memory Applications, Inc.)

<b>Propriedades Térmicas</b>	<b>Austenita</b>	<b>Martensita</b>
Ponto de Fusão (°C)	~ 1310	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6,45	
Resistividade (μΩ.Cm)	100	70
Condutividade elétrica (W/m.k)	18	8.5
Capacidade Calorífica (J/Kg.k)	400	
<b>Propriedades Características do Efeito Memória de Forma</b>		
Temperaturas de Transformação (°C)	-210 a 110	
Deformação Recuperável %	8.5	
Histerese de Temperatura (°C)	15 a 25	
Resistência à Corrosão	Excelente	

## 2.6- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO

O diagrama de fases da figura 2.2 foi desenvolvido por MASSALSKI (Otsuka and Waiman, 1998) para as ligas de Ni-Ti. Mas antes de ser aceito, o diagrama foi um tema de controvérsia durante quase três décadas, quando finalmente foi estabelecido.

Atualmente, é usado amplamente na indústria como referência para a fabricação e têmpera destas ligas. O diagrama de equilíbrio é uma boa referência para os trabalhos de tratamentos térmicos da liga de Ni-Ti para temperaturas acima de 600°C.

Observando o diagrama de fases do sistema em equilíbrio da liga Ni-Ti, pode-se observar facilmente dados como: o ponto de fusão para qualquer composição da liga, as fases sólidas estáveis a algumas temperaturas e as variações das transformações de fases com a temperatura.

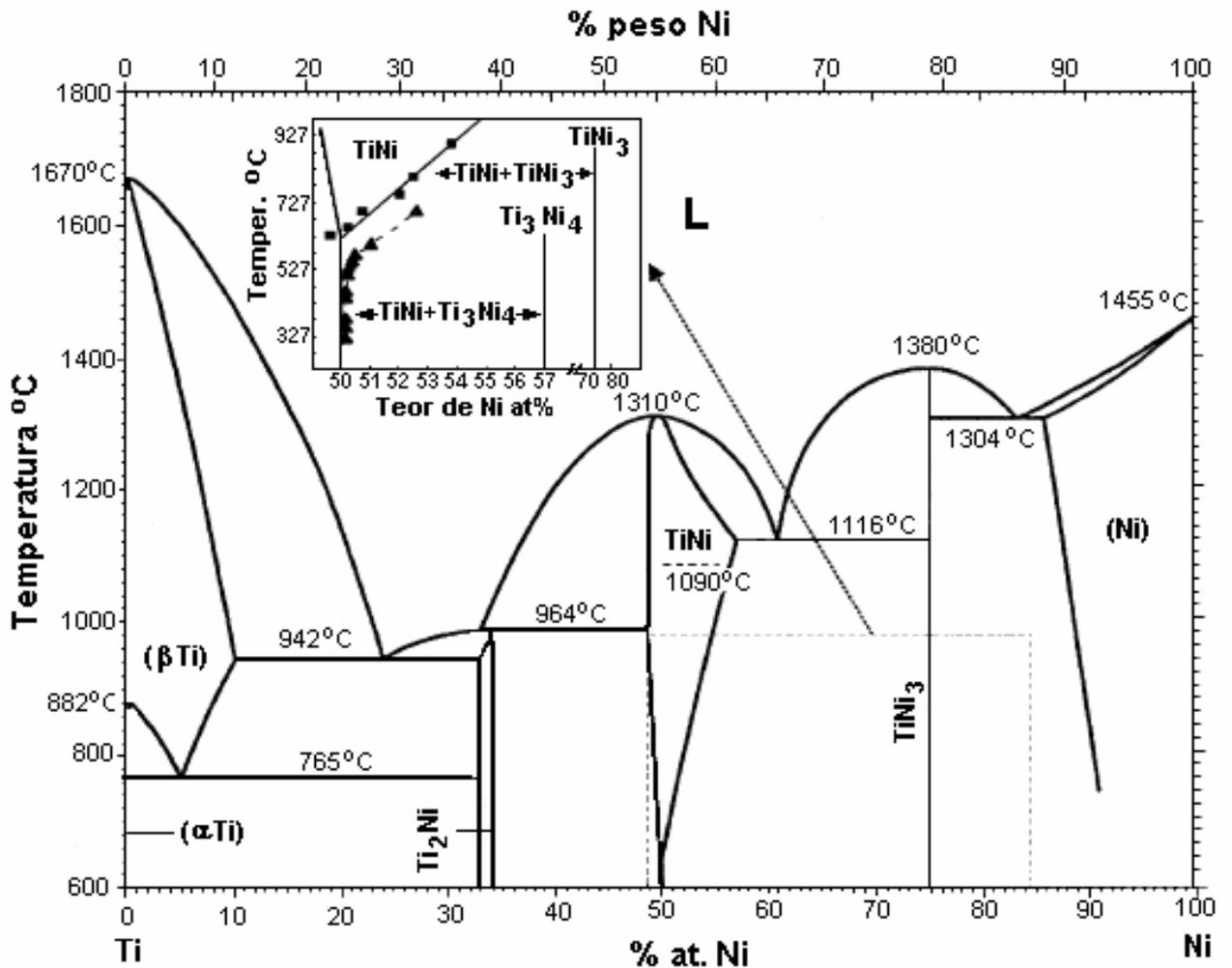
Na temperatura de 1090°C e cerca de 50 at-% Ni, há uma fase sólida estável limitada por duas fases sólidas metaestáveis. Pela esquerda da fase estável (Ni-Ti) encontra-se a fase (Ti<sub>2</sub>Ni) com porcentagens entre 33 at-% e 34 at-% de níquel e a direita há a fase (TiNi<sub>3</sub>) composta por cerca de 75% em níquel.

A fase Ti<sub>2</sub>Ni tem quase a mesma estrutura que a fase Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O e podem ser confundidas na liga, a estrutura é cúbica de face centrada (fcc), a fase Ti<sub>2</sub>Ni é uma fase que existe comumente nas ligas de Ni-Ti quando o titânio está em maior proporção que o níquel. Seu parâmetro de rede é:  $a = 0,11278$  nm. (Martinez, 2001).

A fase TiNi<sub>3</sub> é uma fase em equilíbrio estável quando o teor de níquel na liga binária é maior do que o de titânio, a estrutura é ordenada do tipo hexagonal com os seguintes parâmetros de rede:  $a = 0,51010$  nm,  $c = 0,83067$  nm e  $c/a = 1,6284$  (Otsuka and Waiman, 1998).

A fase Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> é uma fase metaestável que tem uma estrutura romboédrica (ou trigonal), os parâmetros de rede são:  $a = 0,670$  nm  $c = 0,1138$  nm.

Nishida et al, (1986). Em seu trabalho apresenta os processos de formação destes precipitados ( $Ti_2Ni$ ,  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$ ) e as temperaturas de envelhecimento mais detalhadamente.



**Figura 2.2:** Diagrama de fases da liga Ni-Ti. Fonte: Otsuka and Ren, 2005

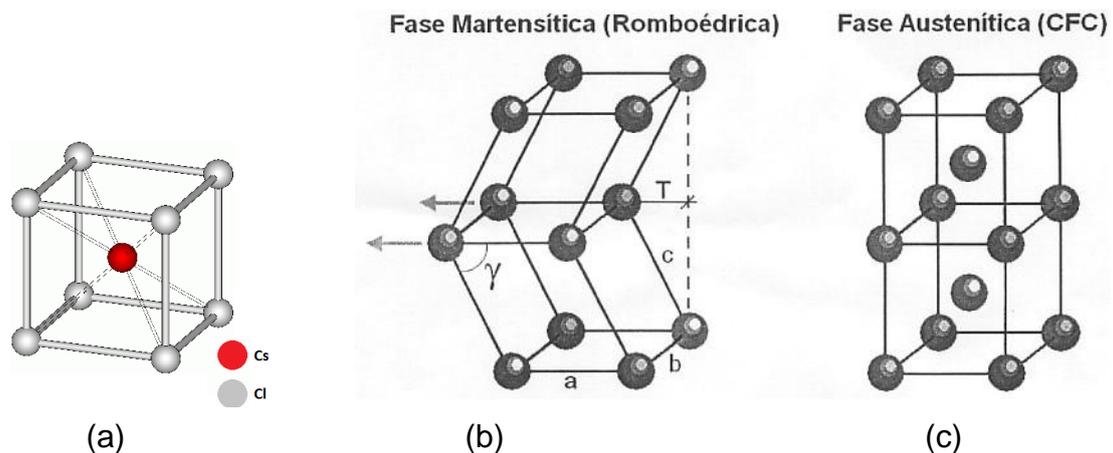
Para efeitos de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE) as ligas de Ni-Ti de porcentagens de 50 at-% : 50 at-% são feitas através de tratamentos termomecânicos. A composição final de interesse para estas ligas é a Ni-Ti +  $Ni_4Ti_3$ . A fase  $Ni_4Ti_3$  é muito importante para o efeito de memória de forma, porque ela atua diretamente na liga, pois quando a fase Ni-Ti está se desenvolvendo, formam-se campos de deformação ao redor dos contornos de grão compostos de  $Ni_4Ti_3$ , aumentando a propriedade de recuperação da forma (Otsuka and Wayman, 1998).

## 2.7- FASES PRESENTES NA LIGA DE NI-TI

### 2.7.1 Fase Austenita B2 e Martensita B19'

A fase austenita B2 ou fase mãe como é conhecida nas ligas de Ni-Ti apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), como pode ser observado na figura 2.3(b). Sua estrutura é muitas vezes comparada com a estrutura de CsCl figura 2.3(a), que possui a mesma estrutura cristalina, os parâmetros de rede da literatura variam muito já que qualquer porcentagem de composição adicional na liga binária pode alterar este parâmetro, mas geralmente estes parâmetros de rede ficam entre 0,29 nm e 0,31nm para liga do tipo equiatômica (Martinez, 2001).

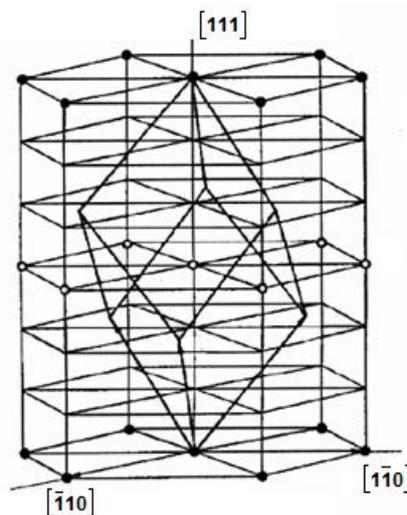
Na figura 2.3(c) pode-se observar a fase martensita, que é também conhecida como fase B19', ela pode apresentar até 24 variantes em sua estrutura, devido ao tipo de transformação que for submetido o material. A estrutura martensita da figura 2.3(c) apresenta normalmente parâmetros de rede da estrutura monoclinica e teor de Ni 49,75 at-%. Os parâmetros são:  $a = 0,2889$  nm,  $b = 0,4120$  nm,  $c = 0,4622$  nm e  $\gamma = 96,86^\circ$  (Funakubo, 1987).



**Figura 2.3:** Estrutura cristalina das fases (a) Estrutura CsCl (Askeland, 2004)(b) Estrutura austenita da liga Ni-Ti (c) Estrutura Martensita da liga Ni-Ti (fonte: [www.feng.pucrs.br/~eleani/.../memoriaforma.ppt](http://www.feng.pucrs.br/~eleani/.../memoriaforma.ppt))

### 2.7.2- Fase R

A fase R durante muito tempo foi considerada um fenômeno isolado, ou como um efeito precursor da transformação martensítica, mas agora é aceita como uma transformação martensítica, porque ocorre pelos mesmos mecanismos dessa transformação. Estruturalmente, a fase R tem uma estrutura trigonal que pode ser descrita por conveniência como uma rede tipo hexagonal, conforme a figura 2.4; um exemplo de parâmetros de rede da fase R para a liga Ni-Ti são:  $a_R=0,738$  nm. ;  $c_R=0,532$  nm. Pode-se dizer que a fase R é uma distorção ortorrômbica da fase mãe B2, na direção  $[111]$  como pode se observar na figura 2.4



**Figura 2.4.** Estrutura da fase R, (Otsuka and Waiman, 1998) (Otsuka and Ren, 2005).

A presença da fase R, nas ligas de composição Ni-Ti está associada à composição química das mesmas e se favorece pela adição de elementos de liga metálicos como alumínio e ferro. Surge também devido a campos de tensão que são gerados na liga pela introdução de discordâncias ou por precipitados coerentes (Stróz et all, 2000).

A fase R pode ocorrer através de três formas: uma quando certa concentração de Ni na liga equiatômica for substituída por Fe ou Al, outra quando a liga de Ni-Ti com teores maiores de 50,5 at-% de Ni sofrer envelhecimento a determinadas temperaturas causando formação de precipitados  $Ni_4Ti_3$ , e a última forma

encontra-se quando se faz tratamentos a quente nas ligas e depois trabalho a frio, criando estruturas de discordâncias reorganizadas (Matheus, 2008).

## 2.8 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

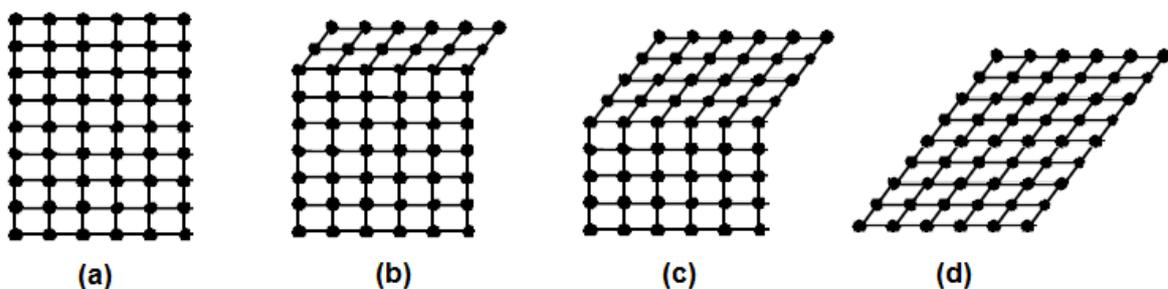
De acordo com (BURKE, 1965), a transformação martensítica é definida como uma transformação na qual o crescimento dos cristais acontece através de um movimento coordenado de muitos átomos do cristal matriz, de tal forma que gera uma estrutura final, sendo a distância através da qual qualquer átomo move-se no curso da transformação, uma fração de um espaçamento de rede.

O termo martensita fez, inicialmente, referência a um microconstituente de elevada dureza presente nos aços e formado após um resfriamento rápido, de forma que uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), denominada Austenita passava a uma fase tetragonal centrada, chamada martensita, mediante uma transformação do estado sólido chamada transformação martensítica. Posteriormente, o termo foi generalizado para incluir outras transformações de fase, que apresentam certas características típicas das transformações dos aços, presente também em outros materiais, como ligas não ferrosas, metais puros, cerâmicas e compostos inorgânicos, entre outros (Wollants *et. al.*, 1993 *apud* Martínéz,2001; Callister,1997).

Os materiais que apresentam transformações martensíticas podem se dividir em dois importantes grupos, os quais apresentam características diferentes, são eles: as ligas termoelásticas e as não termoelásticas (Otsuka e Kakeshita, 2002). As ligas com transformações não termoelásticas apresentam uma mudança de volume considerável, originando uma grande deformação, nela o auto-acomodamento das diferentes variáveis dentro de uma única estrutura é complexo, a histerese tem uma região muito ampla que dificulta a transformação inversa. Este tipo de transformação não termoelástica encontra-se nos aços ao carbono (FeC), ligas de ZrNb, ZrO, entre outras. A diferença da transformação termoelástica em relação a não termoelástica é a mudança do volume que é pequeno e as variantes dentro da estrutura, que acomodam-se para diminuir ou minimizar a distorção global. Dentro deste grupo encontram-se as SMA, onde os

exemplos mais típicos são as ligas a base de Cu e Ni: CuAlNi, CuAlBe, NiTi, (Osendi and Moya,1982)

O processo básico de transformação martensítica é apresentado de forma esquemática na figura 2.5. Em (a) apresentamos o esquema da estrutura austenita, e a progressão para a estrutura totalmente martensita que vai desde (b) até (d). Na transformação, o movimento dos átomos é progressivo, onde cada conjunto de átomos desloca-se apenas uma pequena distância, como resultado desse movimento coordenado de átomos, obtém-se a estrutura martensita. Esta nova estrutura tem volume e forma diferente da condição inicial.

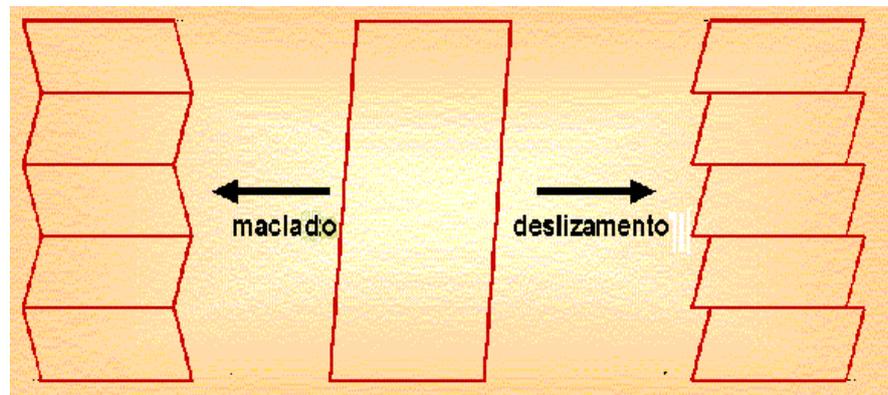


**Figura 2.5.** Processo de transformação da austenita em martensita (Falvo, 2008).

A transformação martensítica é uma transformação de fase no estado sólido de tipo displaciva (Wayman, and Duering, 1998), ou seja, sem difusão atômica, que é promovida pelo movimento cooperativo e ordenado entre os átomos desde a fase mãe até a outra fase cristalina menos estável. Além disso, esta transformação não troca ou altera a natureza química da fase mãe, para as ligas de Ni-Ti a fase mãe corresponde à fase B2 (Nishiyama et all, 1978) (Callister, 1997).

Finalmente, o processo de transformação martensítica completa-se quando a nova estrutura é submetida a processo de acomodação que se faz por um mecanismo de deslizamento (escorregamento) ou de maclação (figura 2.6). Aqui tem-se que ressaltar que existe uma diferença muito importante entre a deformação por deslizamento e por maclação: a primeira sofre uma deformação permanente enquanto a segunda tem uma deformação reversível. Para o efeito de memória de forma a acomodação deve acontecer totalmente por maclação

para que ocorra a transformação martensítica termoelástica reversível (Moringa,1993).



**Figura 2.6-** Mecanismos de acomodação por deslizamento e por maclação (fonte: [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm07/pfcm7\\_4\\_3.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm07/pfcm7_4_3.html)).

A transformação martensítica nas SMA pode ser induzida por temperatura ou por tensão, conforme descrito a seguir.

## 2.9- TRANSFORMAÇÕES DA MARTENSITA

### 2.9.1- Transformações induzidas por temperatura

OTSUKA e WAYMAN (1998) definiram as temperaturas de transformação de fase, que posteriormente foram aceitas e estabelecidas na norma ASTM F 2005-5, conforme descrito abaixo:

$M_s$ — Temperatura de início da transformação da fase martensita, no resfriamento.

$M_f$ — Temperatura final da transformação da fase martensita.

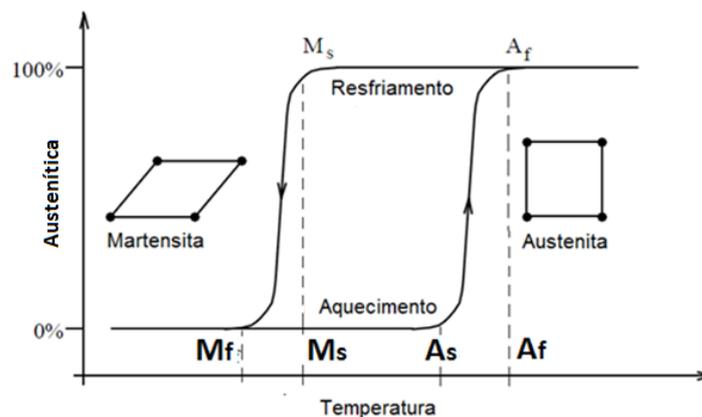
$A_s$  – Temperatura de início da transformação reversa da martensita em austenita, no aquecimento.

$A_f$ — Temperatura em que a transformação reversa da martensita em austenita é completada sob aquecimento.

Na figura 2.7, pode-se observar a histerese da transformação martensítica induzida pela temperatura. Quando a temperatura se eleva, até alcançar a

temperatura  $A_s$ , a martensita começa a se transformar na fase austenita, à temperatura  $A_f$  toda a martensita está completamente transformada em austenita. Ao se diminuir a temperatura, onde a fase do material é 100% austenita, a austenita começa a transformação inversa da martensita à temperatura  $M_s$  até a temperatura  $M_f$ , onde todo o material já é 100% martensita.

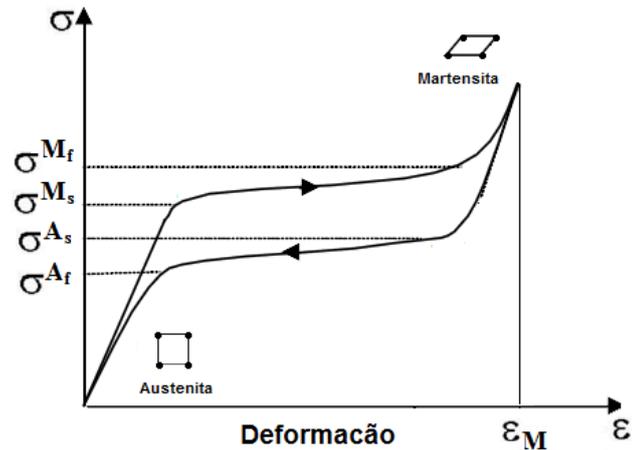
Esta diferença de temperatura entre  $A_s$  e  $M_s$  deve-se à energia adicional que o material precisa para começar a nucleação da fase martensítica. A presença de precipitados facilita a nucleação ao aumentar a energia no ponto que os contém. Da mesma maneira, as diferenças de temperatura entre  $M_s$ - $M_f$  e  $A_s$ - $A_f$ , que caracterizam a facilidade da transformação da liga, são devidas à energia elástica armazenada durante o processo de transformação. A histerese da transformação é resultante das diferenças entre  $A_s - M_f$  e  $A_f - M_s$ , ou seja, temperaturas de início e final das transformações (Ortin,1988; Ahlers,1974; Guillermany,1990; *apud* Martínéz,2001)



**Figura 2.7.** Esquema das transformações induzidas pela temperatura (Strandberg. 2006).

### 2.9.2- Transformação induzida por uma tensão externa

A transformação martensítica, induzida por tensão externa constante, caracteriza-se por ter um arranjo de placas martensítica com ângulos de  $45^\circ$  em relação à direção de força aplicada. Então, devido a isso, neste processo o material tem volume constante, mas sua forma sofre mudança. Em uma direção favorável energeticamente as placas podem crescer ou desaparecer (Zelaya, 2006).



**Figura 2.8.** Esquema do ciclo de tensão deformação na transformação martensítica,  $T > M_s$ . (Strandberg. 2006)

A figura 2.8 apresenta uma curva tensão – deformação típica associada a um processo de transformação martensítica.

A transformação martensítica induzida por aplicação de uma tensão externa, a uma temperatura constante acima de  $A_f$ , Partindo de um material na fase austenita observa-se que ao aplicar uma tensão tem-se primeiramente uma deformação elástica até  $\sigma^{M_s}$ , após a austenita começa a transformação para a fase martensita, esta transformação termina quando o material estiver totalmente na fase martensítica, ou seja, em  $\sigma^{M_f}$ , sim é aplicado mais tensão sobre o material, este continua sofrendo uma deformação plástica acima de  $\epsilon_M$ , e uma tensão maior ocasiona uma ruptura do material. (Strandberg. 2006)

Na descarga, a transformação inversa começa em  $\sigma^{A_s}$  e termina a uma tensão final de  $\sigma^{A_f}$ , até alcançar novamente a fase austenita.

É importante falar que a área delimitada por  $\sigma^{M_s}$  e  $\sigma^{A_s}$  da curva pseudoelastica, caracteriza a energia dissipada da liga e tem a mesma origem que a diferença de temperatura da transformação induzida por temperatura, descrita anteriormente. Elas aumentam linearmente com a temperatura e conseqüentemente, acima de uma determinada temperatura a deformação plástica da fase austenita aparece antes da formação da fase martensítica induzida por tensão (Wayman, 1983).

## 2.10- EFEITOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA

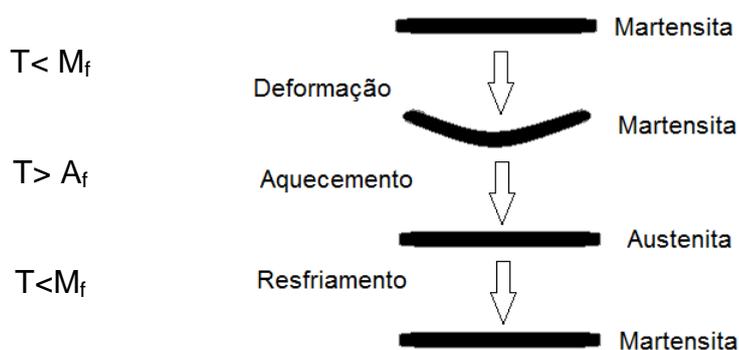
Geralmente, as ligas que apresentam uma transformação martensítica termoelástica possuem efeito de memória de forma, superelasticidade e Pseudoelasticidade. O efeito de memória de forma ocorre com mudança de temperatura, enquanto os efeitos de superelasticidade e Pseudoelasticidade podem ocorrer a temperatura constante.

### 2.10.1- Efeito de Memória de forma

O efeito memória de forma esta associado à transformação martensítica termoelástica, e pode ser simples ou reversível. O efeito memória de forma simples tem uma mudança de forma do material, e como resultado o material sofre uma deformação por maclação, consequência de uma deformação elástica no estado martensítico. Ao esquentar o material, este volta a ter sua forma original, quando estava na zona austenítica. O efeito de memória reversível é o resultado de um processo termodinâmico que geralmente se conhece como treinamento do material, onde permite se mudar de uma forma a outra só com ação da temperatura (Gil and Planell, 1998).

### 2.10.2- Efeito de memória simples

Na figura 2.9 descreve-se o processo de transformação de um material com efeito de memória, onde estando na fase martensita a uma temperatura abaixo da temperatura  $A_s$ , e ao aplicar-se uma tensão, esta tensão vai gerar uma deformação, mais quando a tensão é retirada a deformação mantém-se já que a acomodação por maclado não é reversível.



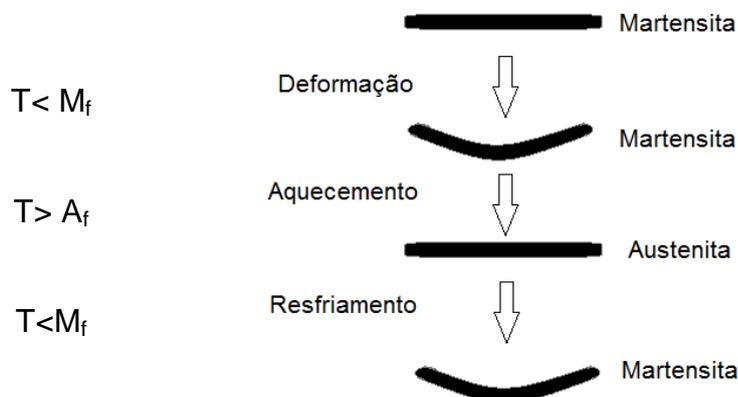
**Figura 2.9.** Efeito de memória de forma simples (Strandberg. 2006).

Neste processo, quando o material é aquecido passando pela temperatura  $A_s$ , ele começa a voltar a sua forma inicial por transformação inversa da martensita para austenita, finalmente ao alcançar a temperatura  $A_f$  a transformação se completa e o material recupera sua forma inicial. A forma não se altera no processo de resfriamento abaixo de  $M_f$  e a deformação só pode ser reativada deformando o material outra vez (Gil and Planet, 1998).

### 2.10.3- Efeito de memória de forma reversível

A figura 2.10 apresenta esquematicamente o processo de efeito de memória reversível, onde o material lembra a forma em altas e baixas temperaturas. Para obter este efeito, o material deve ser treinado, limitando o número de variantes da martensita. Isto é, o material é aquecido e arrefecido várias vezes indo pela faixa de temperatura de transição. O material deforma-se no estado frio a cada ciclo. A deformação excessiva da martensita vai introduzir discordâncias que estabilizam a configuração de martensita dos ciclos anteriores. (Gil and Planet, 1998)

Quando o material é aquecido acima de  $A_f$ , a martensita transforma-se em austenita, mas as discordâncias permanecem. Agora, se é realizado um arrefecimento para um valor inferior a  $M_s$  é formada novamente a martensita, acomodando os campos de tensões gerados pelos deslocamentos anteriores. Em cada ciclo, a martensita formada é similar aquela formada por deformação (Gil and Planet 1998).



**Figura 2.10.** Efeito de memória de forma reversível. (Strandberg. 2006)

#### 2.10.4- Pseudoelasticidade

A Pseudoelasticidade pode-se considerar como um comportamento de recuperação da deformação após do descarregamento, a temperaturas acima de  $A_f$ , quando a pseudoelasticidade ocorre pela transformação de fase de austenita para martensita o vice-versa

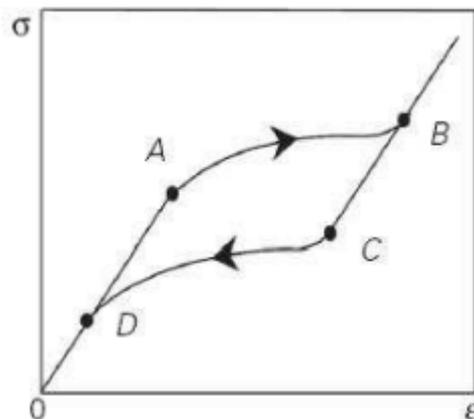
O comportamento de pseudoelasticidade observa-se quando uma carga é aplicada sobre a liga e depois descarregada, a uma temperatura maior que  $A_f$  associando uma tensão induzida pela transformação martensítica e a transformação inversa até a austenita na descarga. Normalmente observa-se uma grande histerese de tensão deformação, mas se essa transformação ocorre por movimento reversível de contornos de macla no estado martensítico (Otsuka and Wayman, 1998).

O comportamento de superelasticidade é próprio das ligas com memória de forma, quase mais de vinte vezes em comparação com outros materiais convencionais. O efeito é baseado na transformação interna da fase mãe, para isso é necessário a aplicação de uma força externa ao material, para que a liga sofra o processo de transformação martensítica, após a liberação desta força recupera-se a forma inicial, sem que precise aquecê-lo.

Assim, no caso do efeito memória de forma, a deformação induzida a um material em temperaturas abaixo de  $A_f$  pode ser eliminada com o aquecimento a uma temperatura acima de  $A_f$ . No efeito pseudoelástico, a deformação induzida acima de  $A_f$  pode ser eliminada com a remoção da tensão. Por tanto, os dois efeitos são essencialmente o mesmo fenômeno, o que os difere é o caminho no qual a transformação reversa é induzida, além disso, a recuperação de forma do efeito pseudoelástico é devido às transformações cristalográficas reversíveis, igual como ocorre no efeito de memória de forma (Andersan, 2006).

No grafico 2.11 se observa o efeito pseudoelastico mediante a tensão – deformação, quando uma carga mecânica causa uma resposta elástica até que essa resposta alcance um valor critico ponto A, a transformação de austenita – martensica acontece, terminando no ponto B. Neste momento a estrutura cristalográfica é totalmente composta por martensita detwinned. Para valores

maiores de tensão o SMA apresenta uma resposta linear. Agora com a descarga da carga mecânica o SMA mostra uma resposta elástica de recuperação, de B – C, e de C – D acontece a transformação da martensita em austenita. Do ponto D em diante acontece uma descarga elástica e o SMA volta ao seu estado inicial sem nenhuma pressão ou tensão residual decorrente do processo. No entanto, mesmo com os caminhos de transformação de austenita – martensita e martensita – austenita não serem coincidentes, existe um loop de histerese decorrente da energia dissipada (Lagoudas, 2008)



**Figura 2.11.** Representação esquemática da diferença do efeito de memória de forma e da superelasticidade. (Lagoudas, 2008)

Conclui-se então, que a condição essencial para que ocorram os efeitos de memória de forma e a Pseudoelasticidade é a reversibilidade cristalográfica do processo de transformação martensítica (Andersan, 2006).

## 2.11- TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS LIGAS DE NI-TI.

O tratamento térmico é uma operação ou um conjunto de operações realizadas em materiais no estado sólido que consiste no aquecimento a temperaturas determinadas, com posterior patamar isotérmico e subsequente resfriamento controlado até a temperatura ambiente (Callister, 1997).

Geralmente, quando se faz tratamentos térmicos nas ligas de Ni-Ti, é com o objetivo de controlar a presença dos precipitados na matriz da liga (Andersan, 2006)

Quando as ligas de Ni-Ti são submetidas a tratamentos térmicos diferentes precipitados podem ocorrer na matriz, dependendo da temperatura do tratamento. A 300°C e com tempos curtos (30 minutos a 1 hora) de tratamento ocorre a precipitação da fase  $Ni_4Ti_3$ . Para temperaturas mais elevadas e tempos mais longos a fase precipitada é  $Ni_3Ti$ , e em faixas intermediárias de temperatura e de tempo é possível encontrar como precipitado a fase  $Ni_3Ti_2$  (Vargas, 2007).

Os tratamentos térmicos podem conferir o efeito de memória de forma nas ligas de Ni-Ti, normalmente efetuado entre temperaturas de 500°C e 800°C, ou tempos mais longos (maiores de uma hora), de envelhecimento entre temperaturas de 300°C e 350°C (Andersan, 2006).

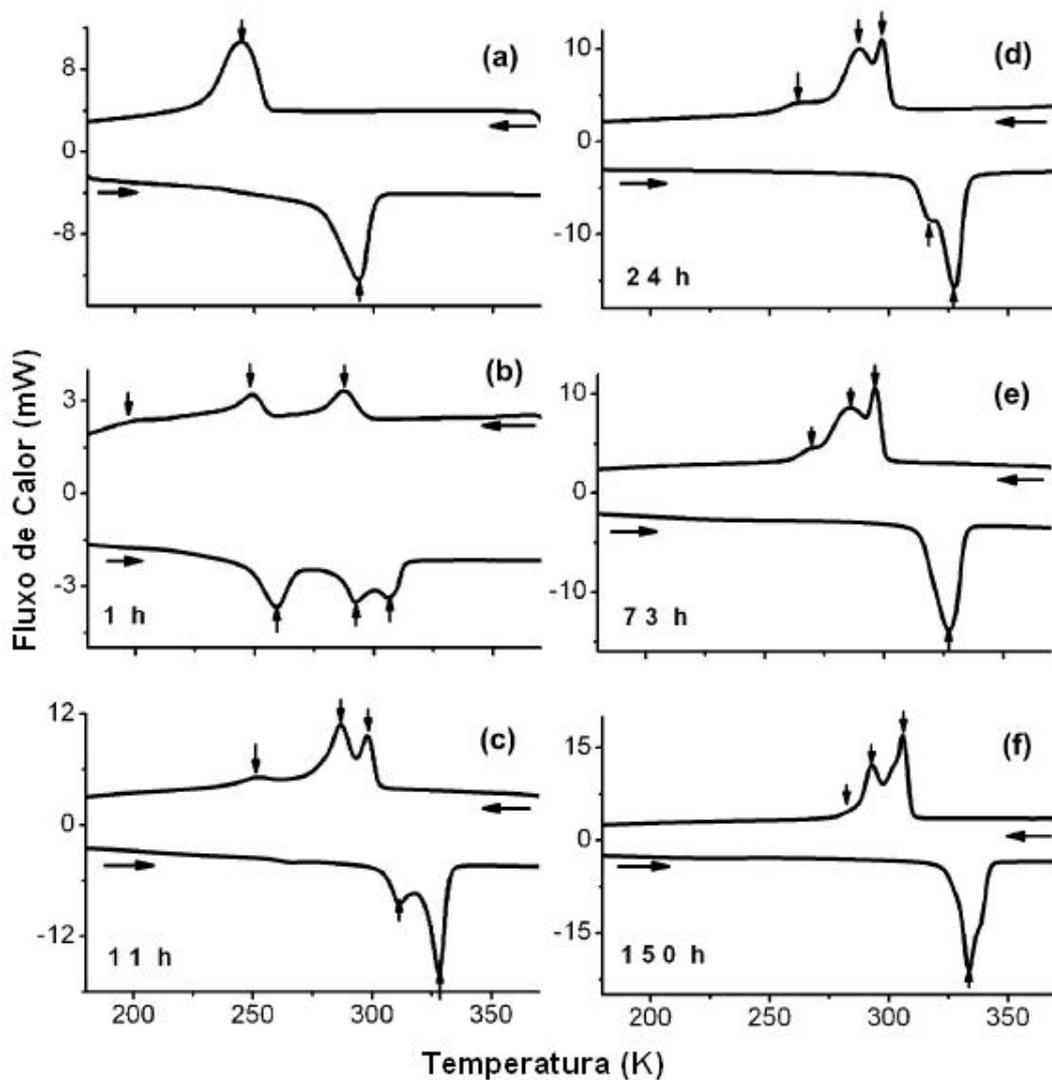
Geralmente, o tratamento térmico de envelhecimento faz com que apareça a fase-R nas ligas Ni-Ti, devido a um processo de heterogeneidade da composição criada na matriz da fase B2 pela presença dos precipitados de  $Ni_4Ti_3$ , permitindo duas transformações no resfriamento:  $B2 \rightarrow R$  e  $R \rightarrow B19'$ , e duas no aquecimento:  $B19' \rightarrow R$  e  $R \rightarrow B2$ . Segundo OTSUKA e REN (2005) apresentaram por meio de análises via calorimetria diferencial de varredura (DSC), resultados de transformações martensítica em múltiplas etapas para ligas ricas em Ni, envelhecidas em diferentes tempos e temperaturas, como mostra a figura 2.12.

O tratamento térmico de solubilização permite a dissolução dos precipitados de  $Ni_4Ti_3$  na matriz e assim, pode-se conseguir a solubilização da fase R, obtendo assim uma transformação de fase no resfriamento ou aquecimento de forma direta, em uma só etapa.

A temperatura de tratamento térmico é um parâmetro que afeta significativamente as propriedades das ligas de Ni-Ti. A temperatura de recozimento das ligas é ajustada de acordo com as especificações finais desejadas. Para se obter uma liga com bom comportamento superelástico, geralmente utiliza-se um tratamento de recozimento em médias temperaturas (350 a 450°C) que facilita a formação

dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , precipitados que dificultam o deslizamento de discordâncias e facilitam a escalagem (Ducos, 2006).

Segundo Otsuka e Wayman, (1998), ligas de Ni-Ti, com composição atômica acima de 50,5 at-% Ni, ou seja rica em Ni, melhoram as propriedades de superelasticidade, em resposta a tratamentos térmicos de recozimento entre 300°C e 500°C e elevam a força motriz para a precipitação de  $Ti_3Ni_4$ .



**Figura 2.12.** Curvas de DSC para amostras de Ni-Ti, Ti-50,6 at-% Ni: (a) solubilizado e tratado a 1000°C por 1 hora seguido de têmpera em água, (b)-(f) envelhecido a 450°C por 1, 11, 24, 73 e 150 horas respectivamente (Otsuka e Ren, 2005).

O endurecimento por efeito de tratamentos térmicos nas ligas de Ni-Ti ocorre na faixa de temperaturas de 300°C a 500°C, para ligas com teor de Ni superior a 50,5%at, e é devido principalmente pela precipitação da fase  $Ni_4Ti_3$ , quando estes precipitados são suficientemente finos (entre 10nm e 100nm), são coerentes e criam um campo de tensões de longo alcance, sem impedir o movimento das interfaces. (Otsuka and Ren, 2005) (SABURI, 1998)

Segundo Vargas (2007), os tratamentos que mais frequentemente são usados nestas ligas são o recozimento e a normalização, que consistem em submeter o material a temperaturas entre 450°C e 650°C em atmosferas controladas, por faixas de tempo não superiores a 60 minutos para massas de material relativamente pequenas, com posterior resfriamento ao ar ou dentro do forno com um fluxo de gás inerte a fim de evitar contaminação ou oxidação dos metais presentes na liga. Geralmente é assim que é feito o efeito de memória de forma com transformações de fase da matriz austenita B2 para a fase martensita B19' (Otsuka, 2005) (Santos 2006).

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e os métodos para a realização da caracterização da liga de estudo.

#### 3.1 - MATERIAL DE ANÁLISE

No presente trabalho foram usados fios de Ni-Ti superelástico, com 8,00 e 2,62 milímetros de diâmetro respectivamente, fabricados pela *Nitinol Devices & Componentes*. Na tabela 3.1 encontra-se a composição química, fornecida pelo fabricante do material.

**Tabela 3.1** Composição química das barras de Ni-Ti (*Nitinol Devices & componentes, www.nitinol.com*).

Componente	% em peso
Ni	54,5 a 57
Ti	Equilíbrio
C	500 ppm
O	500 ppm
N+O	0,05
Co	0,05
N	0,04
Cr	0,01
Cu	0,01
H	0,05
Fe	0,05
Nb	0,025

As amostras “Como Recebidas” (CR) foram cortadas e separadas, algumas foram reservadas como estado CR, e outras tratadas termicamente (TT). A tabela 3.2 apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras nos diversos processos.

Tabela 3.4. Condições das amostras de Ni-Ti.

Amostras	
Sigla	Condição
8CR	Como recebida
8TT350	Tratada termicamente a 350°C
8TT450	Tratada termicamente a 450°C
8TT550	Tratada termicamente a 550°C
8TT600	Tratada termicamente a 600°C
2CR	Como recebida
2TT350	Tratada termicamente a 350°C
2TT450	Tratada termicamente a 450°C
2TT550	Tratada termicamente a 550°C
2TT600	Tratada termicamente a 600°C

\*Os numerais 8 e 2 presentes nas siglas indicam os diâmetros nominais da amostra.

\*\* Taxa de aquecimento de 7°C/min, patamar de 30 minutos e resfriamento na água a temperatura ambiente.

### 3.2 - ANÁLISE METALOGRAFICA

A preparação das amostras foi realizada tomando-se como referência a norma padrão *Standard Guide for Preparation of Metallographic* (ASTM E3-11), seguindo as etapas de preparação metalográfica específicas: corte, embutimento, lixamento, polimento mecânico e ataque químico (Rohde, 2008)

O objetivo das análises MO, MEV e microdureza, foi determinar os constituintes, o tamanho dos grãos, observação de precipitados, distribuição e/ou textura da superfície das amostras.

Devido ao comportamento das ligas Ni-Ti com efeitos de memória de forma e superelasticidade, cujas transformações martensíticas podem ser induzidas mecanicamente durante o procedimento de corte, para evitar isso foi usado uma velocidade de corte muito lenta (0,005 mm/s) e a amostra foi continuamente refrigerada através da utilização de fluido refrigerante (óleo solúvel), a fim de se evitar encruamento do material. Os cortes foram realizados numa cortadeira de precisão automática *Struers*, modelo *Secotom15*, como se mostra na figura 3.1,

com rotação de 2200 rpm, e discos de corte de óxido de alumínio( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , código 30A20), com diâmetro de 200 mm e espessura 0,8 mm.



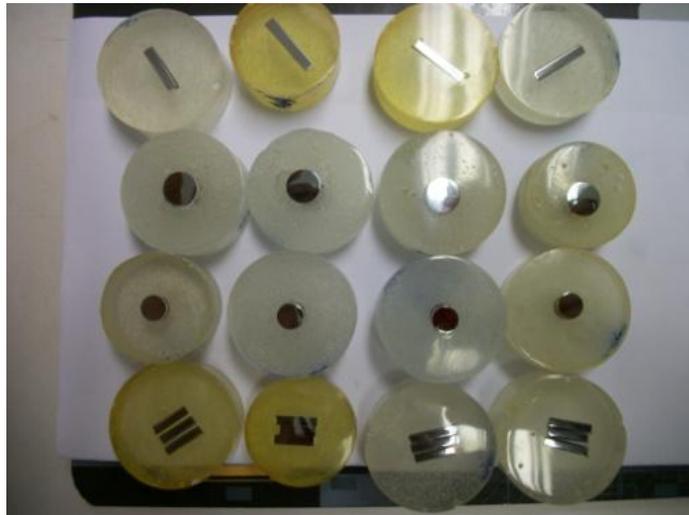
**Figura 3.1.** - Cortadeira elétrica Struers secotom15.

O embutimento das amostras foi realizado a frio, com resina acrílica Acritec F-800 e catalisador acitec F-810, a fim de facilitar o procedimento para que as amostras fossem aplainadas e polidas metalograficamente. A cura do embutimento foi de aproximadamente uma hora.

Foram embutidas diferentes amostras, como se pode observar na figura 3.2, para as diferentes técnicas de análise.

Para o ensaio de difração de raios X, conforme à número de amostras da tabela 3.2, dependendo da condição, foram cortadas 10 amostras, e para ter maior

superfície de análise do difratograma estes cortes foram longitudinalmente. Para os outros ensaios foram cortados transversalmente 10 amostras por cada um.



**Figura 3.2.** – Amostras de Ni-Ti, preparadas metalograficamente para os ensaios de MO, MEV e Microdureza.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas usando lixas de granulometrias de 240 até 2400, mudando a direção em um ângulo de 90° a cada troca de lixa (figura 3.3); polidas mecanicamente com um feltro, utilizando abrasivo de suspensão de alumina com 0,03  $\mu\text{m}$  para acabamento tipo espelho. O equipamento utilizado foi uma lixadeira manual Polipan-U – Pantec, a uma velocidade entre 250 e 300 rpm (figura 3.4).



**Figura 3.3** – Lixamento das amostras em lixadeira manual Polipan-U-Pnatec.

Na figura 3.4 pode-se observar o procedimento de polimento da amostra com o pano e a suspensão de alumina de cor branca e, finalmente as amostras desembutidas e polidas com acabamento espelhado.



**Figura 3.4** – Amostras polidas em feltro com abrasivo de suspensão de alumina para acabamento espelhado.

Após o polimento as amostras foram atacadas quimicamente para fazer os ensaios de microscopia ótica, microscopia ótica de varredura, o procedimento e materiais usados no ataque foram:

- 30 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ );
- 5 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ );
- 2 ml de ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ).

O tempo foi progressivamente aumentado até conseguir a observação parcial da microestrutura por meio de MEV, o melhor resultado obtido foi para um tempo de 60 minutos de ataque como sugere Magela (2010).

### **3.2.1- Microscopia Ótica (M.O.)**

As análises metalográficas foram feitas no laboratório de microscopia ótica (M.O) empregando o microscópio ótico Olympus BX51 e máquina Sony SSC-DC50A (figura 3.5), este procedimento foi importante para a verificação das superfícies

as amostras no processo de preparação metalográfica e observação parcial das fases presentes nas amostras de estudo.



**Figura 3.5.** – Microscópio óptico Olympus BX51 e máquina Sony SSC-DC50A.

### 3.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utiliza um feixe de elétrons entre 0,5KeV e 50KeV, os quais varrem a superfície da amostra. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Através desta técnica é possível alcançar aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20nm (Dedavid et all, 2007). As análises microestruturais das amostras de Ni-Ti, realizadas através do MEV, foram feitas no Laboratório de Microscopia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (UnB), utilizando o equipamento da figura 3.6 em condições de vácuo de  $3,6 \times 10^{-4}$  Pa.



**Figura 3.6** – Microscopia eletrônico de varredura, *JSM-7001F Scanning Electron Microscope*, Jeol.

### **3.3- TRATAMENTO TÉRMICO**

As ligas de NiTi são muito sensíveis à ser tratadas termicamente, por isso com objetivo de analisar o comportamento microestrutural da liga, foram feitos tratamentos térmicos de recozimento nas amostras, este procedimento foi realizado em um forno Nabertherm GmbH LHT 04/17, em ausência de atmosfera controlada, com taxa de aquecimento de 7°C por minuto até a temperatura desejada (350°C, 450°C, 550°C e 600°C), permanência na temperatura por 30 minutos e posterior resfriamento em água até a temperatura ambiente. A escolha destas temperaturas se justifica conforme (Otsuka na Ren, 2005) onde o mesmo cita a temperatura de 425°C como referência (Callister, 1997)

### **3.4- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

#### **3.4.1- Caracterização por Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A fluorescência de raios x (FRX) é uma técnica de análise não destrutiva, usada para identificação qualitativa e quantitativa de elementos químicos com número atômico, Z, acima de 8. Este método utiliza uma fonte de radiação gama (ou radiação x de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. O processo continua quando os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através do efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados dos átomos por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais externos das camadas K ou L. Quando o átomo perde energia, pode-se observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas L→K, M→K ou M→L. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação (Callister, 1997) (Schackelford, 1995) (Smith, 1998).

Baseado no método exposto acima foi verificado a composição química das ligas em estudo e comparada com os dados fornecidos pelo fabricante. O equipamento utilizado foi o FRX modelo EDX-720 do laboratório de raios X Instituto de Química

da Universidade de Brasília (UnB), as amostras não foram submetidas a nenhum procedimento de preparação específica, apenas limpeza com álcool em alta concentração.

### **3.4.2- Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

A EDS (*energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS) é uma técnica importante no estudo de caracterização microscópica de materiais, com a qual se pode complementar a análise de composição química do material de estudo. Esta técnica pode ser utilizada como parte das análises do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, que possui um detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo (Maliska, 2012). Desta forma, o conjunto hardware e software do sistema adquirem e geram o espectro relativo ao número de contagens de átomos em função da energia, em keV, identificando pontualmente elementos químicos presentes na amostra.

Esta técnica, além de fornecer espectros, realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem adquirida da amostra e gera também mapa dos elementos químicos sobre a imagem obtida. Com esta técnica de caracterização foram analisadas várias regiões da amostra, escolhidas aleatoriamente e, em seguida, calculada a média das composições químicas determinadas em cada região, também foram caracterizados os precipitados presentes no material.

As análises de EDS foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) no equipamento JSM-7001F *Scanning Electron Microscope*, Jeol; para o procedimento de análise, preparou-se as amostras segundo norma padrão (ASTM E3, 2011).

### **3.4.3 - Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)**

Com o intuito de caracterizar a estrutura cristalina da liga de Ni-Ti foi usado o método de difração de raios-X baseado no espalhamento dos fótons de raios-X pelos elétrons dos átomos da amostra (Magela, 2010).

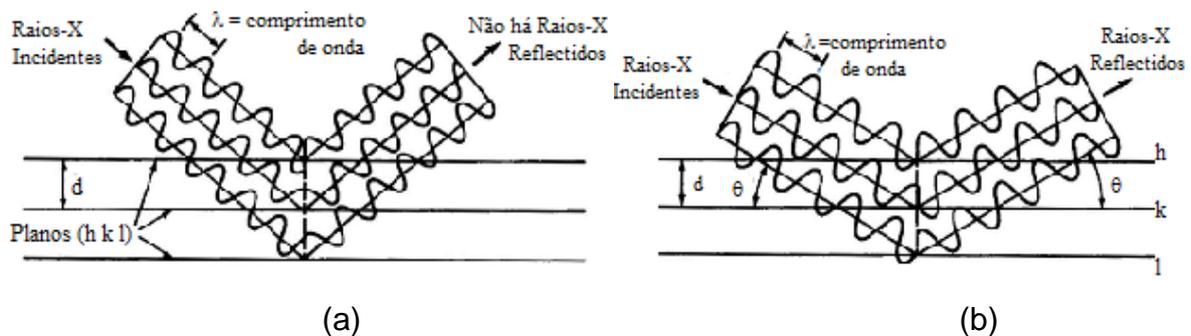
Para produzir raios-X na difração é necessário aplicar uma diferença de potencial da ordem de 35 kV entre um cátodo e um alvo metálico, que funciona como ânodo, mantidos em um tubo a vácuo. Quando o filamento de Tungstênio do cátodo é aquecido, libertam-se elétrons, por efeito termoiônico, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo que está calculado em 35kV, geralmente, ganhando assim energia cinética, a maior parte desta energia de colisão dos elétrons é convertida em calor e somente 1-2% desta é transformada em raios-X (Andersan, 2006).

A intensidade observada nos difratogramas depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas espalhadas pelos planos atômicos que constituem o material de estudo, conforme a lei de Bragg (equação 1) (Callister, 1997).

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (1)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada,  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência.

Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, e não se observará qualquer sinal de raios-X (Smith, 1998). Pode-se observar esquematicamente o fenômeno da difração na figura 3.7.



**Figura 3.7** - Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal, (a) interferência destrutiva, (b) interferência construtiva.

Neste trabalho, para determinar a estrutura e as possíveis fases presentes nas ligas de Ni-Ti realizou-se ensaios de DRX com equipamento cuja referencia é: *Ultima IV X-ray diffractometer, Rigaku* (figura 3.8), do laboratório de raios X do Instituto de Geociências da UnB. As condições do ensaio foram as seguintes: radiação Cu-K $\alpha$ , cristal monocromador de grafita, faixa  $2\theta = 10^\circ$  até  $120^\circ$  e incremento de  $0,02^\circ$ .

Os resultados de difração foram processados no programa *Crystallographica Search Match* e comparados com a base de dados do mesmo. No total foram analisadas cinco amostras de cada liga, uma no estado como recebido e quatro com tratamento térmico a temperaturas de  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ$  respectivamente. As amostras foram cortadas longitudinalmente para obter uma maior superfície de varredura, depois foram embutidas em uma chapa de alumínio igual ao porta-amostra do equipamento, conforme demonstrado na figura 3.9.



**Figura 3.8** - Difrátometro de raios X (DRX), *Ultima IV X-ray diffractometer, Rigaku*.



**Figura 3.9.** - Amostras cortadas longitudinalmente e embutidas em uma chapa de alumínio para ensaio de Raios X.

### 3.4.4 - Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura DSC, é uma técnica usada para avaliar as temperaturas de reação endotérmica e exotérmica nos materiais, assim como também as temperaturas de fusão, transição vítrea, transformações de fase e medição de calor ou capacidade calorífica.

No caso da Ni-Ti, a transformação exotérmica ocorre quando a martensita forma-se a partir da fase austenita no resfriamento, e a transformação endotérmica quando a fase austenita forma-se a partir da fase martensita no aquecimento. Com este método é possível identificar as temperaturas de início e do fim das transformações ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ).

O DSC proporciona uma medida visível das energias desprendida e absorvida, durante a transformação, já que os cadinhos onde são colocadas as amostras são aquecidos em condições iguais. Embora apresentem materiais distintos em seu interior, requerendo assim quantidades de energia diferentes para a análise. Através deste balanço é possível traçar os gráficos de fluxo de calor (Sichina, 2000).

O ensaio de DSC tem como objetivo principal determinar as temperaturas de transformação de fase austenita e martensita para as amostras de estudo. O equipamento utilizado foi um DSC *Netzsch 200 F3 Maia* (Figura 3.10) que possui uma faixa de temperatura entre  $-170^{\circ}\text{C}$  até  $600^{\circ}\text{C}$  e um *software* para análise dos resultados de nome *Proteus*. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Acústica e Vibrações (LAVI) da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ).

Para a análise em DSC, as amostras foram cortadas cuidadosamente para um peso entre 10mg e 30mg e limpas com água destilada e colocadas em ultrassom com acetona, por trinta minutos, para evitar contaminação no ensaio. Em seguida as amostras já prontas para a análise foram colocadas, uma de cada vez, em o cadinhos de alumínio para a realização dos ensaios, como pode-se observar na figura 3.10

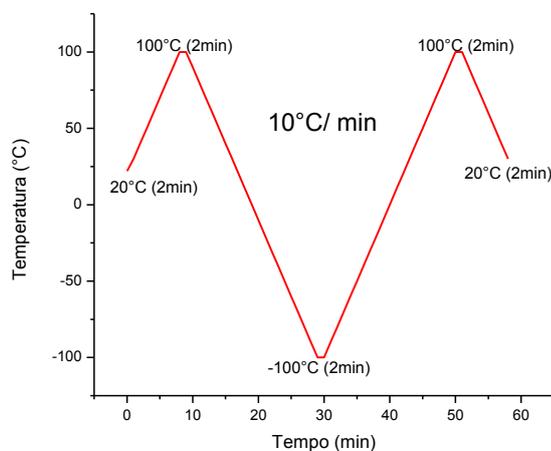


**Figura 3.10.** Calorimetro DSC *Netzsch 200 F3 Maia* e cadinhos de alumínio usados no ensaio.

Na programação do DSC utilizaram-se as seguintes condições de ensaio:

- Taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto;
- Estabilização de início a uma temperatura de 20°C por 2 minutos;
- Primeiro ciclo de aquecimento desde 20°C até 100°C e estabilização por 2 minutos;
- Primeiro ciclo de resfriamento desde 100°C até -100°C e estabilização por 2 minutos;
- Segundo ciclo de aquecimento desde -100°C até 100°C e estabilização por 2 minutos;
- Ciclo final de resfriamento desde 100°C até 20°C.

As condições são representadas esquematicamente (figura 3.11).



**Figuro 3.11-** Ciclo de aquecimento e resfriamento usados para o ensaio de DSC.

### 3.4.5 - ENSAIOS DE DUREZA ROCKWELL C

Realizou-se o ensaio de dureza apenas para a liga de 8,00 milímetros, devido ao reduzido diâmetro da liga de 2,62 milímetros, que impede a realização do ensaio, segundo a norma técnica ASTM E384.

O equipamento de dureza usado foi é Durômetro *modelo Rain-Rs Panambra* (figura 3.12), carga 150Kgf. (HRC), penetrador cone de diamante a 120°, escala preta.



**Figura 3.12** – Ensaio de dureza feito com o durômetro *modelo Rain-Rs Panambra*.

Após a calibração, para as amostras nas condições 8CR, 8TT350, 8TT450, 8TT550 e 8TT600. Foram selecionados quatro pontos na superfície da seção transversal para fazer os ensaios de dureza em cada amostra. Finalmente foram feitos cinco ensaios para cada amostra para um total de vinte medidas de HRC em cada condição.

### 3.4.6 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Segundo a norma ASTM E384, recomenda-se para medições de microdureza Vickers que as superfícies dos corpos de prova sejam polidas ou preparadas metalograficamente de modo que fiquem livres de defeitos.

Perfis de microdureza foram realizados para determinar a variação na mudança nos valores dureza das amostras em estado como recebido e tratadas termicamente. As análises foram feitas em um microdurômetro Zwick/Roell Idente ZHV (figura 3.13) do Laboratório de Propriedades Mecânicas, Departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ). Para os testes foi utilizada uma carga de 500g (HV0,5) e um tempo de aplicação da carga de 15s.



**Figura 3.13** - Indentações feitas no *microdurômetro Zwick Roell Idente ZHV*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, divididos em duas seções: amostras como recebido e amostras com tratamento térmico.

### 4.1-RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO

#### 4.1.1- Fluorescência de Raios-X – FRX

Foram realizados ensaios de FRX nas amostras de Ni-Ti para identificar a composição química das ligas, os resultados estão apresentados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Composição química das ligas 8CR e 2CR.

Componente	Composição (% peso)		
	FRX Liga 8CR	FRX Liga 2CR	Fabricante
Ni	57,446	57,772	54,5 - 57
Ti	42,235	41,836	Balance
Ca	0,159	0,155	---
Fe	0,1	0,110	0,05
Ac	0,059	---	---
Si	---	0,126	---

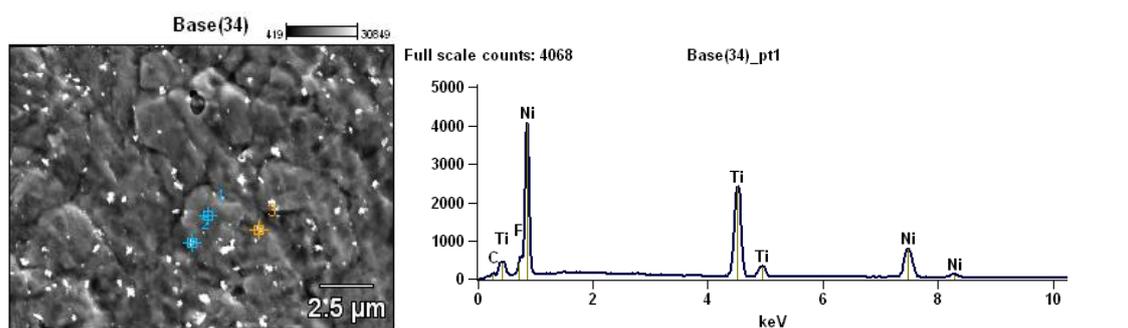
Estes resultados concordam com os dados fornecidos pelos fabricantes, mais na amostra 2CR, tem um valor não esperado de Si, mas é possível atribuir este resultado a uma contaminação do material ou do equipamento.

Para complementar os resultados de FRX, no anexo I apresenta-se uma tabela dos resultados, juntamente com os valores obtidos dos erros médios absolutos.

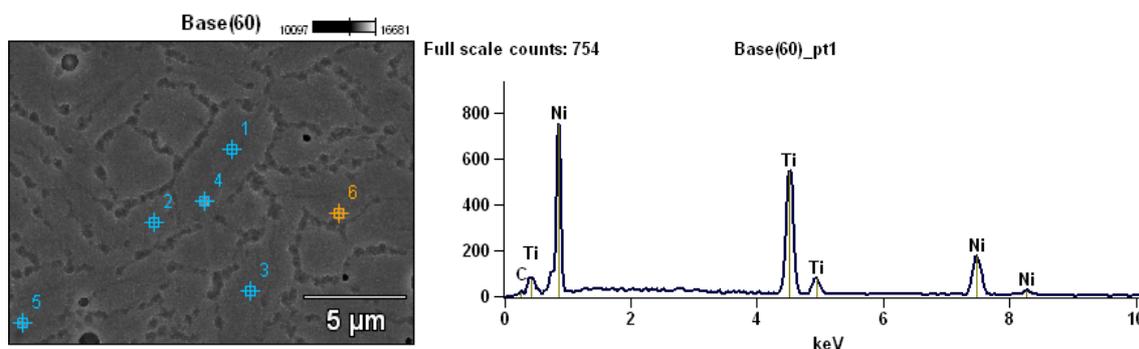
Segundo Otsuka e Wayman, (1998), as ligas de Ni-Ti que possuem percentuais atômicos acima de 50, 5 % peso de Ni, são consideradas ricas em Ni, resultado que favorece sua propriedade de pseudoelasticidade.

#### 4.1.2- Espectroscopia de Energia de Raios X – EDS

A análise da composição química por Espectroscopia de Energia de Raios-X (EDS), realizada no microscópio eletrônico de varredura, aleatoriamente em diferentes áreas da superfície das amostras no estado como recebido CR, para as amostras 8CR e 2CR, são apresentadas na figura 4.1 e complementam os resultados de composição obtidos por FRX.



(a)



(b)

**Figura 4.1** – Resultados gráficos das análises EDS para diferentes regiões das amostras (a) amostra 8CR, (b) amostra 2CR.

Os valores semi-quantitativos das composições químicas de cada região analisada por EDS foram de aproximadamente 55,6% de Ni, 42,7% de Ti e outros 1,63%.

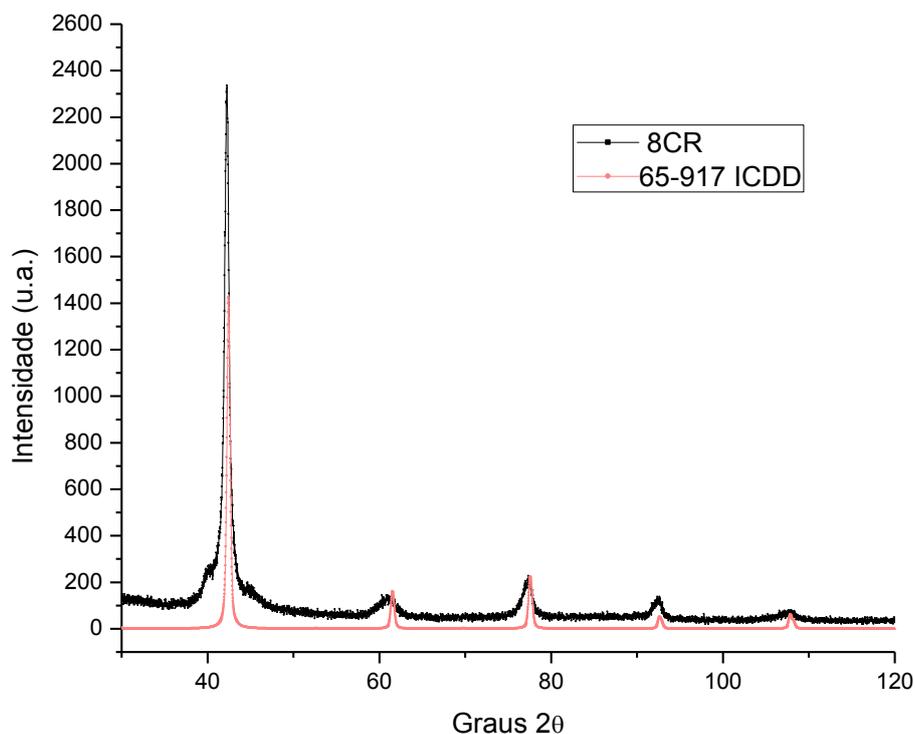
Os análises de EDS, mostrarem os grãos do Ni-Ti e em elos, um valor similar de % em peso de Ni e 2% menor de Ti em relação a os resultados de FRX.

### 4.1.3- Identificação das fases cristalinas por meio de Difração de Raios-X

A seguir são apresentados os espectros de DRX para as amostras 8CR e 2CR, figuras 4.2 e 4.3 respectivamente.

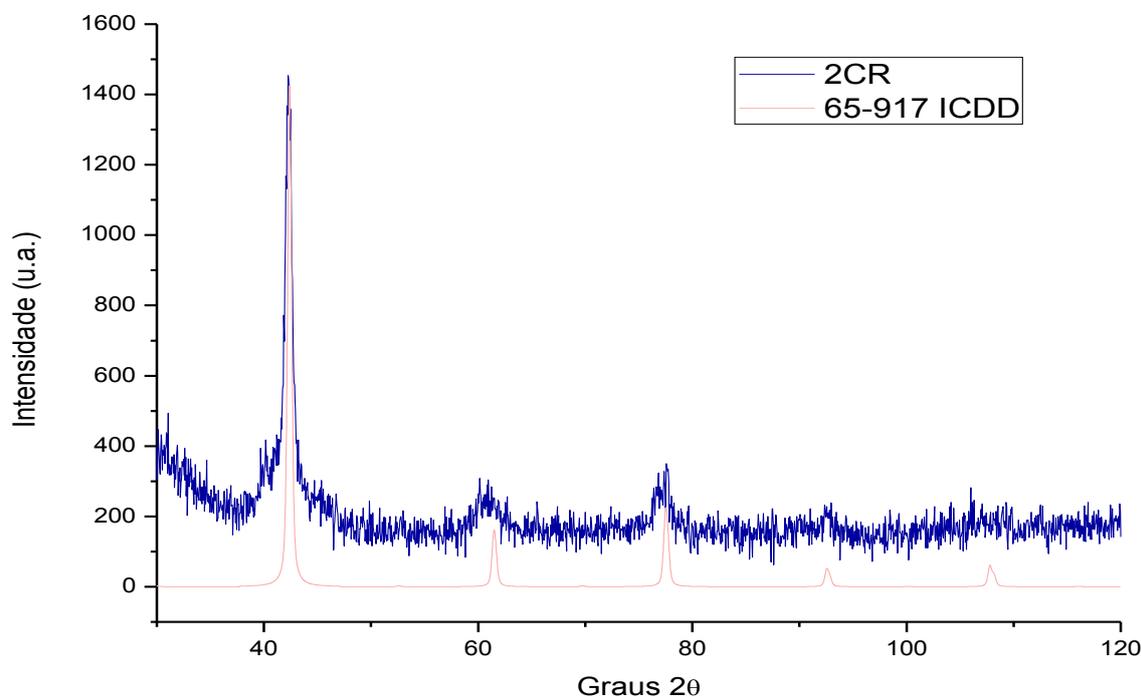
Observa-se, em ambos gráficos dos difratogramas, uma grande quantidade de fase austenítica, com estrutura B2, que está de acordo com o comportamento superelástico esperado pelo material a temperatura ambiente. No difratograma (figura 4.2) se observar a liga 8CR apresentando um pico de maior intensidade em:  $42,19^\circ$  e picos menores em  $60,7^\circ$ ;  $92,6^\circ$  e  $107,9^\circ$  que confirmam a fase austenita na amostra. Assim, é possível afirmar que, na amostra não, foi detectada presença de fase martensítica induzida por corte ou preparação da amostra.

Comparando os resultados por meio do software *Crystallographica Search Match* e com a base de dados cristalográficos do ICDD (*The International Centre For Diffraction Data*), podem ser identificados os mesmos picos encontrados na ficha de informação da difração do ICDD, PDF 65-917 (anexo II) e concluir que os picos principais concordam e indicam um sistema cúbico da fase B2 austenita.



**Figura 4.2-** Difratometria de Raios-X, DRX para amostra 8CR.

Da mesma forma foram analisados os resultados para a amostra 2CR conferindo a carta cristalográfica, figura 4.3.



**Figura 4.3-** Difractometria de Raios-X, DRX para amostra 2CR.

Nos difratogramas realizados, não se evidenciou nenhuma presença dos precipitados  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti$ ,  $Ni-Ti_2$ , mas não se descarta a presença deles devido às irregularidades presentes nos espectros.

Usando a lei de Bragg calcularam-se as distâncias interplanares e os parâmetros de rede para o difratograma da amostra 8CR que tem melhores resultados no difratograma, estes parâmetros estão descritos na tabela 4.2 a seguir.

**Tabela 4.2.** Distância interplanar e parâmetro de rede da liga 8CR.

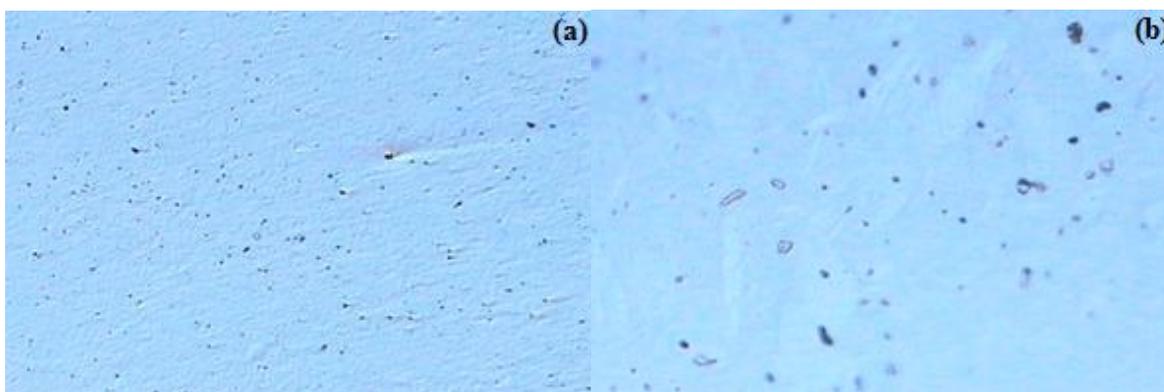
Planos cristalinos			Ângulos principais do difratograma		Distância interplanar (nm)	Parâmetro de rede a (nm)
h	k	L	$2\theta$	$\theta$		
1	1	0	42,19	21,095	0,214226174	0,3029616
2	0	0	60,7	30,35	0,152582624	0,3051652
2	1	1	92,6	46,3	0,106639004	0,2612111
2	2	0	107,9	53,95	0,095361781	0,1907236

As distâncias interplanares calculadas confirmam os resultados de difração de raios x, quando comparados com os resultados do pdf 65-917 do ICDD, o qual pode ser observado no anexo II.

#### 4.1.4 Observações da microestrutura

##### 4.1.4.1 Microscopia ótica

As imagens obtidas para as amostras 8CR e 2CR na seção transversal no microscópio ótico foram pouco significativas para a identificação das suas características microestruturais, como pode ser verificado na figura 4.4. Por esta razão, só foram usadas para verificação e controle da superfície antes dos ensaios de MEV e microdureza.



**Figura 4.4** – Resultado da microscopia ótica para amostra 8CR da seção transversal (a) 500x (b) 1000x

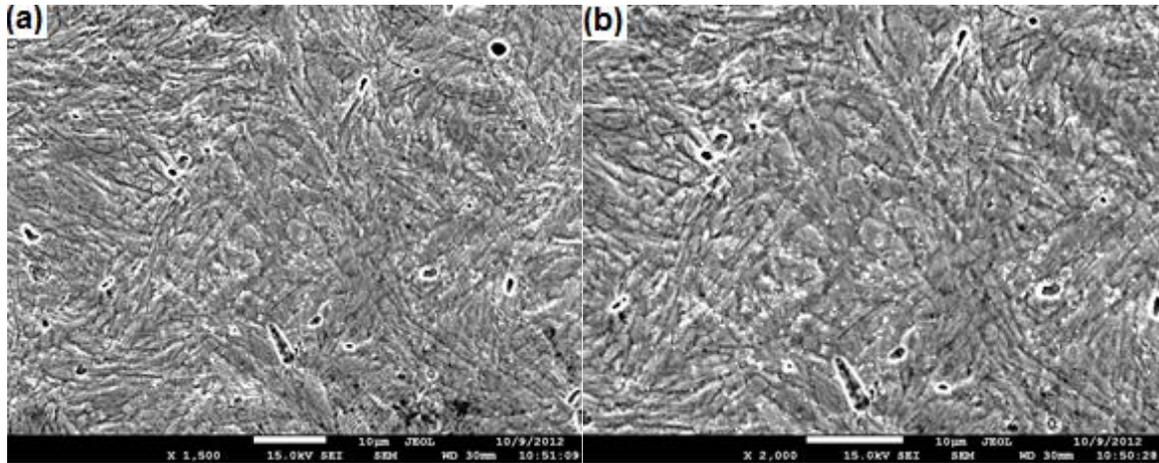
##### 4.1.4.2- Microscopia eletrônica de varredura MEV

Os resultados de MEV para a superfície transversal das amostras 8CR e 2CR são apresentados nas figuras 4.5 e 4.6 respectivamente.

A figura 4.5 seguinte pode-se observar a matriz austenítica da amostra 8CR foi revelada através de preparação metalográfica segundo a norma (ASTM E3), e atacada quimicamente com o reagente descrito na seção 3.1.2.

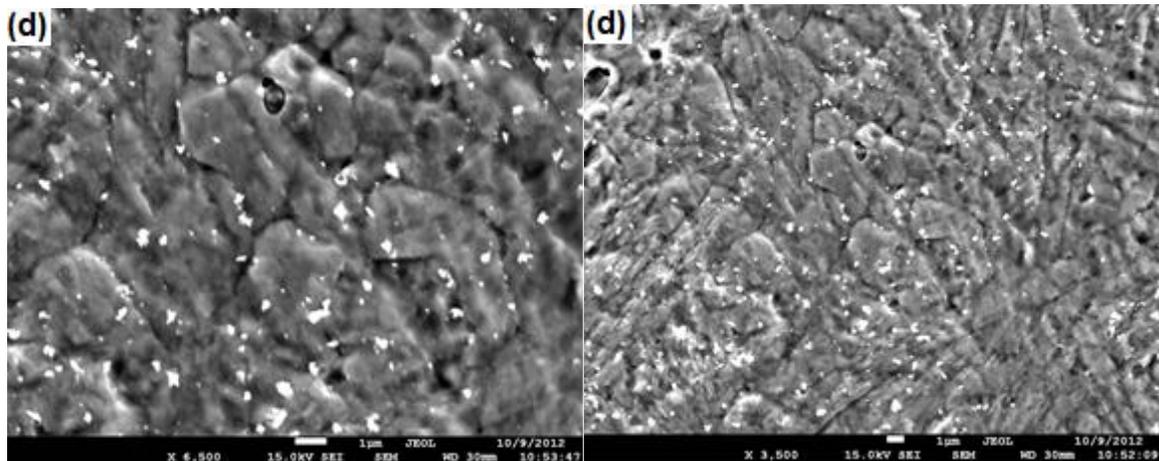
Os contornos de grão não são totalmente nítidos, mas é possível identificar a forma equiaxial do grão com um tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$ . Nota-se também alguns

pontos brancos, esses pontos podem ser intermetálicos formados no processo de fabricação da liga, também se observo pontos pretos e estão associados a furos feitos por os reagentes químicos do ataque (Bram et al, 2002) (Otubo et al, 2002).



(a) 1500x

(b) 2000x

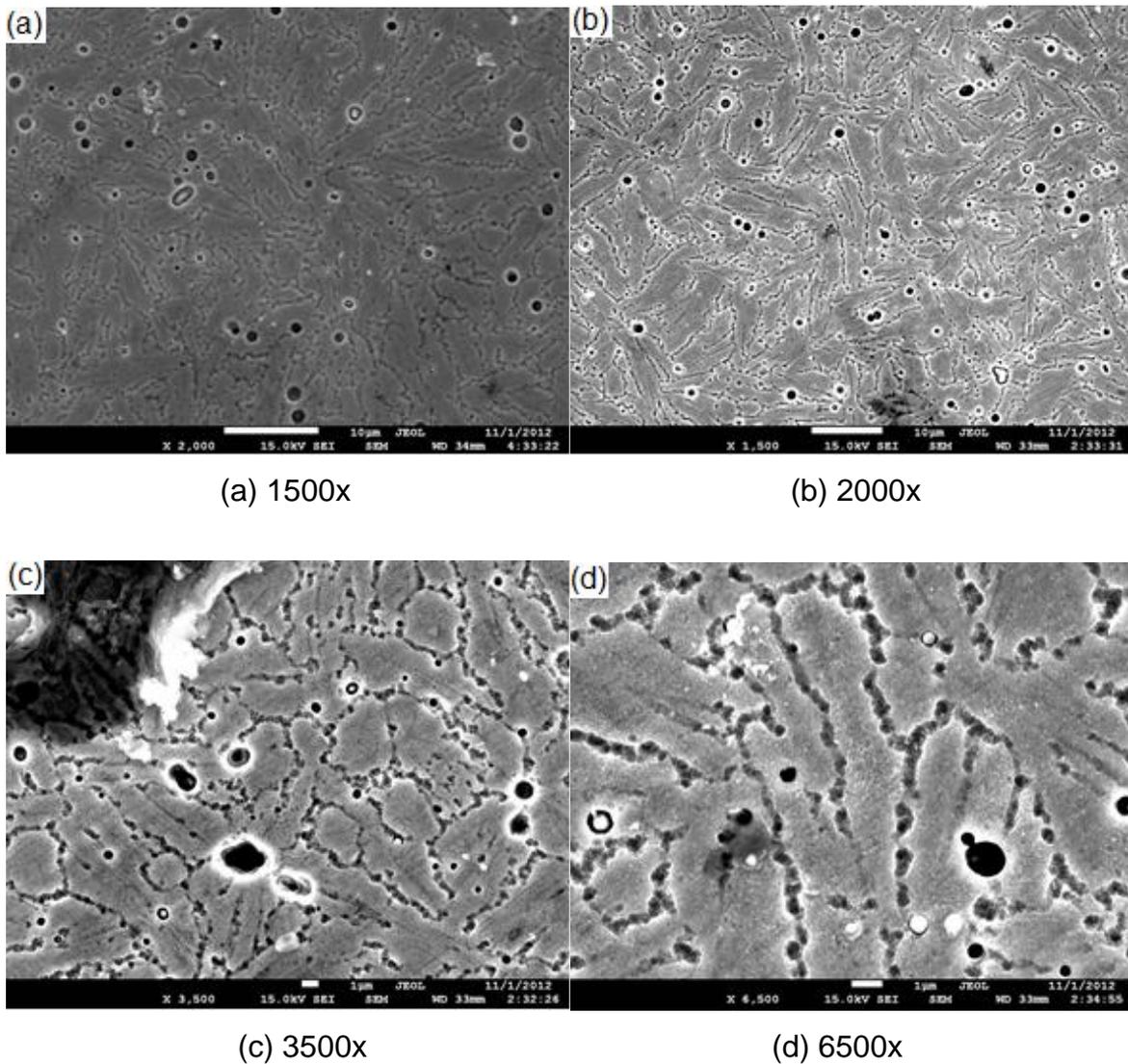


(c) 3500x

(d) 6500x

**Figura 4.5** – Resultados da microscopia eletrônica de varredura MEV para a amostra 8CR (a) 1500x (b) 2000x (c) 3500x (d) 6500x

Na figura 4.6a matriz austenítica da amostra 2CR também foi revelada, os contornos de grão apresentam uma forma alongada com tamanho de grão aproximado de 2µm.



**Figura 4.6**– Resultados da microscopia eletrônica de varredura MEV para a amostra 2CR (a) 1500x (b) 2000x (c) 3500x (d) 6500x

São poucos os estudos de diferentes autores que incorporem a microscopia óptica devido à dificuldade em preparar as amostras de Ni-Ti sem induzir algum tipo de deformação superficial, por exemplo, a martensita induzida por tensão que pode confundir-se com a fase austenita.

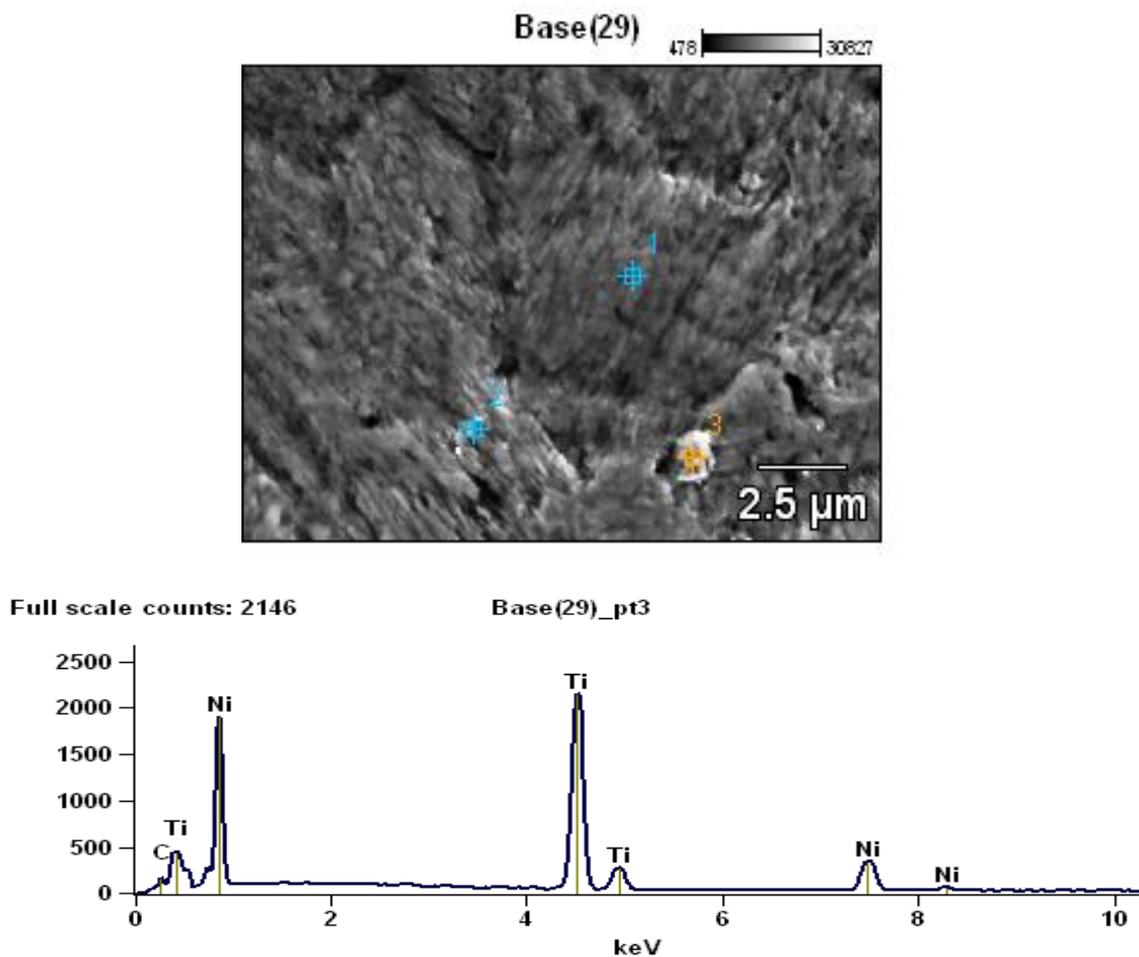
#### 4.1.4.3 Precipitados encontrados na liga.

Em análises químicas realizadas por meio de EDS foram encontrados alguns precipitados de Ni-Ti<sub>2</sub> como pode ser observado na tabela 4.3 e 4.4, os resultados apresentam uma composição característica deste tipo de precipitado.

Em forma semiquantitativa, levando em conta a tabela 4.3 e espectro da figura 4.7, pode-se dizer que a amostra 8CR é composta por uma matriz de Ni-Ti austenítica (composição química porcentagem em peso de: 56,21 % Ni e 42,9% Ti) + Ni-Ti<sub>2</sub>.

**Tabela 4.3.** Análises químicas de composição realizadas por EDS na matriz e precipitados da amostra 8CR

	<b>C % peso</b>	<b>Ti % peso</b>	<b>Ni % peso</b>
<b>Pt1</b>	0,86	43,01	56,13
<b>Pt2</b>	0,83	42,87	56,30
<b>Pt3</b>	1,04	60,01	38,96

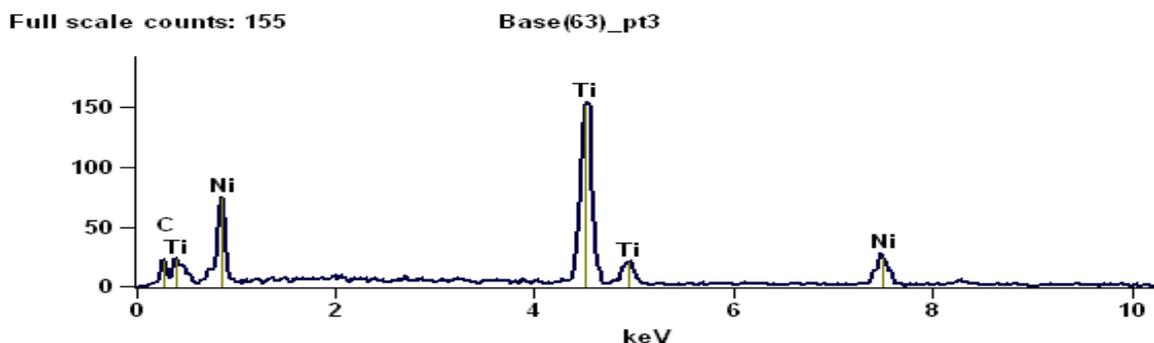
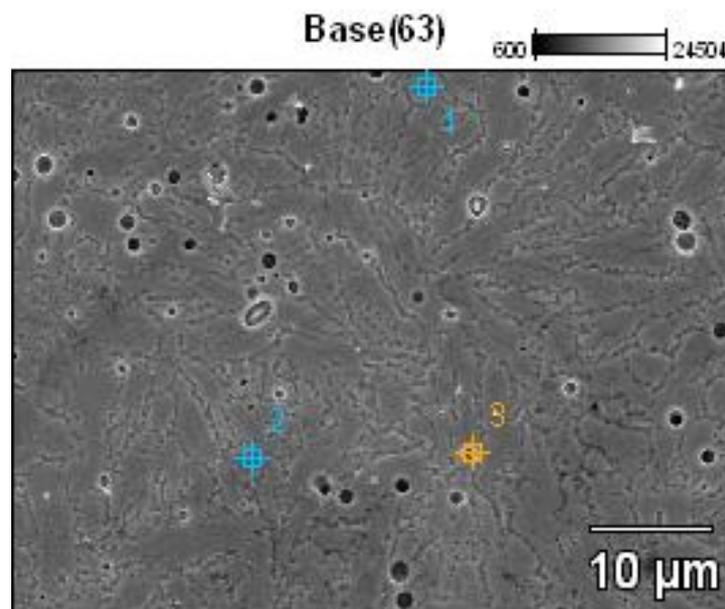


**Figura 4.7** Resultado EDS referentes a um precipitado Ni-Ti<sub>2</sub> analisado, amostra 8CR no ponto 3 da superfície analisada.

A amostra 2CR também apresentou resultados similares, encontrou-se precipitados de Ni-Ti<sub>2</sub> e uma matriz austenítica de Ni-Ti com aproximadamente 55,7% em peso de Ni, como pode-se observar na tabela 4.4 e figura 4.8.

**Tabela 4.4.** Análises químicas de composição realizadas por EDS na matriz e precipitados da amostra 2CR

	C % peso	Ti % peso	Ni % peso
Pt1	2,25	41,06	56,69
Pt2	1,70	43,56	54,74
Pt3	2,69	61,27	36,04



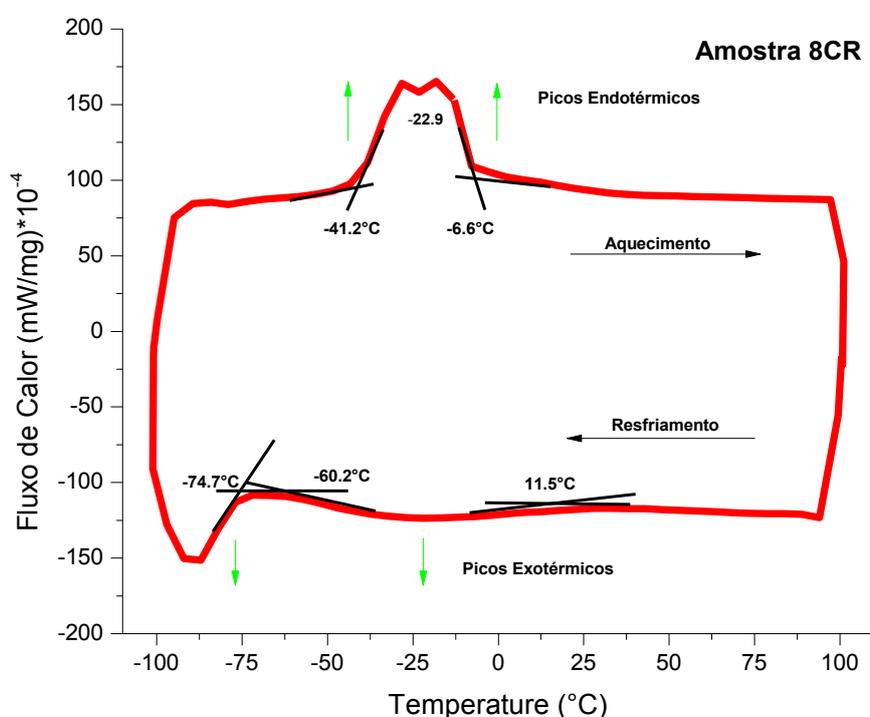
**Figura 4.8** Resultado EDS referentes a um precipitado Ni-Ti<sub>2</sub> analisado, amostra 2CR, no ponto 3 da superfície analisada.

Os precipitados de Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> presentes geralmente em ligas ricas de Ni, por serem partículas muito pequenas e finas, coerentes com a matriz da ordem de algumas

dezenas de nanômetros, não são observáveis através de microscopia eletrônica de varredura sendo necessária outra técnica de análise, como microscopia de transmissão (MET), para sua detecção.

#### 4.1.5- Calorimetrias diferencia de varredura DSC

Nas figuras 4.9 e 4.10 estão as curvas de DSC obtidas para uma faixa de temperatura de -100°C a 100°C, indicando as temperaturas de transformação de fases para as amostras 8CR e 2CR, respectivamente.

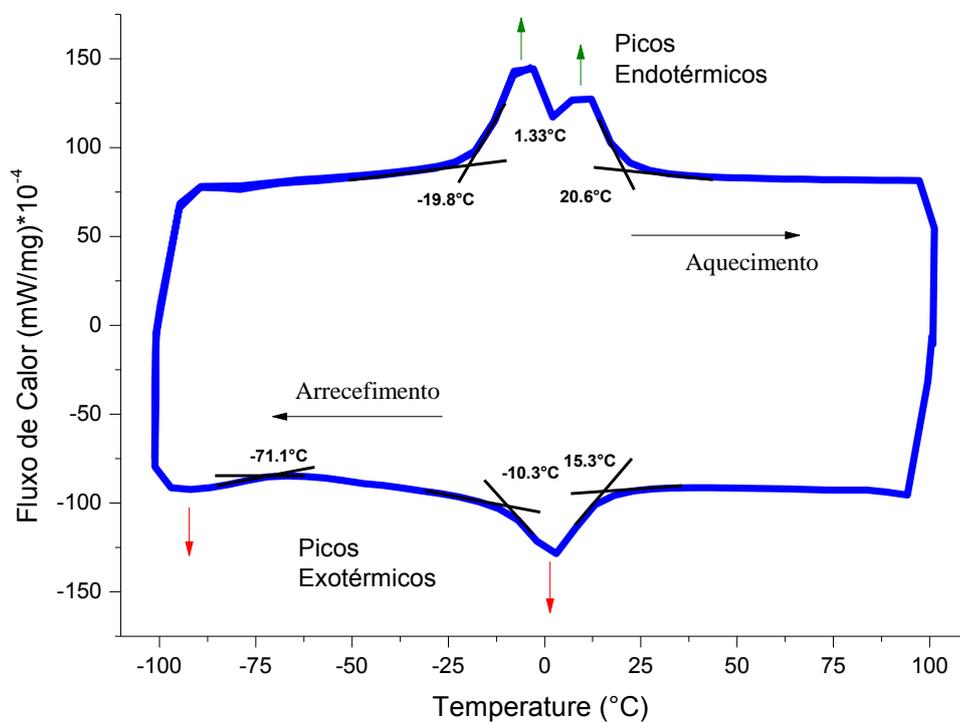


**Figura 4.9** – Curvas de DSC para a liga Ni-Ti 8CR.

Ao analisar a curva de aquecimento para a amostra 8CR, figura 4.9, podem-se observar dois picos endotérmicos entre as temperaturas  $-41,2^{\circ}\text{C}$  e  $-6,6^{\circ}\text{C}$ , os quais correspondem possivelmente às transformações da fase Martensita para a fase R, e da fase R para a fase Austenita ( $\text{B19}'\text{-R}$  e  $\text{R-B2}$ ). Durante o arrefecimento há um pico exotérmico que se projeta intensamente entre as temperaturas  $-74,74^{\circ}\text{C}$  e  $-98^{\circ}\text{C}$ , mas também existe outro pico com menor intensidade entre as temperaturas  $-60,2^{\circ}\text{C}$  e  $11,5^{\circ}\text{C}$ , este pico pode ser atribuído

à transformação de fase Austenita para a fase R (B2-R) e o pico mais intenso corresponde à transformação da fase R para Martensita (R-B19'), então, desde a temperatura 11,5°C até -98°C em arrefecimento a liga está se transformando (B2-R-B19').

A figura 4.10 apresenta o resultado da análise de DSC para a amostra 2CR onde os no aquecimento a liga apresentou dois picos endotérmicos entre as temperaturas -19,8°C e 20,6°C correspondentes à transformação de Martensita B19' para a fase R e da fase R para a fase Austenita (B19'- R- B2).



**Figura 4.10** – Curvas de DSC para a liga Ni-Ti 2CR.

Podem-se observar dois picos exotérmicos no processo de arrefecimento, o primeiro encontra-se a uma temperatura de 15,3°C até -10,3°C, correspondente à transformação de fase da Austenita para a fase R (B2-R) e o segundo pico encontra-se a -71,1°C até -100°C correspondente à transformação de fase R para a fase Martensita (R-B19'). A transformação da fase R nesta amostra, 2CR, foi mais nítida e com maior intensidade em comparação com a amostra 8CR.

Após as análises das curvas de DSC para as amostras como recebido, é possível confirmar que na temperatura ambiente as ligas 8CR e 2CR são totalmente austeníticas, assim como já observado através da DRX.

Segundo Otsuka e Rem (2005) as ligas com teor maior de 50.5% em peso de Ni ou ricas em Ni, após serem submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento, passam a apresentar transformações em múltiplas etapas, detectadas pela presença de dois picos endotérmicos e/ou exotérmicos durante a análise por DSC (Otsuka and Ren, 2005) (Andersan, 2006). Pode-se então concluir que as amostras 8CR e 2CR, que foram denominadas em estado como recebido, e que apresentaram mais de um pico endotérmico e exotérmico, figura 4.9 e 4.10, provavelmente sofreram um tratamento térmico para alívio de tensões após o processo de conformação mecânica, e ai os resultados obtidos (Caroll et all, 2003).

#### 4.1.6- Resultados de Dureza Rockwell C e Microdureza Vickers

Foram realizados ensaios de dureza e microdureza nas amostras 8CR e 2CR, porém no caso da 2CR foi possível realizar somente microdureza devido às dimensões reduzidas do corpo de prova.

Na tabela 4.5 estão os resultados de dureza e microdureza obtidos para as amostras como recebido.

Tabela 4.5. Valores de dureza e microdureza obtidos para as amostra 8CR e 2CR

<b>Dureza</b>	<b>Microdureza</b>	
<b>8CR (HRC)</b>	<b>8CR (HV0.5)</b>	<b>2CR (HV0.5)</b>
43.5 ± 0.7	468±16	371± 8

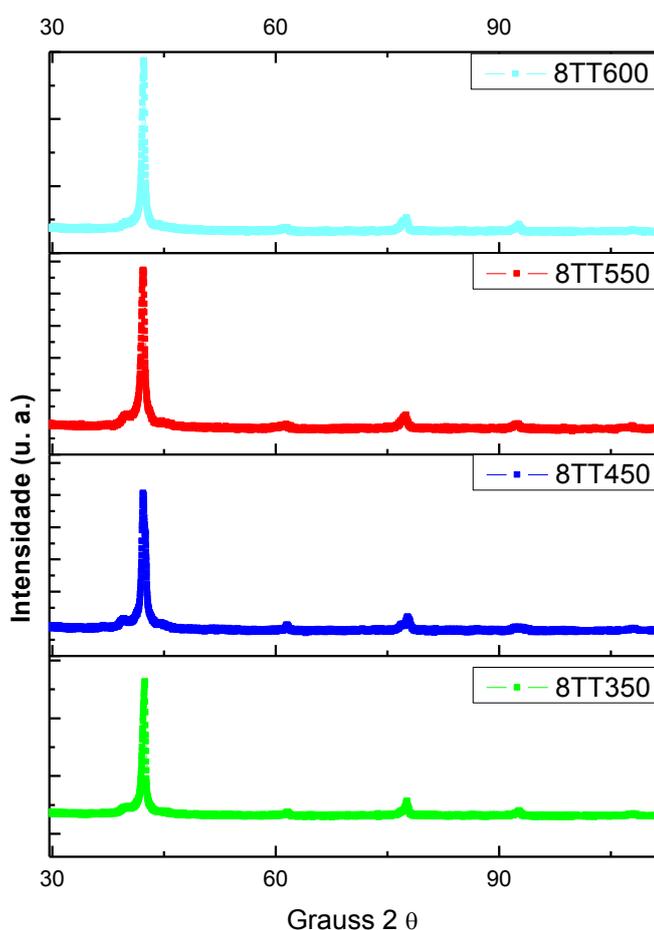
Os resultados de dureza podem ser comparados com alguns valores obtidos por Geroldo (2009) com uma liga mais fina que a estudada neste trabalho.

## 4.2- RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

### 4.2.1- DRX para amostras submetidas a tratamentos térmicos

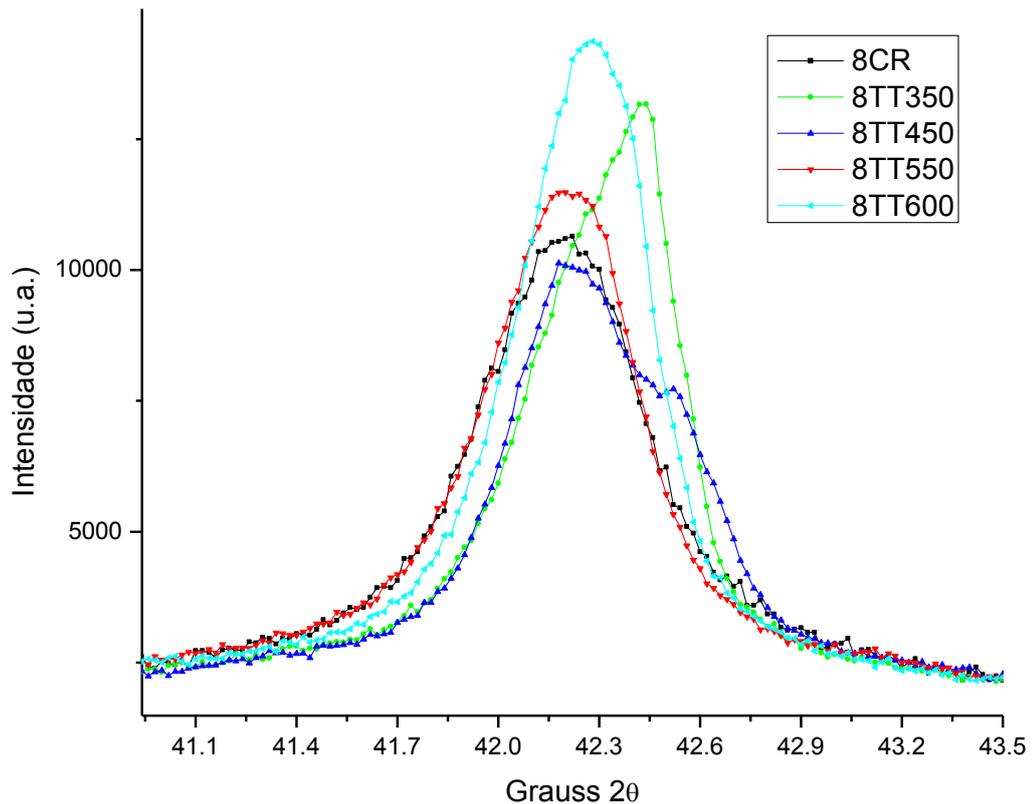
As amostras da liga de Ni-Ti foram submetidas a tratamentos térmicos com o intuito de observar o comportamento térmico e mecânico da liga com respeito a estes processos. A primeira parte desta seção tem os resultados de análise dos difratogramas feitos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Na seguinte figura (4.11) estão os difratogramas obtidos para as amostras 8TT350, 8TT450, 8TT550 e 8TT600.



**Figura 4.11-** Difratogramas de raio X obtidos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico para as amostras de 8mm de diâmetro.

Aparentemente, os resultados dos difratogramas apresentados na figura 4.11 não apresentam nenhuma variação em função da temperatura de tratamento térmico, mas fazendo uma ampliação no pico principal pode-se observar uma discordância que corresponde á uma modificação microestrutural causada pelo tratamento térmico, como se pode observar na figura 4.12.

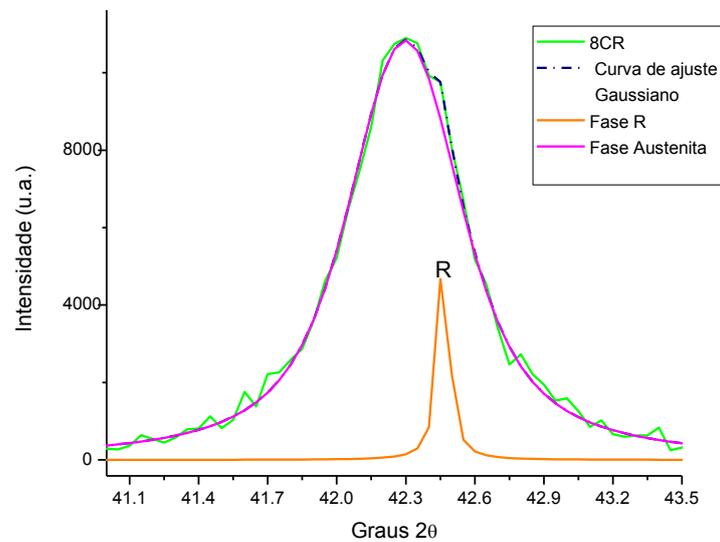


**Figura 4.12-** Pico principal ampliado dos difratogramas feitos para as amostras submetidas a tratamento térmico.

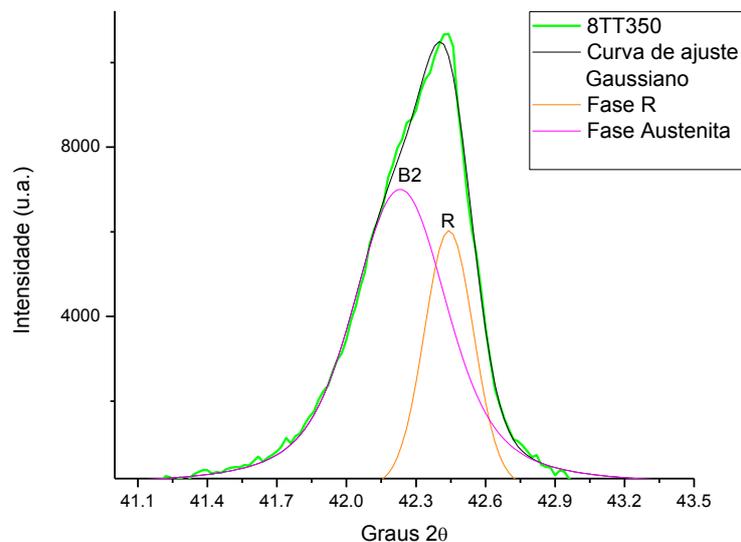
No gráfico da figura 4.12 é possível identificar uma transformação do pico por efeito dos tratamentos térmicos realizados, os picos apresentam uma evolução com o aumento da temperatura de tratamento. O andamento da curva de variação do pico principal põe em evidência a presença de outra fase, que pode ser atribuída aos precipitados. Segundo MAGELA (2010) os tratamentos térmicos de envelhecimento levam a formação da fase-R nas ligas Ni-Ti, devido a uma heterogeneidade composicional criada na matriz B2, pela presença dos

precipitados de  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ , sendo a fase R produto dos precipitados presentes na matriz.

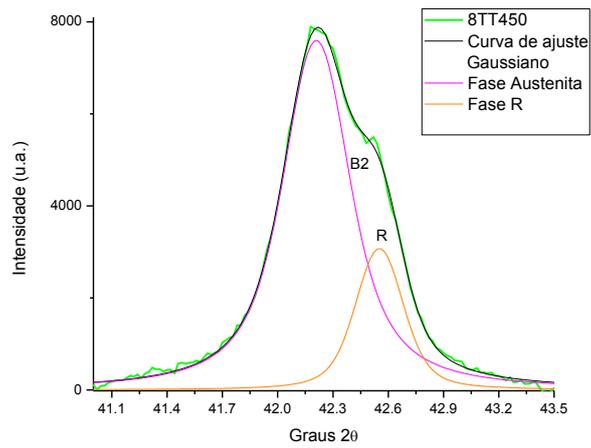
Para analisar melhor os picos e identificar se existe outra fase presente, além da fase austenítica, foi realizado a deconvolução do pico principal dos difratogramas para as amostras 8CR, 8TT350, 8TT450, 8TT550, 8TT600, figuras de 4.13 a 4.17. As curvas de deconvolução foram obtidas com auxílio do programa *Fityk* utilizando um ajuste Gaussiano.



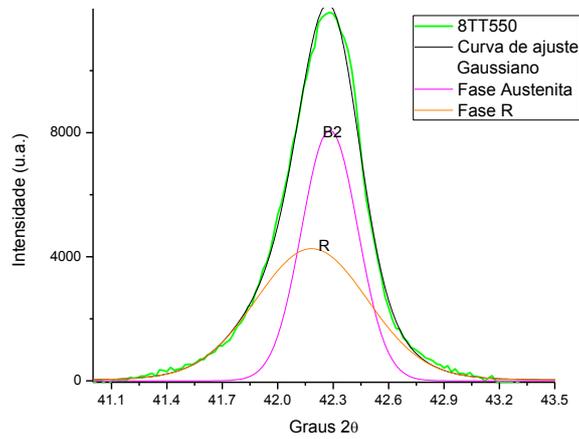
**Figura 4.13.** Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra no estado como recebido



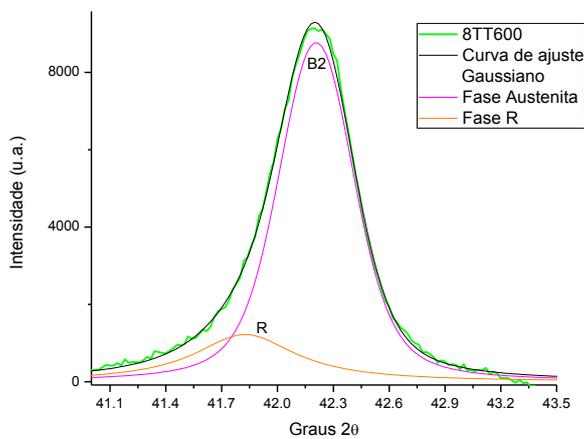
**Figura 4.14.** Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT350



**Figura 4.15.** Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT450



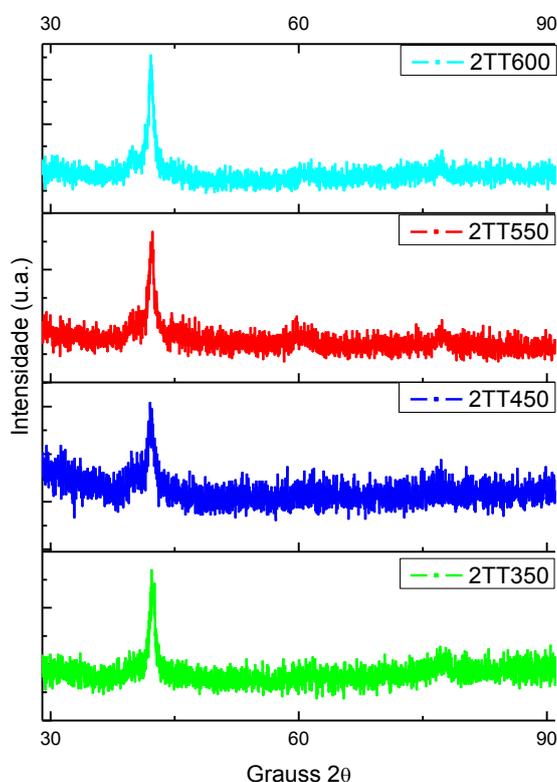
**Figura 4.16.** Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT550



**Figura 4.17.** Deconvolução da curva do difratograma feito para a amostra 8TT600

Analisando os picos dos difratogramas, após a deconvolução foi possível confirmar a evolução da fase R após os tratamentos térmicos. Ao deconvoluir o pico para a amostra como recebido, figura 4.13, se teve a confirmação do que já havia sido mencionado anteriormente, ou seja, presença da fase R, estando junto com a fase B2. Já para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos, figura de 4.14 a 4.17, apresentaram uma variação nos resultados, devido aos precipitados de  $Ni_4Ti_3$  que promovem a aparição da fase R, podendo-se notar que a intensidade do pico da fase R diminui com o aumento da temperatura de tratamento. Sendo que, o tratamento térmico realizado a temperatura de  $600^\circ C$  promoveu a solubilização da fase R, como se pode observar na figura 4.17.

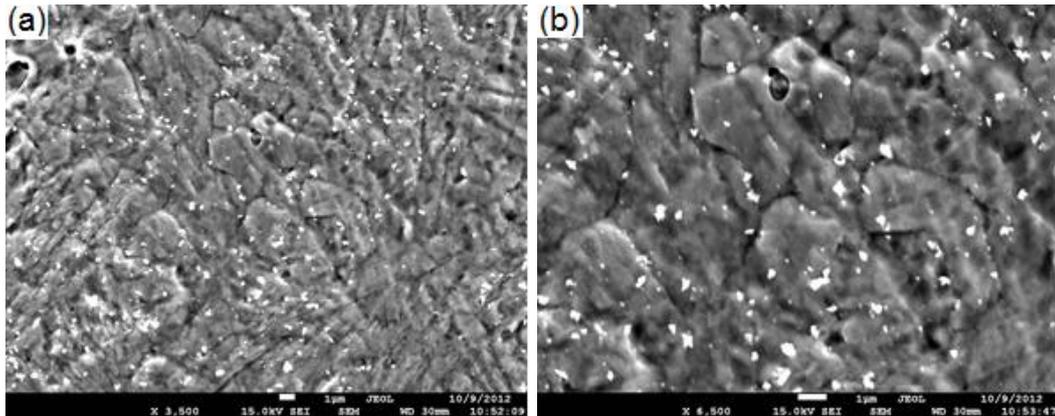
Na figura 4.18 a seguir estão os resultados de DRX para as amostras de diâmetro menor (2TT350, 2TT450, 2TT550, 2TT600). Compararam-se os resultados procurando alguma evidencia de mudança devido aos tratamentos térmicos, mas pela dificuldade em obter resultados limpos dos difratogramas não foi possível fazer a deconvolução dos picos para estas amostras. Entretanto, não pode-se observar uma variação do pico principal, como no caso da amostra de 8,00 mm.



**Figura 4.18-** Difratogramas de raios X, obtidos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico para as amostras de 2,62mm de diâmetro.

#### 4.2.2- MEV para amostras submetidas a tratamentos térmicos.

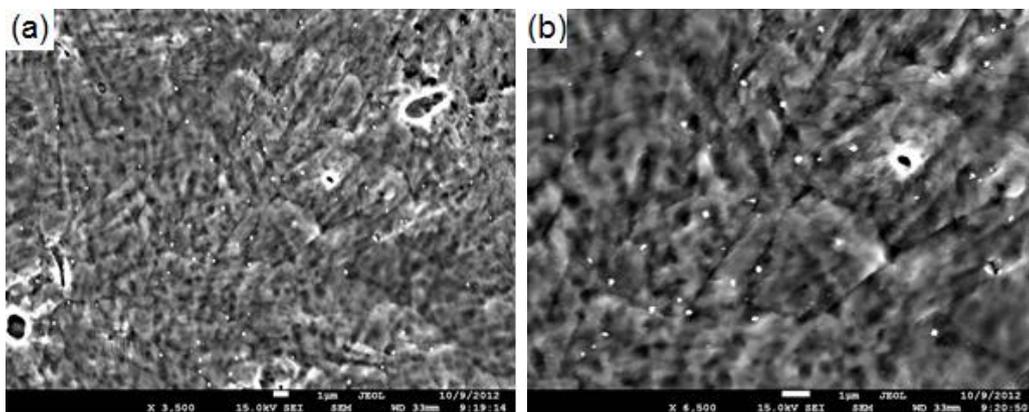
Nas imagens da figura 4.19 apresentam-se os resultados do MEV para as amostra 8CR em aumentos de 3500x e 6500x que podem ser comparados com as imagens da figura 4.20, resultados do MEV para as amostras 8TT350, 8TT450, 8TT550 e 8TT600.



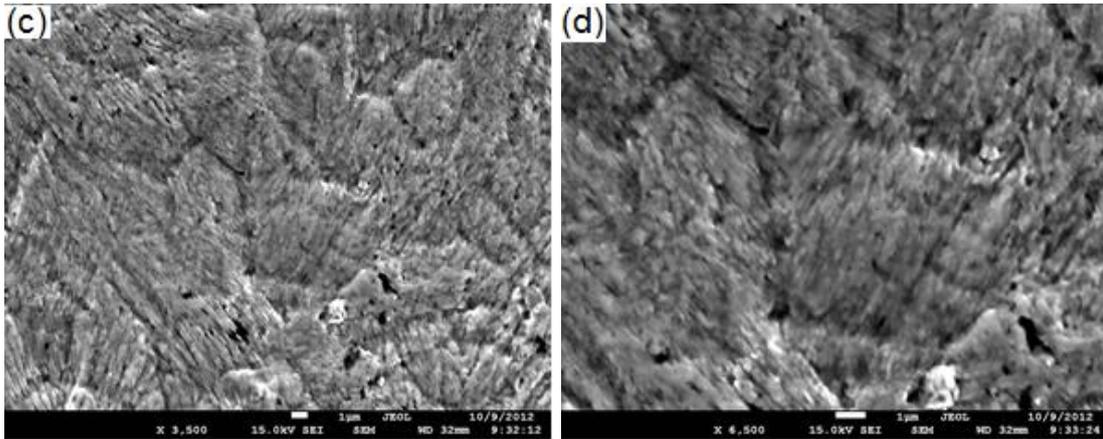
**Figura 4.19-** Micrografias da amostra 8CR em aumentos a 3500x (a) e 6500x (b)

Comparando os resultados das micrografias em estado como recebido e com os resultados das micrografias das amostras submetidas aos tratamentos térmicos pode-se observar um crescimento do tamanho de grão para as amostras tratadas a 350°C e 450°C.

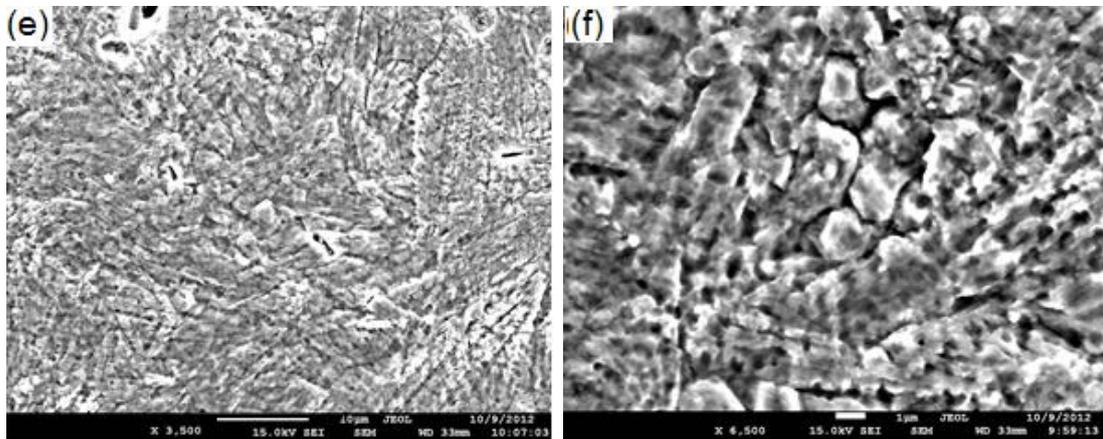
Entretanto, as amostras 8TT550 e 8TT600 apresentaram um decréscimo no tamanho dos grãos, devido provavelmente à recristalização dos grãos do material durante o processo de tratamento térmico da liga. Figura 4.20.



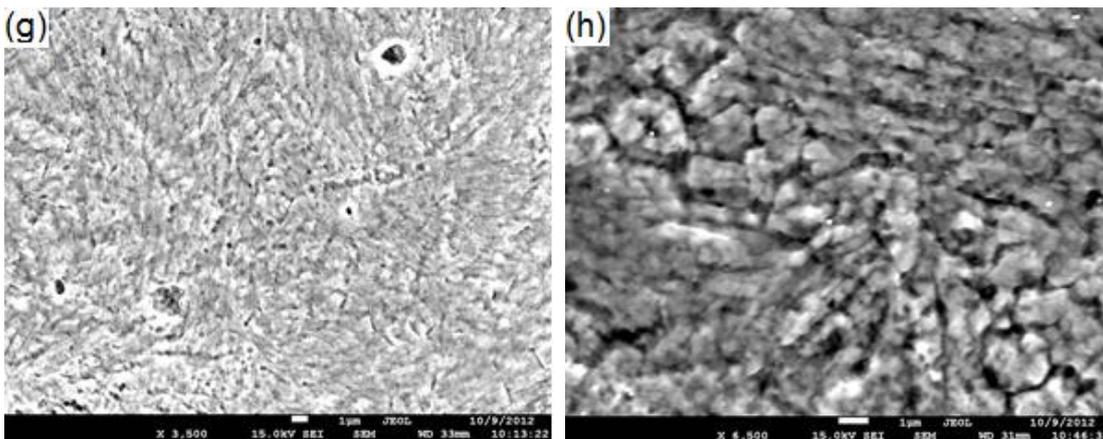
8TT350 3500x, 6500x



8TT450: 3500x, 6500x



8TT550: 3500x, 6500x



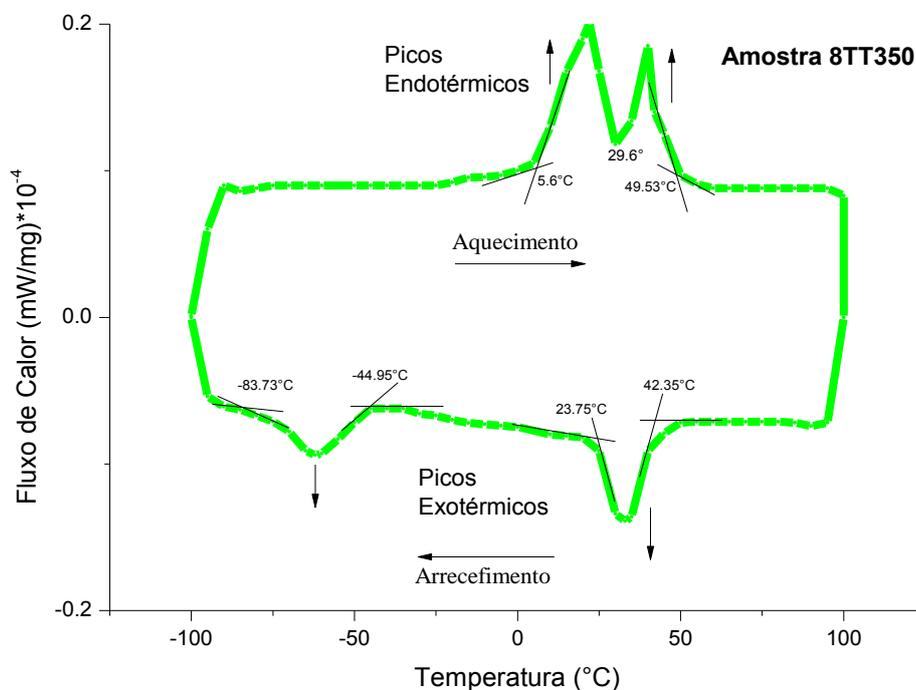
8TT600: 3500x, 6500x

**Figura 4.20-** Micrografias das amostras 8TT350, 8TT450, 8TT550 e 8TT600 com aumentos a 3500x (a), (c), (e) e (g), micrografias com aumentos a 6500x (b), (d), (f) e (h)

Os resultados do MEV obtidos para as amostras 2TT350, 2TT450, 2TT550 e 2TT600. Não foi possível uma análise da evolução microestrutural desta liga devido a pouca nitidez das micrografias. (Pode-se observar no anexo IV)

#### 4.2.3- DSC para amostras submetidas a tratamentos térmicos.

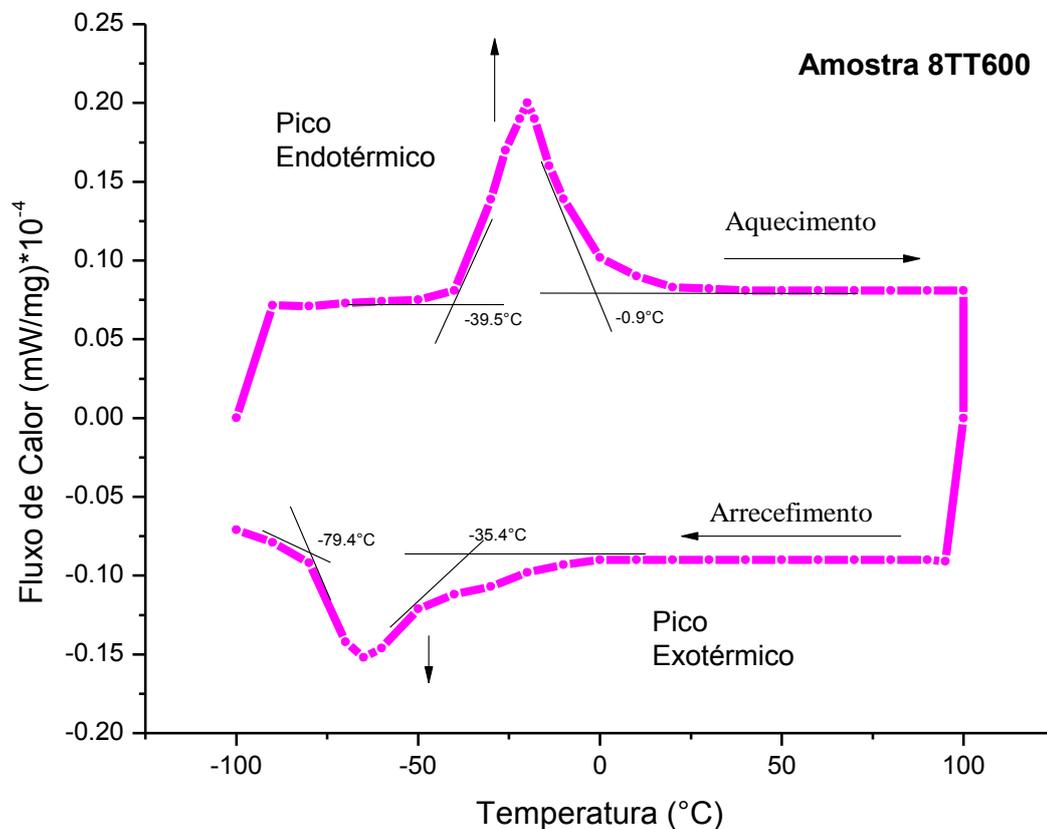
A figura 4.22 apresenta o resultado da análise de DSC realizada na amostra de 8mm de diâmetro, submetida a tratamento térmico a 350°C; pode-se observar claramente transformações em duas etapas, dois picos endotérmicos entre as temperaturas 5,6°C e 49,53°C, que são atribuídos às transformações de fase martensita para a fase R, e da fase R para a Austenita (B19'-R e R-B2) durante o aquecimento, e no arrefecimento dois picos exotérmicos nas seguintes temperaturas 42,35°C e 23,57°C, correspondente à transformação (B2-R) e outro pico em -44,95 e -83,73°C da transformação (R-B19'). Através desta análise pode-se confirmar a presença da fase R na liga 8TT350, como também foi encontrado através da análise de DRX.



**Figura 4.21** – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaios DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 8TT350.

A figura 4.23 apresenta a análise de DSC para a amostra que foi submetida ao tratamento térmico a 600°C, nela pode-se observar a transformação de fase Martensita para Austenita (B19' –B2) em uma só etapa no aquecimento, a temperatura de -39.5°C tem-se o início da transformação austenítica e a -0.9°C tem-se o final dessa transformação (B19'–B2); no arrefecimento, a transformação martensítica ocorre entre as temperaturas de -35.5°C e -79.4°C, sendo a liga totalmente martensita em -80.4°C.

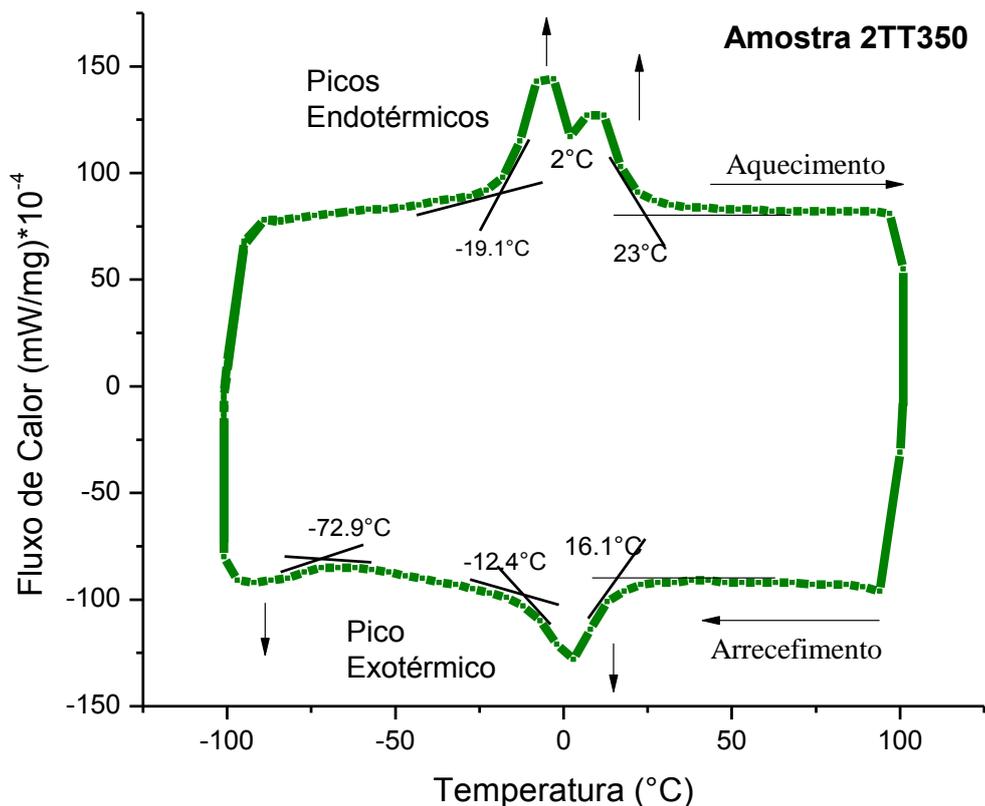
O tratamento térmico a 600°C permitiu a dissolução dos precipitados de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> na matriz e assim, a solubilização da fase-R. Ou seja, as transformações de fase no resfriamento ou aquecimento passam a ocorrer em apenas uma etapa.



**Figura 4.22** – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 8TT600.

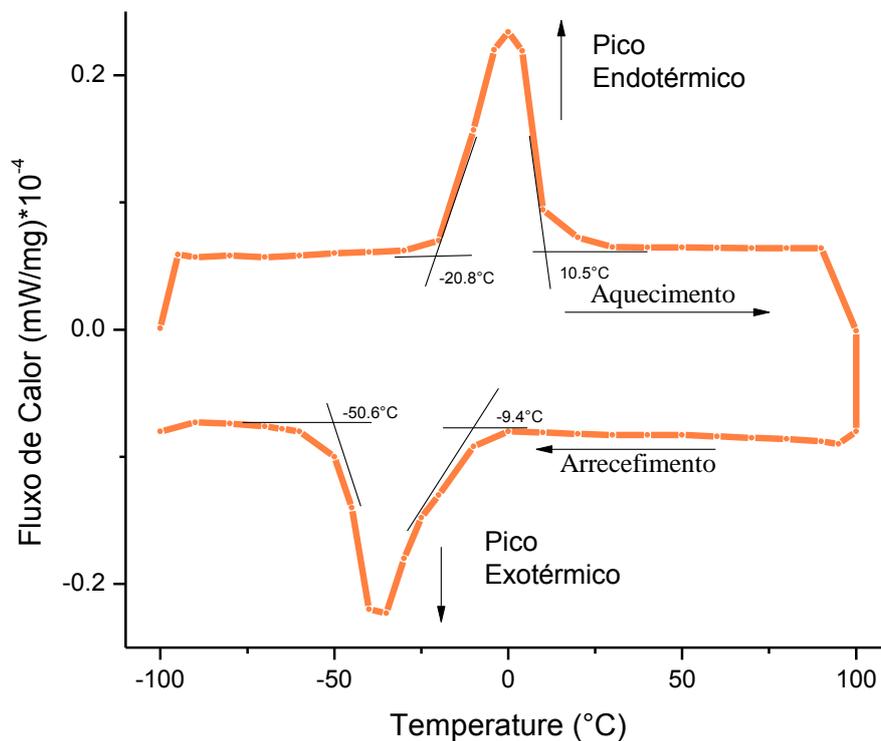
Da mesma maneira fizeram-se as análises para a amostra de 2,6mm de diâmetro e obtiveram-se as curvas para amostras 2TT350 e 2TT600. Na figura 4.24, pode-se observar no aquecimento dois picos endotérmicos produtos da transformação da fase martensita para a fase austenita, com a fase R intermediária

.As temperaturas de transformação de fase estão entre  $-19,1^{\circ}\text{C}$  e  $23^{\circ}\text{C}$  (B19'-R e R-B2), no arrefecimento temos dois picos exotérmicos visíveis atribuídos à transformação de austenita B2 para a fase R ( $16,1^{\circ}\text{C}$  até  $-12,4^{\circ}\text{C}$ ), e da fase R para a fase martensita ( $-72,9^{\circ}\text{C}$  até  $-100^{\circ}\text{C}$ ). Neste caso a fase 100% martensita, ou seja, Mf, é encontrada a uma temperatura menor que  $-100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.23** – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 2TT350.

Igualmente, como foi observado para a liga 8TT600, o ensaio de DSC da amostra 2TT600 apresentou a solubilização da fase R, e em conclusão uma transformação de fase direta da fase austenita para a fase martensita, como demonstrado na figura 4.25. Neste caso a fase 100% austenítica foi encontrada a uma temperatura aproximada de  $25^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de início da transformação martensítica em torno de  $-9,4^{\circ}\text{C}$ .

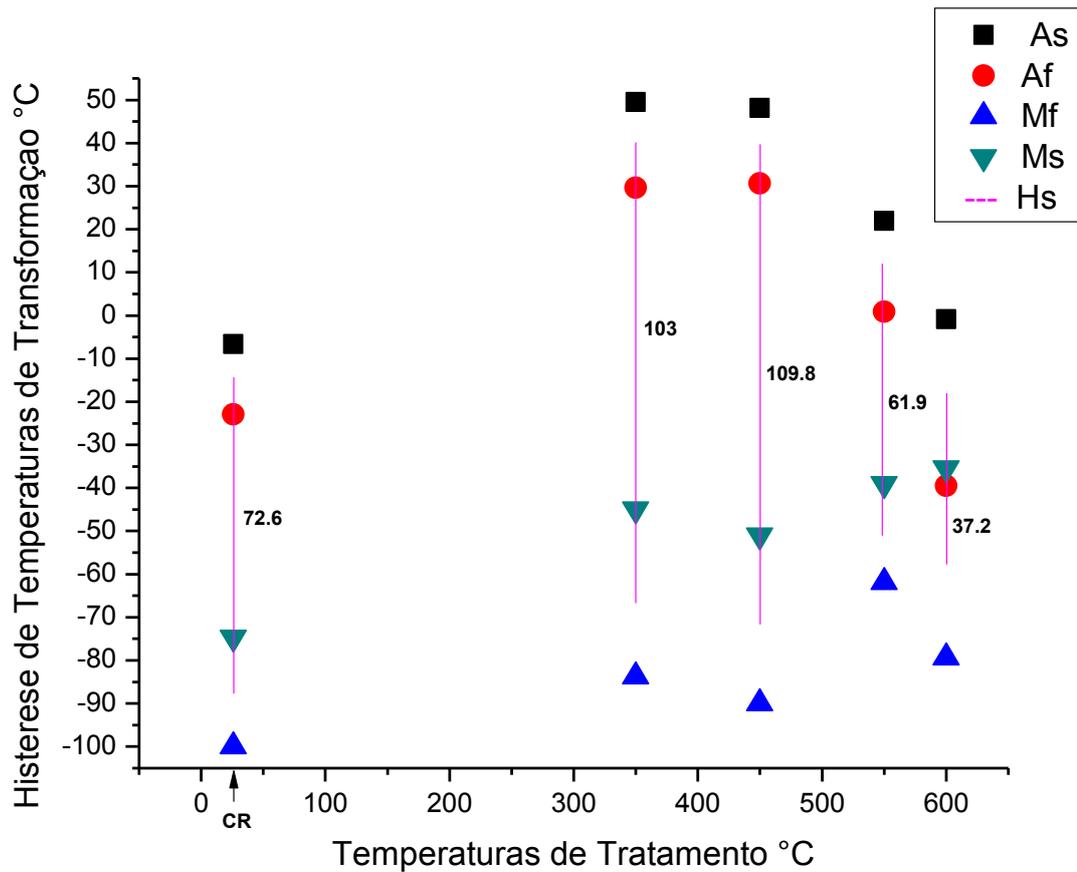


**Figura 4.24** – Curva de aquecimento e resfriamento do ensaio DSC da liga de Ni-Ti para a amostra 2TT600.

As temperaturas de transformação para as amostras de 8,00mm e 2,62 mm, analisadas via DSC, são resumidos nas tabelas 4.6 e 4.7, e nas figuras 4.26 e 4.27 do mesmo jeito estão descritas as temperaturas de início e fim de transformação de fase para todas as amostras analisadas via DSC, mais condições CR e após todos os TT, além do valor do cálculo da histerese de temperatura para as mesmas.

Tabela 4.6. Temperaturas de transformação de fase austenita e martensita e sua temperatura de histerese para amostra de 8,00mm

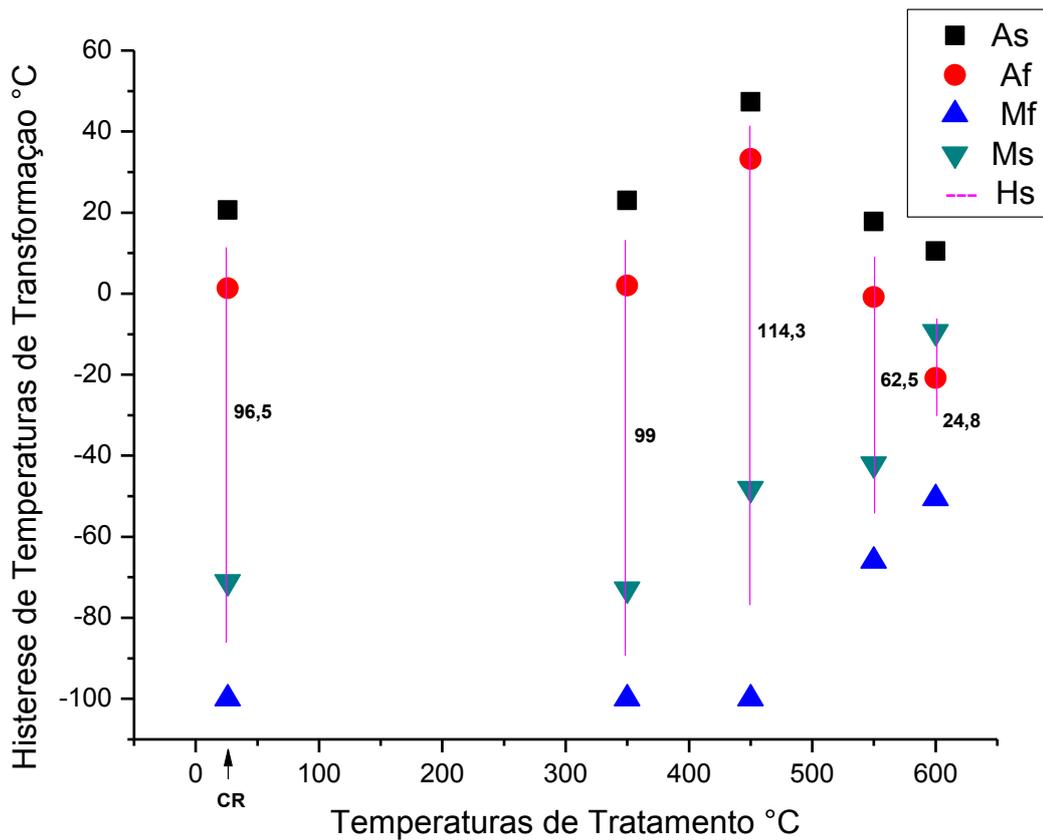
Condição	Temperaturas de Transformação				Temperatura de Histerese
	As	Af	Mf	Ms	
CR	-6,6	-22,9	-100	-74,7	72,6
350	49,53	29,6	-83,73	-44,95	103,9
450	48,1	30,6	-90	-51	109,9
550	21,9	0,9	-61,9	-39,1	61,9
600	-0,9	-39,5	-79,4	-35,4	37,2



**Figura 4.25** – Histerese das temperaturas de transformação entre a fase austenita e martensita para a liga de 8,00 mm.

Tabela 4.7. Temperaturas de transformação de fase austenita e martensita e sua temperatura de histerese para amostra de 2,62mm

Condição	Temperaturas de Transformação				Temperatura de Histerese
	As	Af	Mf	Ms	
CR	20,6	1,33	-100	-71,1	96,5
350	23	2	-100	-72,9	99
450	47,3	33,2	-100	-48,1	114,3
550	17,8	-0,9	-66	-42	62,5
600	10,5	-20,8	-50,6	-9,4	24,9



**Figura 4.26** – Histerese das temperaturas de transformação entre a fase austenita e martensita para a liga de 2,62 mm.

Transformações de fase não acontecem em uma temperatura fixa, mas sim numa faixa de temperatura que seria a faixa total entre o começo e o fim de uma transformação. Nas amostras estudadas foi observada a variação desta faixa em função das temperaturas de tratamento térmico, como se pode observar nas figuras 4.27 e 4.28 para os valores de histerese de temperatura (Hs). O valor de Hs em cada caso foi obtido através da diferença entre o valor de temperatura no pico da transformação martensítica e o valor da temperatura no pico da transformação austenítica.

As temperaturas de transição de fase podem fornecer informação sobre a temperatura em que a liga de Ni-Ti passa a assumir características superelásticas ou pseudoelásticas (fase austenita a temperatura ambiente), e quando essa pseudoelasticidade pode diminuir afetando outras propriedades mecânicas

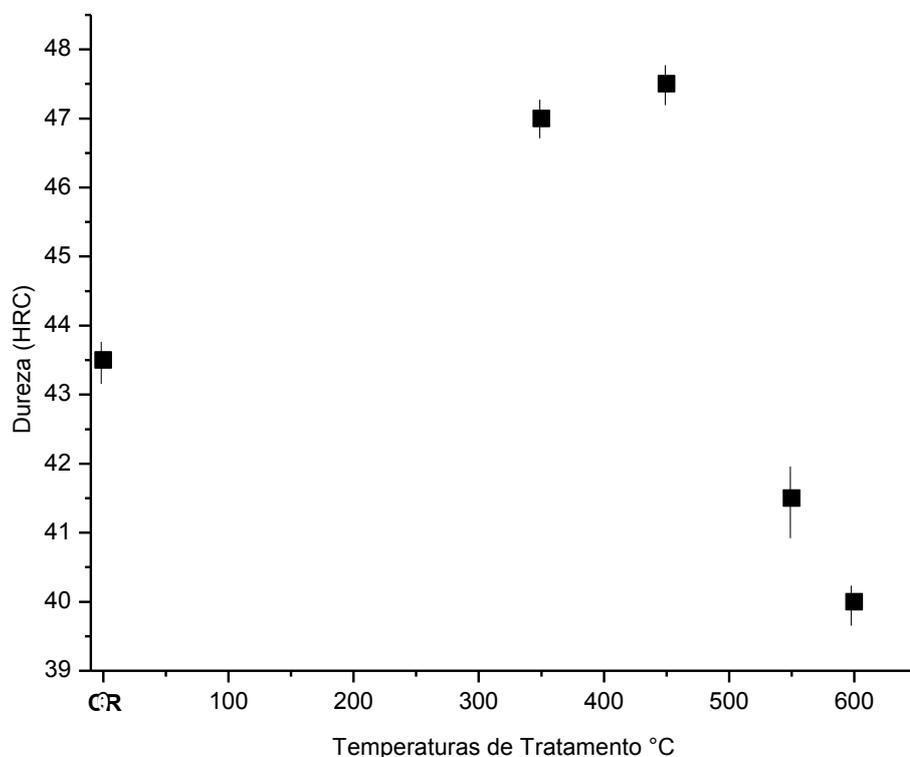
(presença de martensita), segundo GHERSEL H. 2005 apud Barwart, Rollinger e Burger (1999).

O cálculo da histerese, para as amostras 8CR e 2CR mostrou que quando são tratadas termicamente diminuíram a histerese de transformação de fase em função do tratamento térmico, sendo que o tratamento a 600°C foi caracterizado por uma faixa menor de histerese para produzir a transformação de Austenita para Martensita

#### 4.2.4- Dureza Rockwell C e Microdureza Vickers para as amostras submetidas a tratamentos térmicos.

Neste item serão discutidos e analisados os valores de dureza Rockwell C e microdureza Vickers, obtidos para as amostras de 8,00mm e 2,62 mm tratadas termicamente.

Os resultados de dureza para a liga de 8,00mm são apresentados na figura 4.28.



**Figura 4.27** – Resultados de dureza para a liga de 8mm.

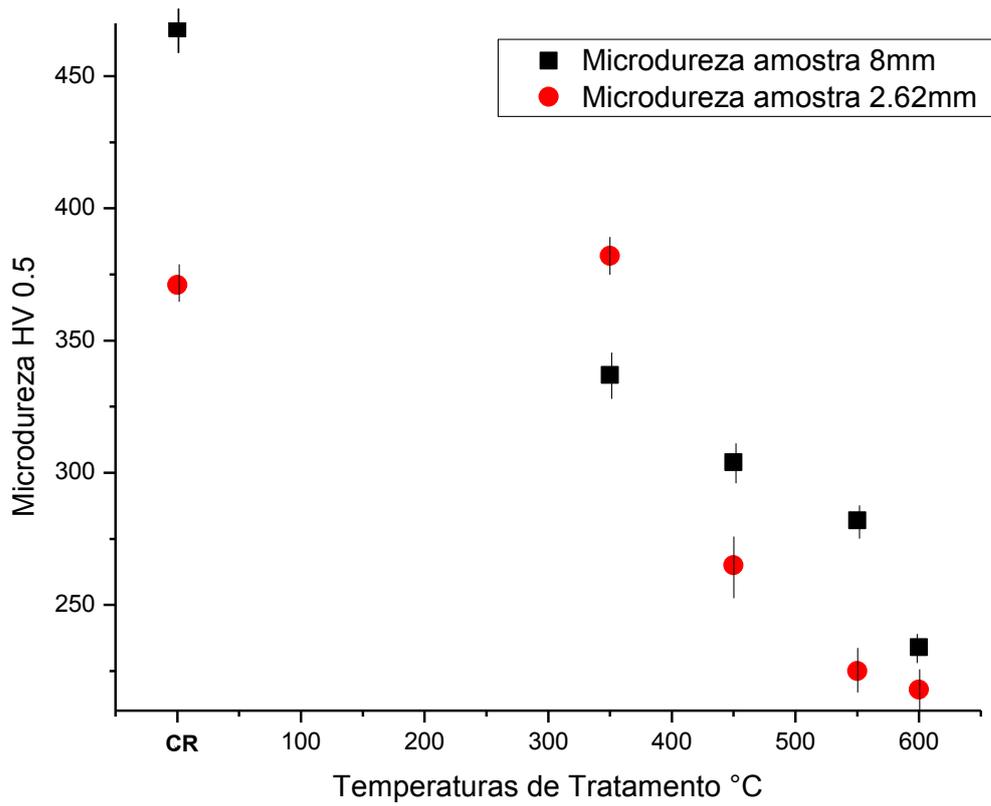
Os resultados de dureza encontrados para a liga confirmam o que foi observado nas análises de MEV e DSC. Nos tratamentos a 350°C e 450°C há um aumento de dureza em relação ao material sem tratamento térmico, devido ao aumento na quantidade de precipitados de  $Ti_3Ni_4$  na liga, também correlacionado com o aparecimento da fase R, como observado nos resultados de DSC.

Pode-se dizer que, provavelmente, a liga sofreu um endurecimento secundário por recristalização de sua estrutura. Ao se realizar o tratamento térmico a temperaturas mais elevadas, observamos uma diminuição na dureza do material, possivelmente devido à solubilização dos mesmos precipitados.

Os valores de microdureza para as ligas de 8mm e 2mm estão na tabela 4.8. Contrariamente ao que foi encontrado na dureza, para tratamentos a temperaturas de 350°C e 450°C, os valores de microdureza apresentaram um decréscimo com relação ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso ocorre provavelmente devido a precipitação de  $Ni_4Ti_3$ , que deixa o grão austenítico pobre em níquel, e como a microdureza mede a dureza dentro do grão, não levando em consideração o endurecimento por precipitação, é plausível este valor decair com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 4.8. Resultados do ensaio de microdureza (HV0,5).

<b>Amostra 8mm</b>					
Carga	Amostra CR	Amostra com TT 350°C	Amostra com TT 450°C	Amostra com TT 550°C	Amostra com TT 600°C
500g.	468 ± 16	337 ± 14	304 ± 11	282 ± 9	234 ± 8
<b>Amostra 2mm</b>					
500g.	371 ± 8	382 ± 11	265 ± 23	225 ± 15	218 ± 13



**Figura 4.28** – Resultados de dureza da liga frente às temperaturas de tratamento térmico para ensaios das amostras de 8mm. e 2,62mm.

## 5 - CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

### 5.1 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitam melhorar o entendimento da transformação de fase da liga Ni-Ti pseudoelástica.

Por meio das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), verificaram-se as temperaturas de transformação das fases na liga de Ni-Ti em estado como recebido e após tratamento térmico. Observou-se, na maioria dos casos a temperatura de transformação de fase na liga é diretamente dependente do tratamento térmico, assim como também a dureza e microdureza. O tratamento térmico também influencia as fases presentes na liga. Evidenciou-se a existência de uma fase R a ser submetida as mostras a tratamento térmico de 350°C, 450°C, 550°C e sua completa dissolução a 600°C.

Através deste estudo é possível vislumbrar que estas condições de corpos de prova apresentarão comportamento mecânico dinâmico e estático diversos, já que a dureza e a presença de precipitados na matriz afetam diretamente a faixa de histerese e o amortecimento da liga Ni-Ti.

Considerando a metodologia aplicada, suas limitações e os resultados obtidos, pode-se concluir para as ligas nos estados como recebido e após TT que:

- As ligas de estudo apresentam aproximadamente 57% Ni em sua composição química;
- Através da análise de Raios-x, foi possível identificar somente a presença de austenita na amostra denominada 8CR;
- Os difratogramas de Raios-x, mostrarem que a amostra 8CR não apresenta fase R, e que para as amostras que foram tratadas termicamente a intensidade de pico de fase R diminui com o aumento de temperatura de tratamento.
- Foi observado, via DSC, a transformação de fase em duas etapas para as amostras como recebido, sendo  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  no resfriamento e  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  no aquecimento;
- Os tratamentos térmicos levaram ao aparecimento da fase R nas ligas;

- As Temperaturas de transformação de fase, na maioria dos casos, foram modificadas com os tratamentos térmicos nas duas ligas;
- O tratamento térmico a 600°C provocou a solubilização da fase R e conseqüentemente, a transformação de fase nas ligas passou a ocorrer em uma só etapa, sendo B2→B19' no resfriamento e B19'→B2 no aquecimento.
- Durante tratamento térmico a 350°C e 450°C houve um aumento da macrodureza (Rockwell C) devido ao aumento na quantidade de precipitados de Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>.

## **5.2 - SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS**

Com base nos resultados obtidos, é importante fazer as seguintes sugestões para continuidade e complementação deste trabalho.

Complementar os resultados fazendo ensaios mecânicos para a liga em estado como recebido e para os mesmos tratamentos térmicos, para avaliar a influência destes tratamentos no amortecimento das ligas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLAFI, J. K.; REN, X.; EGGELER, G., The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich shape memory alloys. Acta v. 50, p. 793-803. 2002

ANDERSAN S., Tratamentos termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti- Caracterização Estrutural e Optimização das Propriedades Associadas ao Efeito do Memória de Forma - Tese de Doutorado, Universidade de Nova Lisboa. 2006.

ASKELAND, D. Ciencia e Ingeniería de los Materiales 4ta. Ed., Edit. Thompson, Madrid, España. 2004.

ASTM E3 – 11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, Acessado em: 18/04/2011, acessado 14/09/2012 disponível em [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM. 2005a. ASTM F2004-00. Standart Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis. acessado 28/09/2011, 24/09/2012 disponível em [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM E384 - 11e1 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, acessado 07/10/2011, 02/08/2012 disponível em [www.astm.org](http://www.astm.org)

BERTOL H.C. Determinação de Critérios Para Aceitação de Medições de Dureza Realizadas com Durômetros Portáteis em Regiões de Soldas, Tese de mestrado, Universidade Rio Grande do Sul. 2009

BISCARINI A., Mazzolai G., Tuissi A. Enhanced Nitinol Properties for Biomedical Applications, Italy, 2008

BRAM M., AHMAD KHANLOUD, HECKMANN A, FUCHS B, BUCHKREMER HP, STOVER, Power metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloys parts, Materials Science and Engineering, 2002

BUEHLER, W.J.; WANG, F.E. A summary of recent research on the Ni-Tinol alloys and their potential application in ocean engineering. Ocean Eng. pp.105-120. 1967.

CALLISTER, WILLIAM D., Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 4<sup>o</sup> ed., 852 p, USA, 1997.

CARROLL M.C., SOMSEN CH., EGGELER G., Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich Ni-Ti shape memory alloys, Institut fur Werkstoffe, Ruhr-Universitat Bochum, D-44801 Bochum, Germany. 2003

CHANG, L.C READ, T.A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals: the gold cadmium beta phase. Trans. AIME. 191 (47), pp.47-52. 1951.

DEDAVID B.A., GOMES C.I., MACHADO G., Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras- Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Edipucrs, Porto Alegre. 1998.

DILIVAL S. General Applications of Ni-Ti Shape Memory Alloys (SMAs), may 2008, acessado 09/10/2011 e 01/03/2012 disponível em : [http://www.nickel-titanium.com/dosya/Seminar%20General%20Applications%20of%20Ni-Ti%20Shape%20Memory%20Alloys%20\(dilibal\).pdf](http://www.nickel-titanium.com/dosya/Seminar%20General%20Applications%20of%20Ni-Ti%20Shape%20Memory%20Alloys%20(dilibal).pdf)

DUCOS P.C., Transformações de fase em ligas de Níquel-Titânio para ortodontia. –Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

DUERIG, T.W.; MELTON, K. N.; STOCKEL, D.; WAYMAN, C. M. Engineering aspects of shape memory alloys. ISBN 0-750-61009-3, 1990

FALVO, A. Thermomechanical characterization of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys, 128p, Doctoral Course, University of Calabria, 2008

FERNANDES, BRAZ F. M. Ligas com memória de forma. 35 folhas. Seminário - CENIMAT/UNL. 2006.

FUNAKUBO, H., Gordon & Bleach, Shape Memory Alloys. New York:, 1987

GEROLDO, A.C., Estudo do efeito de memória de forma de fios ortodônticos da liga Ni-Ti nas condições comercial e após tratamentos térmicos, 90p, -Dissertação de Mestrado, - Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2009.

GHERSEL H., R, Relação entre força e deflexão na ativação e desativação de fios ortodônticos de níquel – titânio, 159p, - Tese de Doutorado, - Universidade de São Paulo, 2005.

GIL, F.J. y PLANELL, J.A. Shape memory alloys for medical applications, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 1998

GRENINGER,A.B.; MOORADIAN, VG. Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys. Trans. AIME. 128. pp. 337-368. 1938.

GOUVÊA, C. A., ITMAN, A., CRUVINEL, L. B., MACEDO, D. T. E CASTELETTI, L. C., Caracterização mecânica de fios ortodônticos de Ni-Tinol. Anais de Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu - PR: 17°CBECIMAT, p. 4355-4363. 2006.

KURDJUMOV,G. V.; KHANDROS L. G. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 66. p. 211-213. 1949.

MAGELA, J.O. Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma. 126p –Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

MALISKA, Microscopia Eletrônica de Varredura – Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – apostila, Universidade de Santa Catarina, [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf), 2012, acessado em 02/07/2011

MARTINEZ, s. r., Caracterización de aleaciones Base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinning). 316p – Tesis de doctorado, Universidad de les Illes Balears, Palma, 2001

MATHEUS, T.C. Efeito do teor de carbono e da qualidade superficial na vida em fadiga de fios de Ni-Ti visando aplicações endodônticas. 139p -Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008

MEMORY-METALLE GMBH, Ni-Tinol Alloy Types, Conditions and Surfaces, Info - Sheet.No 13. disponível em: [http://www.memory-metalle.de/html/03\\_knowhow/PDF/MM\\_13\\_alloytypes\\_e.pdf](http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_13_alloytypes_e.pdf) - acessado em 02/10/2012

MEMORY-METALLE GMBH, Selected Properties of Ni-Ti- based Alloys, Info - Sheet.No 4. disponível em : [http://www.memory-metalle.de/html/03\\_knowhow/PDF/MM\\_04\\_properties\\_e.pdf](http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_04_properties_e.pdf)- acessado em 02/10/2012

MORINAGA, M., KATO, M., KAMIMURA, T., FUKUMOTO, M., HARADA, I. y KUBO, K. Theoretical design of  $\beta$ type titanium alloys, Titanium '92, Science and Technology, The Minerals, Metals & Material Society, 1993.

NISHIDA M., WAYMAN C.M. AND HONMA T. Precipitation processes in near equiatomic TiNi shape memory alloys. Metallurgical Transactions A17, 1505-1515. 1986.

NISHIYAMA Z., Ed. M. Fine, M, Meshi y C.Wayman, Martensitic Transformation, Academic Press, 1978.

OTUBO; O. D. Rigo; C. Moura Neto; M. J. Kaufman; P. R. Mei; NiTi SHAPE MEMORY ALLOY INGOT PRODUCTION BY EBM. 15° Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 9 a 13 de Novembro de 2002, Natal, RN.

OSENDI MJ. Y MOYA J.S., Fundamentos de la transformación martensítica. Su importancia en el diseño de futuros materiales cerámicos, Instituto de Cerámica y Vidrio Arganda del Rey. Madrid, Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.Vol.21, 33-19. 1982

OTSUKA, K. WAYMAN C.M. Shape memory materials, Cambridge University Press.Cambridge.1998.

OTSUKA, K. E REN, X., Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, Progress in Materials Science, v. 50, p. 511-678, 2005.

OTSUKA K., REN X., Recent developments in the research of shape memory alloys, Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573, Japan. 1998

OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: News Developments. MRS Bulletin, v.27, n.2, p.91-98. 2002.

PADILHA, A., SICILIANO, F., Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia de Materiais, 2º Edição, 1996.

ORTIN J. AND PLANES A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. Acta metallurgica 36, 1988

RYHANEN J, "Evaluación de la biocompatibilidad de níquel-titanio con memoria de forma del metal de la aleación", Ph.D. Tesis de la Universidad de Oulu, Finlandia, 1999

ROHDE R.A., Metalográfica preparação de amostras versão 2.1, laboratório de ensaios mecânicos e materiais – Apostila, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. 2008.

RUSSELL S.,Pelton A. Proceedings of the Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST, 2000

Saburi, T. TiNi—shape memory alloys. In: Otsuka, K., Wayman, C.M. (Eds.), Shape Memory Materials. Cambridge University Press, pp. 49–96. 1998

SANTOS, C.M.L, Ligas Ni-Ti ricas em Ni Tratamento térmico, Termomecânico e Efeito de micromemória de forma,156p. Tese ( Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2006

SASHIHARA, E. M.; RIGO, O. D.; COUTO, A. A.; MEI, P. R.; OTUBO, J. Comportamento mecânico de uma liga Ni-Ti com efeito memória de forma. In: 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2006, Rio de Janeiro, Brasil. Anais. p. 2574-2582. 2006.

SCHACKELFORD, J. F. Ciencia de materiales para ingenieros. PHH, 1995.

SEGUNDO J.O., Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma – Tese mestrado, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte. 2010.

SICHINA W.J., DSC Characterization of Shape Memory Metal Alloys, PerkinElmer Instruments- PETech-12 Thermal Analysis Norwalk USA. 2000.

SMITH, W. F. Principio de ciência e engenharia dos materiais. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

STRANDBERG, E. Caracterización de aleaciones de titânio con bajo modulo elástico y memoria de forma para aplicaciones biomédicas, 1209 – Tesis Maestria, Universitat Politècnica de Catalunya, España. 2006

STRÓZ, D , Goryczka, T.,, Morawiec, H., Structure of the Rphase in NiTi shape memory alloys. In: Morawiec, H., (Eds.). Applied Crystallography—Proceedings of the XVI, 2000

VARGAS A. Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para Aplicações Biomédicas – Dissertação mestrado, Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

WU, M. H. Ni-Tinol Applications in Medical Devices and Implants. 2006. Folheto de divulgação. Seminário - The Macrogram, Hartford Chapter of the ASM International, 2006.

ZELAYA E., Estabilidad de Fases Bajo Irradiación en Aleaciones con Memoria de Forma Base Cu., 134p. Tese (Doctorado em Física) – Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo y C.N.E.A. San Carlos de Bariloche. 2006

## ANEXOS

### ANEXO I : RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X (FRX)

Na tabela A1 podem-se observar os resultados da composição da amostra de 8,00mm em porcentagens em peso dos componentes da amostra, o figura A1 observa-se o espectro dos componentes da liga de Ni-Ti amostra 8CR.

Tabela A1. Composição quantitativa % peso para a amostra de 8,00mm, 8CR

#### Measurement Condition

Instrument: EDX-720 Atmosphere: Vac. Collimator: 5(mm) Spin: Off

Analyte	TG	kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh	50	29-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	41
Na-Sc	Rh	15	184-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	40

#### Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Ni	57.708 %	( 0.049)	Quan-FP	NiKa	461.1776
Ti	41.896 %	( 0.053)	Quan-FP	TiKa	213.3989
Ca	0.229 %	( 0.007)	Quan-FP	CaKa	0.7419
Fe	0.104 %	( 0.003)	Quan-FP	FeKa	0.7774
Ac	0.064 %	( 0.003)	Quan-FP	AcLa	0.3873

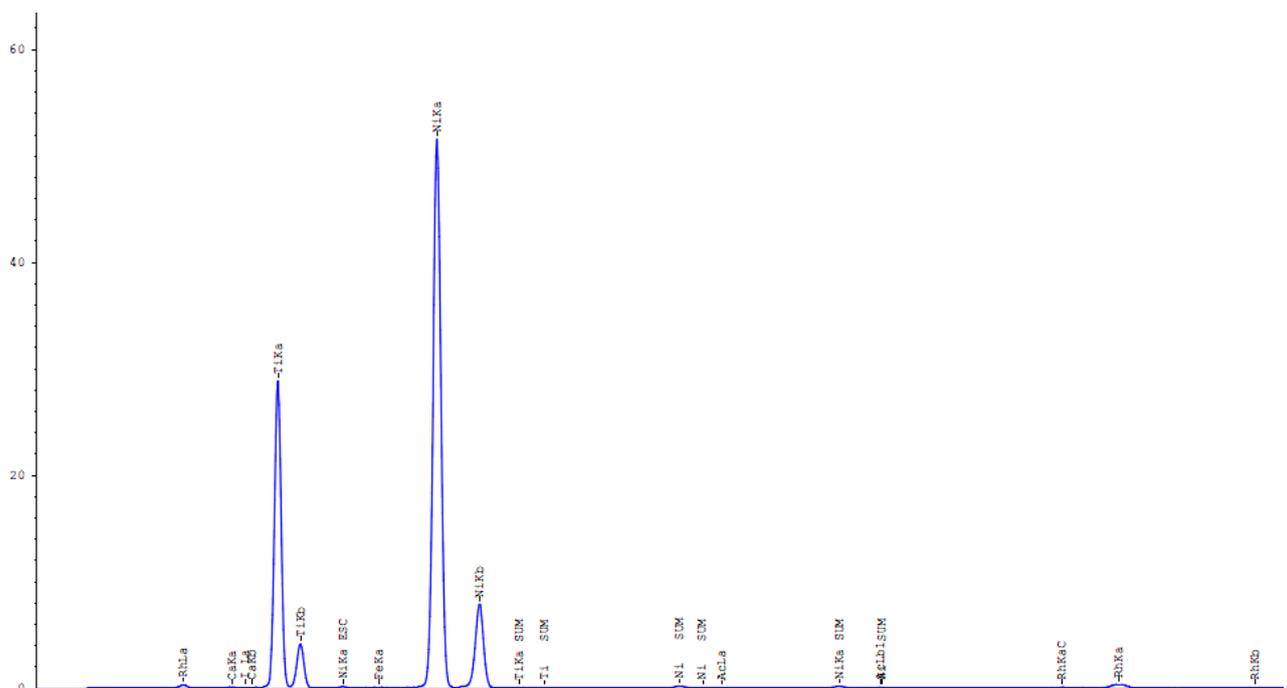


Figura A1. Espectro dos componentes da amostra 8CR, no análise de FRX.

## ANEXO II : ARQUIVO DE DIFRAÇÃO DO NI-TI: SISTEMA CÚBICO

Ficha de informação da difração do ICDD, PDF 65-917 - (*The International Centre For Diffraction Data*),

APENDICE – Arquivo de Difração do Ni-Ti: Sistema Cúbico

### Card Information

Names: Nickel Titanium  
Formula: Ni Ti  
PDF Number: 65-917  
Quality: calculated  
Subfiles: inorganic alloy NST

### Cell and Symmetry Information

System: cubic                      Space Group: Pm-3m (no. 221)  
a: 3.01500  
Z: 1

### Instrument Information

Radiation: CuK $\alpha$ 1                      Wavelength: 1.54060  
Instrument(d): calculated  
Instrument(l): calculated                      I type: peak heights  
I/I<sub>cor</sub>: 9.88

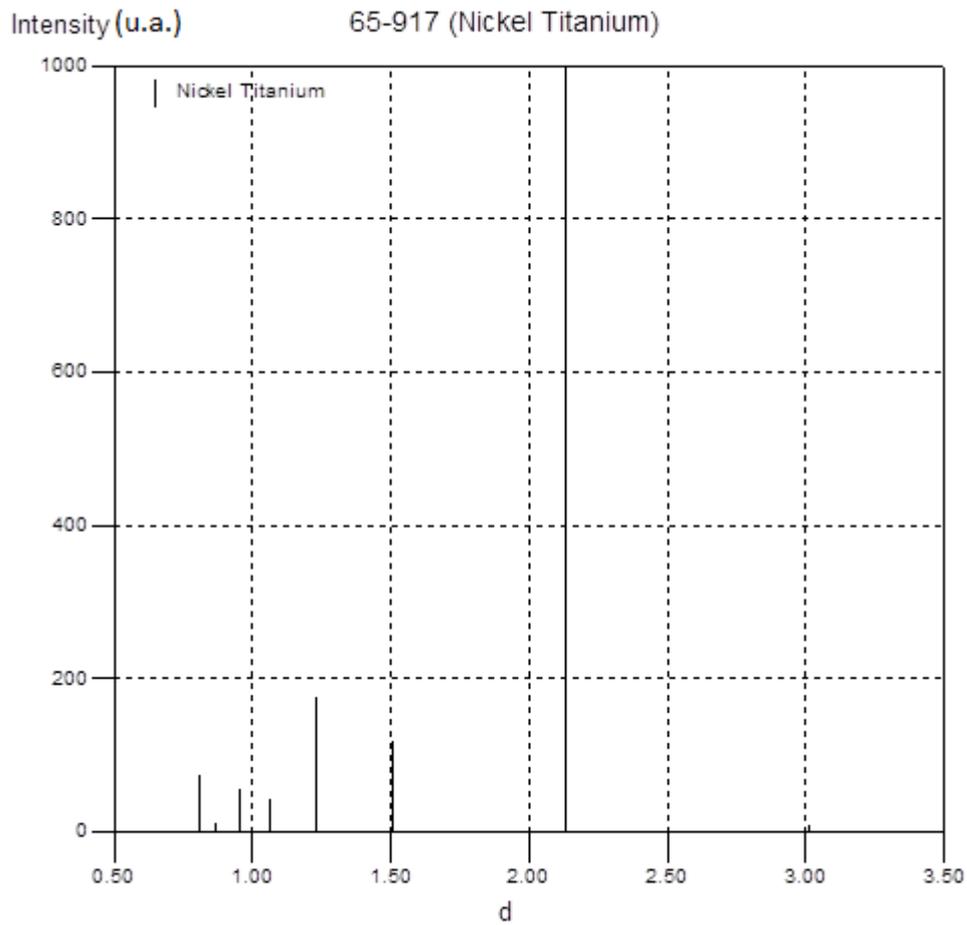
### Comments and Additional Information

MC                      N 62600                      39507  
Temperature: Structure refined at 483 K.  
Temperature factor: No TF given for entry, B=1.0 assumed  
Polymorphism: High-temperature phase.

### Literature References

General: *Calculated from NIST using POWD-12++* ( )  
Structure: Semenova, E.L., Kudryavtsev, Yu.V. *J. Alloys Compds.*203 165-1 (1994)

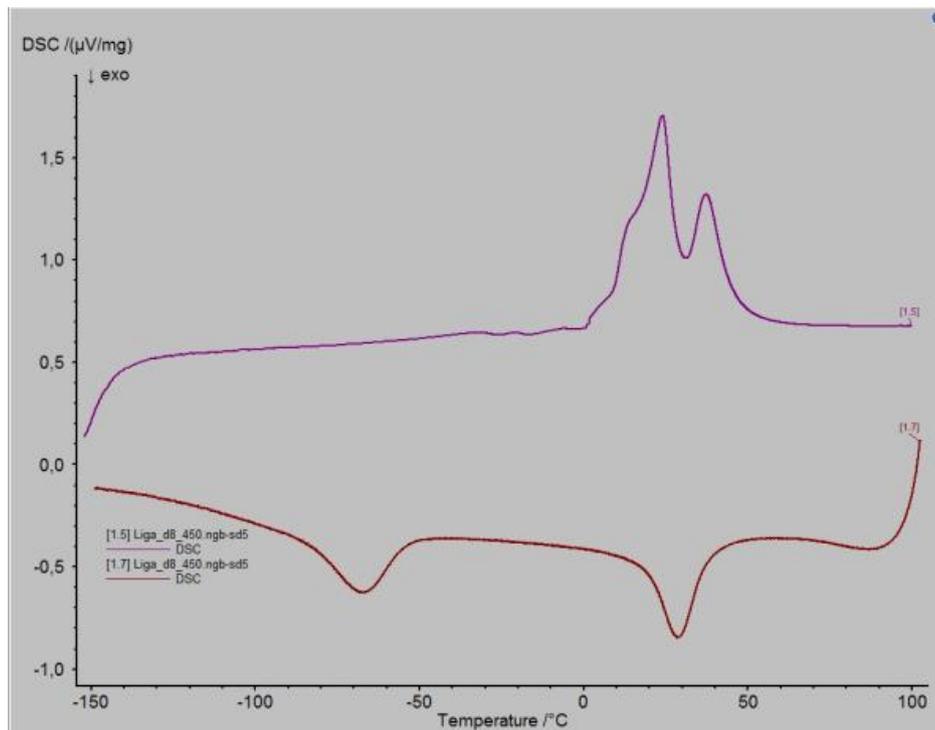
### Peak Data



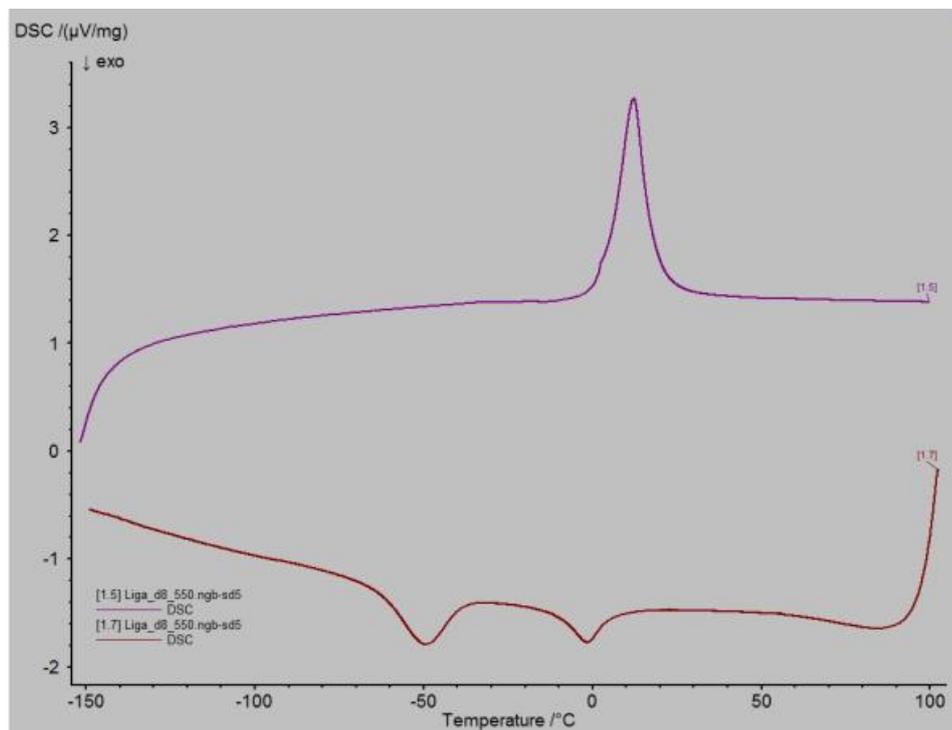
**PeakList**

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d</b>	<b>I</b>
1	0	0	3,0150	12
1	1	0	2,1319	999
1	1	1	1,7407	2
2	0	0	1,5075	120
2	1	0	1,3484	2
2	1	1	1,2309	180
2	2	0	1,0660	45
3	0	0	1,0050	1
3	1	0	0,9534	57
3	1	1	0,9091	1
2	2	2	0,8704	15
3	2	0	0,8362	1
3	2	1	0,8058	77

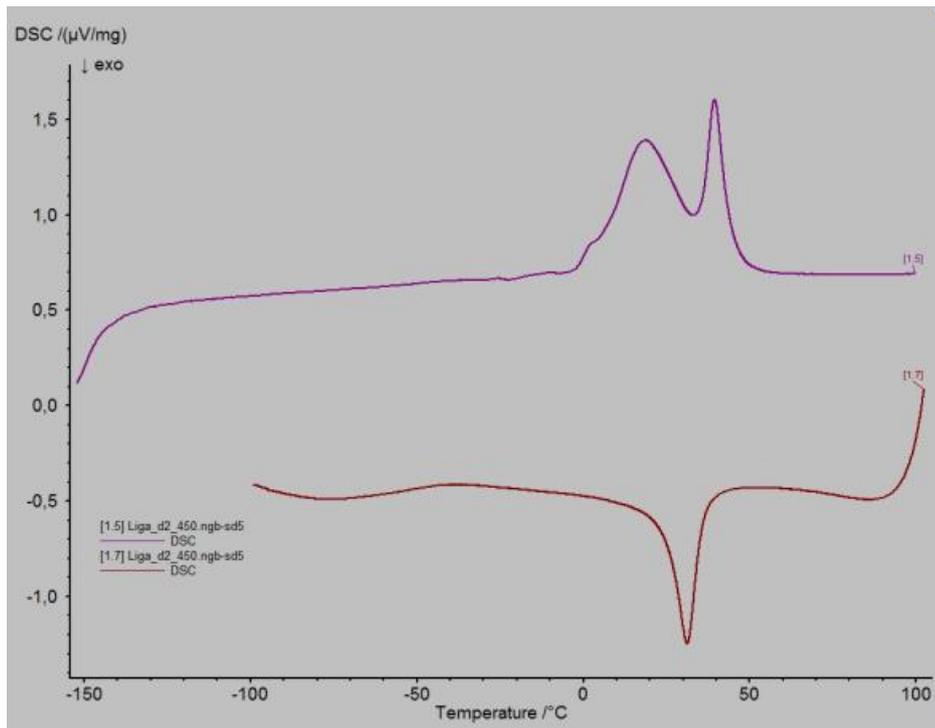
**ANEXO III - DSC feitos para amostras de 8mm e 2,62mm tratadas termicamente a temperaturas de 450°C e 550°**



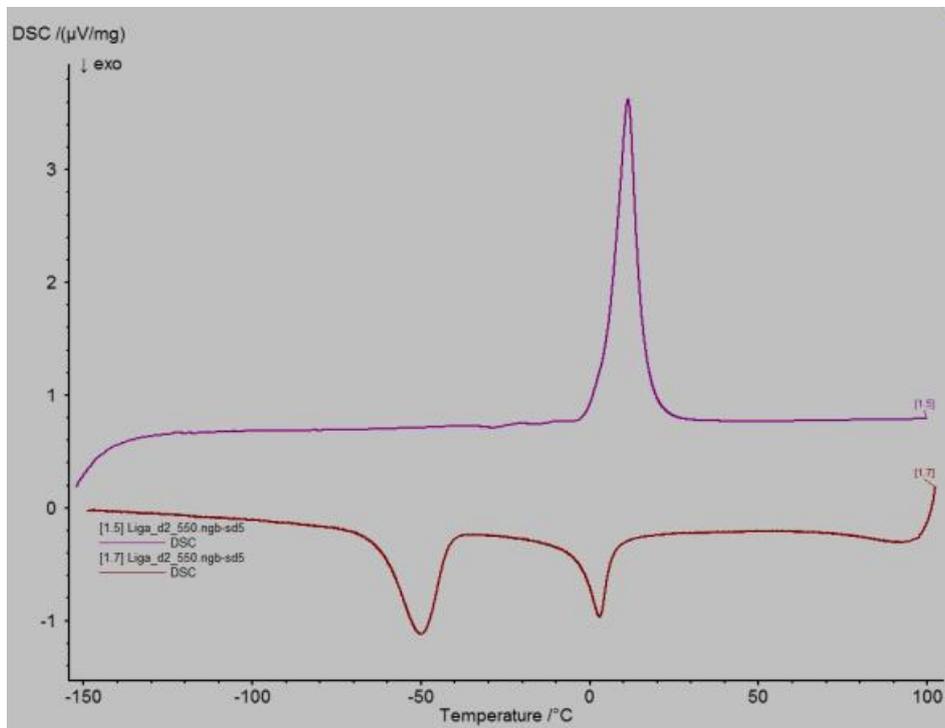
**FIGURA AIII-1 DSC para amostra de 8mm tratada termicamente a 450°C**



**FIGURA AIII-2. DSC para amostra de 8mm tratada termicamente a 550°C**

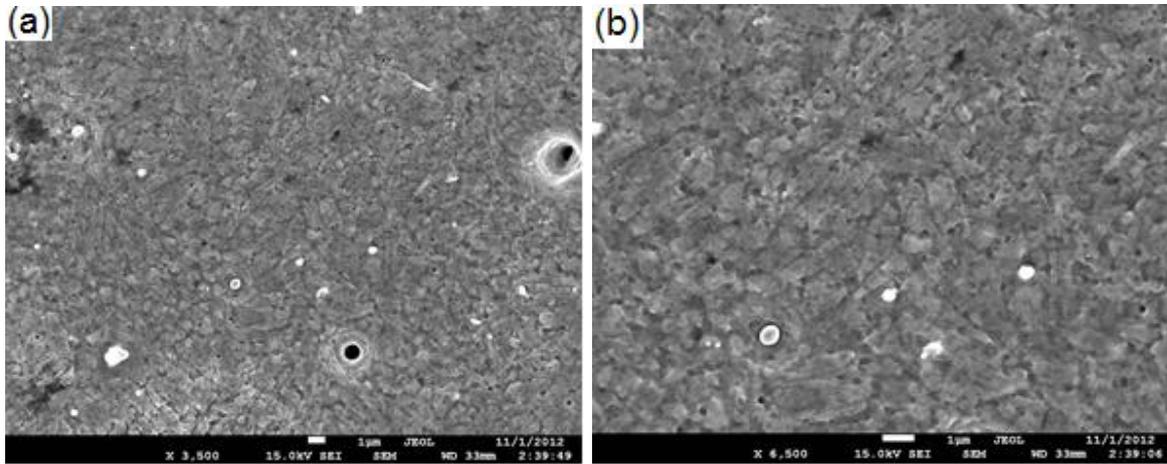


**FIGURA AIII-3.** DSC para amostra de 2.62.mm tratada termicamente a 450°C

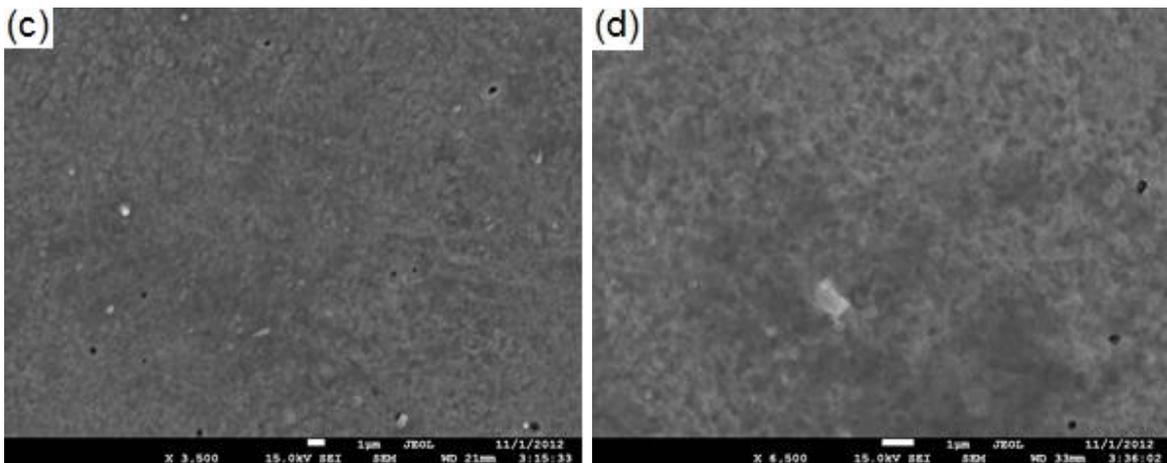


**FIGURA AIII-4.** DSC para amostra de 2.62.mm tratada termicamente a 550°C

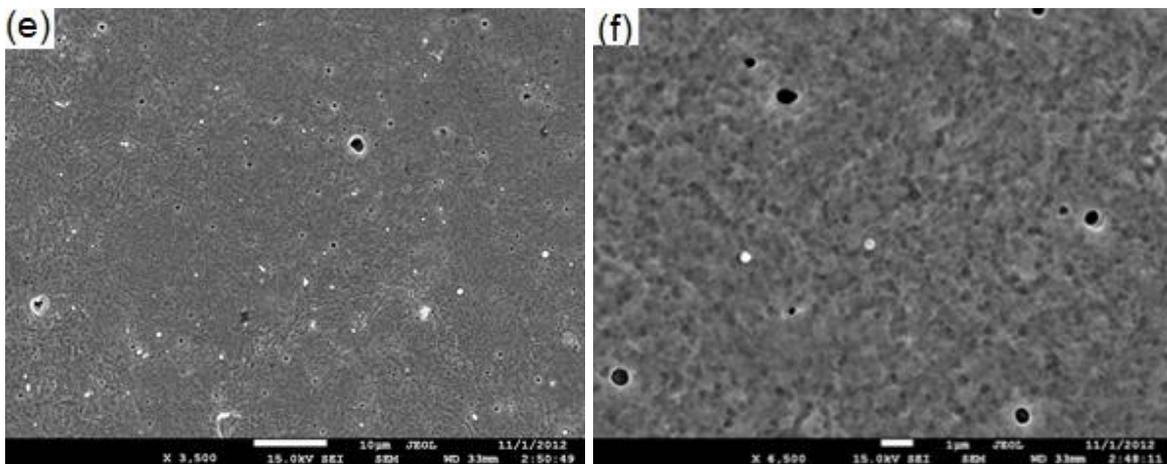
**ANEXO IV:** Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para as amostras de diâmetro menor, tratadas termicamente, 2TT350, 2TT450, 2TT550 e 2TT600

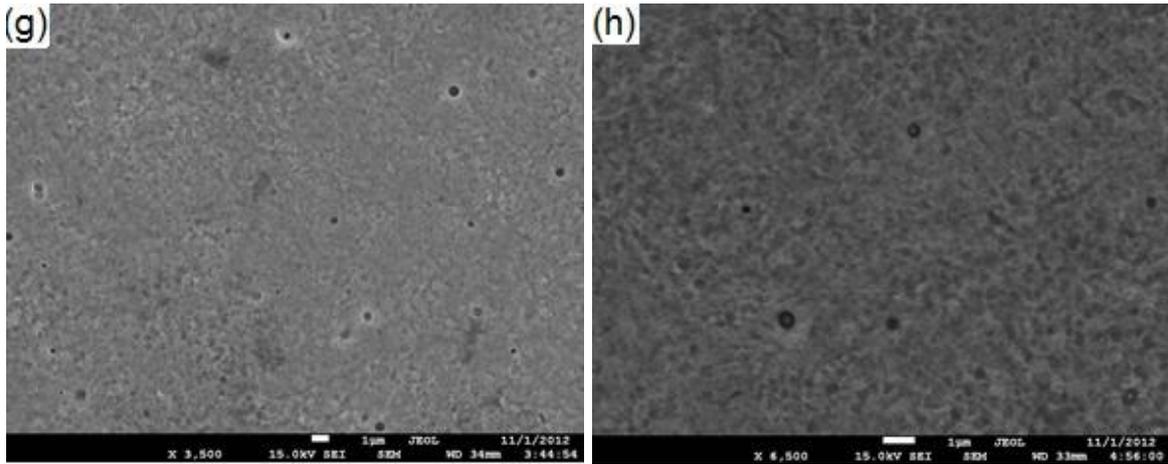


2TT350, 3500x , 6500x



2TT450, 3500x , 6500x





**Figura A IV-** Micrografias das amostras 2TT350, 2TT450, 8TT550 e 2TT600 com aumentos a 3500x (a), (c), (e) e (g), micrografias com aumentos a 6500x (b), (d), (f) e (h).