



**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTO
CRIOGÊNICO EM PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TÉRMICAS DA LIGA Ni₄₈-Ti₅₂**

BARTHOLOMEU FERREIRA DA CRUZ FILHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTO
CRIOGÊNICO EM PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TÉRMICAS DA LIGA Ni₄₈-Ti₅₂**

BARTHOLOMEU FERREIRA DA CRUZ FILHO

ORIENTADOR: Prof. Dr. EDSON PAULO DA SILVA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS
MECATRÔNICOS**

PUBLICAÇÃO: ENM.DM – 103/16

BRASÍLIA/DF: Junho - 2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO EM
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA LIGA Ni₄₈-Ti₅₂**

BARTHOLOMEU FERREIRA DA CRUZ FILHO

**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 SISTEMAS MECATRÔNICOS.**

APROVADA POR

Prof. Edson Paulo da Silva, PhD. (ENM-UnB)
(Orientador)

Prof. Flávio Levy Neto, PhD, (ENM-Unb)
(Examinador Interno)

Prof. Daniel Monteiro Rosa, PhD. (ENM-UnB)
(Examinador Interno)

BRASÍLIA/DF, 30 DE JUNHO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

CRUZ FILHO, BARTHOLOMEU FERREIRA DA

Avaliação do efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da Liga Ni₄₈-Ti₅₂, [Distrito Federal] 2016.

No. XV, 104p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Sistemas Mecatrônicos, 2016).

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

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Tratamento Criogênico

2. Ligas NiTi

3. Ligas Ni₄₈-Ti₅₂

4. Transformações martensíticas

I. ENM/FT/UnB

II. Título (Série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CRUZ FILHO, B. F. da (2016). Avaliação do efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da Liga Ni₄₈-Ti₅₂. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM.DM-103/16, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 104p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bartholomeu Ferreira da Cruz Filho

TÍTULO: Avaliação do efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da Liga Ni₄₈-Ti₅₂.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

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.

Bartholomeu Ferreira da Cruz Filho

SMPW Quadra 08, Conjunto 02, Lote 05, Casa C - Park Way

71.740-802 -- Brasília – DF – Brasil.

DEDICATÓRIA

A meus pais, Maria Felicidade e Bartholomeu, meus exemplos de honestidade, luta e perseverança.

E, à minha esposa Antônia e aos meus filhos André Luiz, Maurício, Felipe, Víctor Augusto, Bartholomeu e à minha filhinha Maria Elisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a todos os Orixás e meus Guias Espirituais, que me iluminam com a luz do Divino Espírito Santo, aumentando minhas energias nos momentos de exaustão e de difícil concentração.

Agradeço à minha esposa Antônia, aos meus filhos André Luiz, Maurício, Felipe, Victor Augusto, Bartholomeu e Maria Elisa pelo incentivo, motivação constante, apoio e paciência em todos os momentos em que os privo da minha presença, por estar envolvido com os estudos.

Agradeço às minhas noras Alessandra, Bianca, Viviane e à amiga Maria Deolinda, pela benéfica energia de credibilidade a mim transmitida, para realização deste trabalho.

Agradeço muito ao Professor Dr. Edson Paulo da Silva, pela confiança, pela oportunidade e prestimosa orientação em cada etapa do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores Dra. Palloma Vieira Muterlle, Dra. Marília Miranda Forte Gomes, Dr. Flamínio Levy Neto, Dr. Jorge Luiz A. Ferreira, Dr. Cosme Roberto M. da Silva, Dr. Daniel Monteiro Rosa e o Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, pela excelente transferência de conhecimentos.

Agradeço aos profissionais técnicos Sr, Edson Lucas Almeida e o Sr. Miguel Garcia pela ajuda prestada nos ensaios de metalografia.

Agradeço aos alunos Estag. João Gabriel, Prof. Ms. Weimar Silva Castilho e Eng. Ms. Tadeu Castro da Silva pela prestimosa ajuda prestada nos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de Excitação por impulso (EPI).

Agradeço aos professores Fabiano Pereira Correa Sämy e José Carlos Telles de Macêdo, respectivamente, diretor e vice-diretor do Centro de Ensino Fundamental 01 da Candangolândia (CEF 01 da Candangolândia – SEE/DF), pelo apoio e compreensão a mim dispensados nos momentos que mais precisei, para concluir este trabalho.

Agradeço às benéficas energias dos professores Ana Ruth Nogueira Ferreira, Carlos Magno Paiva Felício da Silveira, Daniel Quirino do Nascimento, Edilene Sá de Carvalho Paiva, Eliane Mendes Luiz, Fenanda Basílio Alves de Oliveira, Ilária Soares Arruda, Iracimary Macedo Marques (Meire), Keylla Mirim Pedrosa Ferreira, Margareth Magalhães Veiga, Marinalva Alzira da Silva, Olímpia dos Reis Prado, Paulo Giovanni Cassiano, Roberto Brilhante, Robson Nunes dos Santos, Sheila Sandra de Souza Viegas e Yuri Silva Vieira e aos agentes de educação Carolina Cardoso Barbosa, Cosma Maria do Nascimento, Helena Mendes Duque, Luzia Oliveira Lima, Sandra Anastácio de Souza e Wanda Fátima de Melo do CEF01, pelo excelente acolhimento a mim disponibilizado.

Agradeço à SEE/DF, pela licença para estudo a mim disponibilizada.

RESUMO

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO EM PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA LIGA Ni₄₈-Ti₅₂.

Autor: Bartholomeu Ferreira da Cruz Filho

Orientador: Prof. Edson Paulo da Silva

Programa de Pós-Graduação em Sistemas Mecatrônicos

Brasília, 30 de Junho de 2016

As Ligas com Memória de Forma - LMF apresentam um grande potencial de aplicação nas diversas áreas da engenharia e da medicina. De maneira especial, naquelas onde esses materiais são empregados como atuadores, observa-se uma necessidade de aprimoramento de suas propriedades com sua resistência à fadiga termomecânica e à fadiga estrutural. Neste trabalho investiga-se o potencial de tratamento criogênico para alterar propriedades de LMF. O tratamento criogênico profundo vem sendo empregado há décadas para aprimorar propriedades materiais em aços como o aumento de resistência ao desgaste em aços ferramentas e da vida à fadiga em materiais ferrosos. O objetivo do presente trabalho foi investigar a influência de tratamento criogênico profundo em propriedades mecânicas (módulo elástico, amortecimento e dureza) e térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação) da liga Ni₄₈-Ti₅₂. Para isso, realizou-se uma análise comparativa experimental dessas propriedades antes de depois do tratamento criogênico a -196°C por diferentes tempos de imersão. Os corpos de provas foram preparados e denominados NiTi_CR (CP'S como recebido), NiTi_TC12, NiTi_TC18 e NiTi_TC24 (CP's tratados criogenicamente por imersão a -196°C por 12, 18 e 24 horas respectivamente). A taxa de resfriamento e aquecimento utilizada foi de 18°C/h. As referidas propriedades térmicas foram medidas por Calorimetria Diferencial de Varredura e as propriedades mecânicas por Excitação por Impulso. A análise microestrutural foi baseada em microscopias ótica e eletrônica de varredura e difratometria de raio-X. Os resultados mostraram que o tratamento criogênico afeta todas as propriedades investigadas, com destaque para a redução do calor latente de transformação e o aumento do fator de amortecimento. A análise microestrutural sinaliza que essas alterações podem estar associadas a alterações do tamanho de grão e de precipitados.

Palavras-chaves: Tratamento criogênico, Ligas NiTi, Ligas Ni₄₈-Ti₅₂, Transformações martensíticas.

ABSTRACT

EVALUATION OF CRYOGENIC TREATMENTS ON MECHANICAL AND THERMICAL PROPERTIES OF Ni₄₈-Ti₅₂ ALLOY

Author: Bartholomeu Ferreira da Cruz Filho

Supervisor: Prof. Edson Paulo da Silva

Brasília, June 30, 2016

Smart Memory Alloys-SMA have a great potential for application in various engineering and medicine fields. In a special way, in those where these materials are used as actuators, there is a need for improvement of its properties such as resistance to thermomechanical fatigue and structural fatigue. This work investigates the potential of cryogenic treatment to change properties of SMA. Deep cryogenic treatment has been used for decades to enhance material properties in steels as the wear resistance increase in tool steels and fatigue life in ferrous materials. The objective of this study is to investigate the influence of deep cryogenic treatment on mechanical properties (elastic modulus, damping and stiffness) and thermal (phase transformation temperatures and latent heat processing) of Ni₄₈-Ti₅₂ alloy. In this sense, was carried out an experimental comparative analysis of these properties before and after the cryogenic treatment at -196°C using different immersion times. The test samples were prepared and referred as NiTi_CR (CPs as received), NiTi_TC12, and NiTi_TC18 NiTi_TC24 (CP's cryogenically treated by immersion -196oC for 12, 18 and 24 hours respectively). The heating and cooling rate used was 18 ° C / hr. These thermal properties were measured by Differential Scanning Calorimetry and the mechanical properties by Impulse Excitation. Microstructural analysis was based on optical and electronic microscopy scanning and X-ray diffraction. The results showed that cryogenic treatment affects all the properties investigated, with emphasis on reducing the latent heat of transformation and increased damping factor. Microstructural analysis indicates that these changes may be associated with changes in grain size and precipitates.

Keywords: criogeonic treatment, NiTi alloys, Ni₄₈-Ti₅₂ alloy, martensitic transformations.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Contexto e motivação do trabalho	1
1.2 – Objetivo	2
1.3 – Metodologia	2
1.4 – Estrutura do trabalho	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Criogenia e tratamento criogênico	3
2.1.1 – História	3
2.1.2 – Aplicações	3
2.1.3 – Tipos de tratamento criogênico	4
2.1.4 – Parâmetros de tratamento criogênico	5
2.1.5 – Tratamentos criogênicos em metais	6
2.2 – Ligas com memória de forma	11
2.2.1 – História	11
2.2.2 – Cristalografia das transformações martensíticas	12
2.2.3 – Termodinâmica das transformações de fase martensítica (<i>LMF</i>)	15
2.2.3.1 – Transformação martensítica termoelástica	16
2.2.3.2 – Características termoelásticas	17
2.2.4 – Efeitos do tamanho de grão austenítico	18
2.2.5 - Fenomenologia da transformação de fases	20
2.2.6 – Efeito memória de forma	23
2.2.7 – Ligas Ni-Ti	24
2.2.8 Aplicações comerciais e potenciais das <i>LMF</i>	26
2.2.8.1 – Aplicações como conectores em tubulações	26
2.2.8.2 – Aplicações em aeronaves	26
2.2.8.3 – Aplicações médicas	29
2.2.7.4 – Aplicações no transporte	29
2.2.7.5 – Outras aplicações	31
2.3 – Propriedades a serem analisadas	32
2.3.1 – Módulo elástico	32
2.3.2 – Amortecimento	34

2.3.3 – Dureza	36
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 – Material analisado	37
3.2 – Preparação das amostras	37
3.3 – Tratamento criogênico	39
3.4 – Técnica de ensaio de dureza	40
3.5– Análise do módulo elástico e do amortecimento	41
3.5.1 – Frequências naturais	42
3.5.2 – Decremento logaritmo	43
3.5.3 – Medição do módulo de elasticidade e do amortecimento	45
3.6 – Análise de calor latente e das temperaturas de transformação de fases	47
3.6.1 – Calorimetria diferencial de varredura (<i>DSC</i>)	47
3.6.2 – Determinação das temperaturas e calor latente de transformação de fases	48
3.7 – Caracterização microestrutural	50
3.7.1 – Microscopia óptica confocal (<i>MO</i>)	50
3.7.2 – Microscopia eletrônica de varredura (<i>MEV</i>)	51
3.7.3 – Análise das estruturas cristalinas	52
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 – Propriedades mecânicas	55
4.1.1 Ensaio de estático de Dureza Rockwell C	55
4.1.2 Ensaio Dinâmico de Módulo de Elasticidade e Amortecimento	56
4.1.3 – Propriedades térmicas	57
4.1.4 – Análise microestrutural	62
4.1.4.1 Análise de Microscopia Ótica Confocal (<i>MO</i>)	62
4.1.4.2 Analise de Microscopia Eletrônica de Varredura – <i>MEV</i>	63
4.1.4.3 Análise de Difração de Raio-X – <i>DRX</i>	64
5 – CONCLUSÕES E ESTUDOS PROPOSTOS	67
5.1 Conclusões	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXO_1 (Composição química da amostra <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i>)	81
ANEXO_2 (Imagem <i>MEV</i> de <i>NiTi_CR</i>)	82
ANEXO_3 (Imagem <i>MEV</i> de <i>NiTi_TC12</i>)	83

ANEXO_4 (Imagem <i>MEV</i> de <i>NiTi_TC18</i>)	84
ANEXO_5 (Imagem <i>MEV</i> de <i>NiTi_TC24</i>)	85
ANEXO_6 (Resultados dos parâmetros de rede das amostras com e sem <i>DCT</i>)	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Exemplo de tratamento criogênico profundo	07
Figura 2.2 - Esquema da interface martensita-austenita	14
Figura 2.3 - Micrografia de auto-acomodação monoclínica	16
Figura 2.4 - Transformação martensítica relacionada as energias	17
Figura 2.5 - Curva – Resistência elétrica x temperatura	18
Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti	22
Figura 2.7 - Fração volumétrica martensita x temperatura	23
Figura 2.8 - Diagrama de tensão x deformação pseudoelástico	24
Figura 2.9 - Diagrama tensão x deformação x temperatura da <i>LMF</i>	25
Figura 2.10 (a) Luva de Ni-Ti e (b) conexão de tubos	27
Figura 2.11 Boeing e Chevron com geometria variável em teste de vôo	29
Figura 2.12 SAMPSON F-15 entrada capuz com instalado no túnel de vento	29
Figura 2.13 Vista total do modelo Asa Inteligente	29
Figura 2.14 Vista do corte de fora dos tubos de torque <i>LMF</i>	29
Figura 2.15 Painel Solar e as dobradiças <i>SMA</i> , dobradas e desdobradas	29
Figura 2.16 Filtro de simon de Ni-Ti	31
Figura 2.17 Stents de Ni-Ti	31
Figura 2.18 Espaçador de vértebra	31
Figura 2.19 Material poroso em <i>LMF</i>	31
Figura 2.20 Arco de Ni-Ti	31
Figura 2.21 Broca de Ni-Ti	31
Figura 2.22 (a) Armação de óculos e (b) Taco de golfe	33
Figura 2.23 Curva tensão x deformação	33
Figura 2.24 Comportamento elástico em escala tômica de materiais sob tração	34
Figura 2.25 Relação da força em função da separação interatômica de átomos	34
Figura 2.26 Evolução do módulo elástico da liga Ni-Ti	35
Figura 2.27 Curva de histerese típica para amortecimento mecânico	36
Figura 2.28 Evolução do amortecimento da liga Ni-Ti	37
Figura 3.1 Cortadeira elétrica Struers secotom15	40
Figura 3.2 Paquímetro, erro de 0,05 mm e Balança Digital, erro de 0,0001 g	41
Figura 3.3 Lixamento das amostras em lixadeira manual Polipan-U-Pantec	41

Figura 3.4	CP'S de Ni-Ti, para ensaios de excitação por impulso e dureza	42
Figura 3.5	CP'S de Ni-Ti, para análise do <i>MO</i> e <i>MEV</i>	42
Figura 3.6	CP'S de Ni-Ti, para análise de <i>DSC</i>	42
Figura 3.7	CP'S de Ni-Ti, para análise de <i>DRX</i>	42
Figura 3.8	Equipamento para tratamento criogênico Kryos Tecnologia	43
Figura 3.9	Histórico da temperatura do tratamento criogênico	44
Figura 3.10	Durômetro modelo Rain Rs Panambra	44
Figura 3.11	Espectro de frequência	46
Figura 3.12	Módulo Young e Fator de amortecimento x frequência	46
Figura 3.13	Resposta ao impulso para um oscilador simples	47
Figura 3.14	Quadro resumo – Método do decremento logarítimo	48
Figura 3.15	Equipamento Solenastic versão <i>PC Basic Lab I</i>	49
Figura 3.16	Diagrama do Solenastic com o CP, dimensões e Cond. Contorno	50
Figura 3.17	Princípio de Funcionamento da Técnica de Excitação por impulso	50
Figura 3.18	Calorímetro Diferencial de Varredura - <i>DSC</i>	52
Figura 3.19	Curva de <i>DSC</i> para uma <i>LMF</i>	52
Figura 3.20	<i>DSC</i> 8000 Perkin Elmer, duplo forno	53
Figura 3.21	Histórico de temperatura do ensaio de <i>DSC</i>	54
Figura 3.22	Microscopia de medição à laser OLYMPUS LEXT OLS4000 3D	55
Figura 3.23	<i>MEV</i> , JSM-7001F Jeol	56
Figura 3.24	Reflexão de um feixe de raio-X, Interferências destr. e construtiva	58
Figura 3.25	Difratômetro de raio-X – 6000 – da Shimadzu	58
Figura 4.1	Gráfico de dureza (<i>HRC</i>) das ligas <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i> sem e com <i>DCT</i>	59
Figura 4.2	Gráfico de Módulo de Elasticidade das ligas <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i> s/c <i>DCT</i>	61
Figura 4.3	Gráfico de Amortecimento das Ligas de <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i> sem e com <i>DCT</i>	61
Figura 4.4	Curva de <i>DSC</i> da liga <i>NiTi_CR</i>	63
Figura 4.5	Curva de <i>DSC</i> da liga <i>NiTi_TC12</i>	63
Figura 4.6	Curva de <i>DSC</i> da liga <i>NiTi_TC18</i>	63
Figura 4.7	Curva de <i>DSC</i> da liga <i>NiTi_TC24</i>	64
Figura 4.8	Gráficos dados de transformação martensítica da Liga de <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i>	65
Figura 4.9	Tamanho de Grãos da Liga <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i>	67
Figura 4.10	Contorno Médio de Grãos das Amostras de <i>Ni₄₈-Ti₅₂</i>	67
Figura 4.11	Imagem de <i>MEV</i> das amostras Ni-Ti	68

Figura 4.12	Difratograma de raio-X – DRX – Amostra <i>NiTi_CR</i>	69
Figura 4.13	Difratograma de raio-X da amostra <i>NiTi_TC12</i>	69
Figura 4.14	Difratograma de raio-X da amostra <i>NiTi_TC18</i>	70
Figura 4.15	Difratograma de raio-X da amostra <i>NiTi_TC24</i>	70
Figura 4.16	Sobreposição dos difratogramas de todas as amostras de Ni-Ti	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Pontos especiais no diagrama do sistema Ni-Ti	21
Tabela 2.2 -	Técnicas de ensaio de dureza	36
Tabela 3.1 -	Composição química da liga $Ni_{48}-Ti_{52}$	37
Tabela 4.1 -	Dureza média dos CP's de $Ni_{48}-Ti_{52}$ sem e com <i>DCT</i>	55
Tabela 4.2 -	Propriedade mecânica média dos CP's $Ni_{48}-Ti_{52}$ sem e com <i>DCT</i>	56
Tabela 4.3 -	Temperatura de transformação de fase da liga $Ni_{48}-Ti_{52}$	58
Tabela 4.4 -	Histerese ($A_f - M_s$) dos CP's tratados e não tratados	58
Tabela 4.5 -	Calor latente de transformação de fases da liga $Ni_{48}-Ti_{52}$	58
Tabela 4.6 -	Dados de grãos das amostras de $Ni_{48}-Ti_{52}$ sem e com <i>DCT</i>	63
Tabela 4.7 -	Resultado dos parâmetros de rede das amostras com e sem <i>DCT</i>	86

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

A_f	Temperatura final de formação da austenita	(°C)
A_s	Temperatura inicial de formação da austenita	(°C)
D	Diâmetro	(mm)
E	Módulo de elasticidade	(Gpa)
ΔG	Varição de Energia de Gibbs	(J/K)
Δg_c	Varição de Energia química livre	(J/K)
L	Comprimento	(mm)
L_{Med}	Comprimento Médio	(mm)
M_s	Temperatura inicial de formação da martensita	(°C)
M_f	Temperatura final de formação da martensita	(°C)
P_A	Temperatura de pico endotérmico	(°C)
P_M	Temperatura de pico exotérmico	(°C)

Símbolos Gregos

ε	Deformação (%)
σ^{Ms}	Tensão inicial da transformação da martensita induzida por tensão (MPa)
σ^{Mf}	Tensão final da transformação da martensita induzida por tensão (MPa)
σ^{As}	Tensão inicial da transformação da austenita induzida por tensão (MPa)
σ^{Af}	Tensão final da transformação da austenita induzida por tensão (MPa)
σ^{Ms}	Tensão da martensita maclada (MPa)
ζ_{TF}	Fator de amortecimento “Time Frequency” (Grandeza adimensional)

Subscritos

$A \rightarrow M$	Transformação de austenita para martensita
CR	Como recebido
$M \rightarrow A$	Transformação da martensita para austenita
ST	Sem Tratamento criogênico
TC	Tratado Criogenicamente

Siglas

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>B2</i>	Fase austenite
<i>B19'</i>	Fase martensita
<i>CFC</i>	Cúbica de Face Centrada
<i>DCT</i>	Deep Cryogenic Treatment – (tratamento criogênico profundo)
<i>DOE</i>	Design Of Experiments (Desenho Estatístico de Experiências – Taguchi)
<i>DRX</i>	Difração de Raio – X
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimeter – (Calorímetro diferencial de varredura)
<i>EDS</i>	Energy Dispersive x-Ray Detector (Detetor de energia dispersive de raio-x)
<i>EPI</i>	Exitação Por Impulso
<i>EMF</i>	Efeito Memória de Forma
<i>Hist</i>	Histerese (°C)
<i>HRC</i>	Hardness Rockell C (Dureza Rockell C)
<i>HTSMAs</i>	High Temperature SMAs – (SMAs em alta temperatura)
<i>LMF</i>	Liga Memória de Forma
<i>MEV</i>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<i>MET</i>	Microscópio Eletrônico de Transmissão
<i>Ni-Ti</i>	Liga de Níquel-Titânio
<i>NiTi_CR</i>	CP de Liga de Níquel-Titânio Como Recebida
<i>NiTi_TC12</i>	CP de Liga de Níquel-Titânio com DCT e tempo de imersão de 12 horas
<i>NiTi_TC18</i>	CP de Liga de Níquel-Titânio com DCT e tempo de imersão de 18 horas
<i>NiTi_TC24</i>	CP de Liga de Níquel-Titânio com DCT e tempo de imersão de 24 horas
<i>PE</i>	Efeito Pseudoelástico
<i>R</i>	Fase R
<i>SCT</i>	Tratamento Criogênico Raso ou Zero
<i>SIM</i>	Martensita induzida por tensão
<i>SMAs</i>	Shape Memory Alloys (Ligas com memória de forma)
<i>SME</i>	Shape Memory Effect (Efeito de memória de forma)
<i>TC12</i>	Tratamento Criogênico com tempo de imersão de 12 horas
<i>TC18</i>	Tratamento Criogênico com tempo de imersão de 18 horas
<i>TC24</i>	Tratamento Criogênico com tempo de imersão de 24 horas

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e motivação do trabalho

A existência de fortes indícios de que Tratamento Criogênico Profundo (Deep Cryogenic Treatment, *DCT*) aumenta a resistência ao desgaste em aços ferramenta, aumenta a vida à fadiga de alto ciclo em materiais ferrosos (Mariante, 1999; Surberg *et al.*, 2008; Yen, 1997), e que o seu efeito em aços ferramenta e materiais ferrosos é fonte de vários trabalhos publicados (Gobbi, 2009; Ashiuchi, 2009; Moreira *et al.*, 2009), motivaram a pesquisa acerca do efeito do Tratamento Criogênico Profundo em propriedades térmicas e mecânicas das Ligas com Memória de Forma - *LMF*. Essas ligas, apresentam o efeito memória de forma (EMF) quando deformadas em temperaturas abaixo de M_f (temperatura final de formação da martensita) e aquecidas acima da A_f (temperatura final de formação de austenita), e/ou pseudoelasticidade (*PE*) quando deformada em temperaturas acima de A_f (temperatura final de formação de austenita) seguida da retirada da carga. As deformações recuperáveis envolvidas tanto no efeito memória de forma quanto na pseudoelasticidade pode chegar a 10% para algumas ligas NiTi (Otubo *et al.*, 1997). As características de multifuncionalidade das *LMF* garantem um alto potencial de aplicação nas mais diversas áreas, desde a medicina (com produtos como *stents*, aparelhos ortodônticos e fios-guia) até a engenharia espacial (Otsuka e Wayman, 1998).

Em muitas aplicações das *LMF*, de maneira especial naquelas onde se explora o efeito memória de forma e o efeito pseudoelástico de forma cíclica, identifica-se a necessidade de aprimoramento de propriedades das *LMF*. Um exemplo disso é a ocorrência de fadiga termomecânica e fadiga estrutural que ocorrem em aplicações das *LMF* como atuadores (Eggeler, et al, 2004; Mammano and Dragoni, 2014; Wilkes et al, 2000).

Por outro lado, tratamentos criogênicos vêm sendo empregados há várias décadas para o aprimoramento de propriedades materiais (Vales, 2010). A partir da década de 70 os tratamentos criogênicos foram estendidos para a faixa de temperatura -196°C . Com este tipo de tratamento obtém-se aumento expressivo de resistência ao desgaste de vários aços ferramenta (Zhmud, 1980). Há trabalhos que apresentam aumento de vida das ferramentas de 72% com o tratamento criogênico (Huang et al., 2003). Meng et al. (1994) e Yun et al. (1998) observaram que o tratamento criogênico propicia a formação de

carbonetos e aumenta a sua fração volumétrica, além de promover uma distribuição mais homogênea.

Em algumas Ligas com Memória de Forma o tratamento criogênico levou a um aumento de microdureza em 8,3% em NiTi e 3,2% em Cu-Zn- Al (Kolisk, 2013; Zak, 1996). Os estudos mais recentes sobre aplicação do tratamento criogênico em NiTi relatam o aumento da dureza, microdureza e na eficiência de corte em instrumentos endodônticos de NiTi, valores na ordem de 5%, 13% e 20% respectivamente (Singh et al., 2013; Vinothekumar et al., 2007). Nesse contexto, o presente trabalho pretende contribuir com conhecimento acerca da influência de tratamento criogênico em propriedades térmicas e mecânicas de ligas Ni-Ti.

Objetivo

Avaliar o efeito de tratamento criogênico à - 196°C e do tempo de imersão de 12, 18 e 24 horas em propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, amortecimento e dureza) e térmicas (temperatura e calor latente de transformação de fase) da liga $Ni_{48}Ti_{52}$.

1.2 Metodologia

As diretrizes metodológicas a serem empregadas se baseiam numa análise comparativa entre as propriedades da liga tratada e não tratada criogenicamente ~~e corpos de prova tratados e não tratados~~. Os corpos de provas tratados e não tratados criogenicamente são caracterizados termicamente por Calorimetria Diferencial de Varredura (calor latente e temperatura de transformação de fases) e mecanicamente por Excitação por Impulso (módulo de elasticidade e amortecimento) e por ensaio de dureza. Essas propriedades são então comparadas. Por meio de análise microestrutural via microscopia e difratometria busca-se então explicar as eventuais alterações observadas.

1.4 Estrutura do trabalho

No capítulo 2, são apresentadas a revisão bibliográfica sobre tratamentos criogênicos, ligas com memória de forma e as propriedades a serem investigadas. No capítulo 3, apresentam-se os materiais, os métodos e o planejamento dos experimentos e ensaios. No capítulo 4, são apresentados os resultados e as discussões. As conclusões são apresentadas no capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Criogenia e tratamentos criogênicos

A criogenia é definida como a parte da física que se dedica à produção e manutenção de baixas temperaturas e ao estudo das propriedades da matéria e dos sistemas a elas submetidos, enquanto que a criotemperatura é definida como temperatura inferior, por convenção, a - 153°C (Dicionário ilustrado, 2004).

2.1.1 Histórico

Bailey (1971) descreveu que o ano de 1883 pode ser considerado o início do desenvolvimento da refrigeração pela obtenção das temperaturas abaixo de 100 K nesse período. Daí em diante, ocorreram a liquefação do oxigênio à 90 K em 1877, do ar à 40 K em 1895. Posteriormente, em 1898, James Dewar obteve a liquefação do hidrogênio à 20 K. Nessa época ocorreu a identificação do hélio (^4He), liquefeito em 1908 à 4,2 K (Pobell, 1996). Em 1911 o fenômeno da supercondutividade, foi observado em muitos metais submetidos a superresfriamento (resistência à corrente elétrica igual a zero). Daí então foi estabelecido grande esforço à conquista de temperaturas próximas de zero absoluto. Sendo assim, o cientista Kamerling, H. Onnes obteve o grande mérito nesta área, obtendo a temperatura de 0,83 K em 1922. E, em 1932, o seu sucessor, Keesom, W. H. o superou, atingindo 0,71 K (Bailey, 1971). Por volta de 1920 e 1930 foram alcançadas as temperaturas próximas do zero absoluto. Em 1960 nos laboratórios com capacidade de produzir temperaturas de 10^{-6} K, o hélio foi liquefeito à 4,2 K, obtendo o que é conhecido como hélio I, que ao atingir 2,19 K, tornou-se abruptamente hélio II (líquido de baixa viscosidade, ao ponto de se igualar literalmente ao fluxo de vidro), que através dos orifícios microscopicamente pequenos permite a passagem de líquidos comuns, incluindo o hélio I. E, em 1999, foi obtida 100 pK (10^{-10} K), durante uma experiência de ordenação magnética nuclear no Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade de Tecnologia de Helsinque.

2.1.2 Aplicações

De acordo com Shreve e Brink (1977), as temperaturas criogênicas provocam modificações nas propriedades dos materiais, sendo empregadas na propulsão de foguetes, no processamento eletrônico de dados, no campo dos materiais magnéticos

(supercondutores), na medicina (conservação de material humano, indispensável às atividades de engenharia genética e em crio-cirurgia.), em processos industriais e no setor químico, onde se observa grande atuação na obtenção de nitrogênio para fabricação de amônia e na metalurgia, onde o uso de oxigênio acelera a produção de aço. Nas áreas comerciais e de alimentos, respectivamente, a liquefação criogênica do gás natural (GNL, mistura composta de metano, etano e outros gases combustíveis), à 110 K, permitiu a contração 1/600 do seu volume normal à temperatura ambiente, tornando-o suficiente compacto para armazenamento e transporte rápido em navios especialmente isolados (Pita, 2006) e na conservação dos alimentos o produto é colocado em um tanque selado e pulverizado com azoto líquido. O nitrogênio evapora imediatamente, absorvendo o conteúdo de calor do produto. Na área médica, em criocirurgia um bisturi de baixa temperatura ou sonda pode ser usado para congelar o tecido saudável. As células mortas resultantes são então removidos através de processos corporais normais. A vantagem deste método é que o tecido congelado, ao ser cortado, produz menos sangramento. A refrigeração do bisturi por nitrogênio líquido é utilizado em criocirurgia, que tem sido bem sucedida na remoção de amígdalas, hemorróidas, verrugas, catarata e alguns tumores (Barron, 1971). Além disso, milhares de doentes foram tratados da doença de Parkinson, congelando as pequenas áreas do cérebro, que acredita-se ser responsável pelo problema (Cooper, 1962 e 1964). A aplicação da criogenia também se estendeu a veículos espaciais. Em 1981, nos EUA o ônibus espacial Columbia foi lançado com a ajuda de hidrogênio líquido/propulsores de oxigênio líquido (Shreve, 1977). Entre as propriedades especiais dos materiais hiper-resfriados, a supercondutividade é a mais importante. Sua aplicação principal tem sido na construção de eletroímãs supercondutores para aceleradores de partículas (Shreve, 1977). Esta grande instalação de investigação requer campo magnético intenso, para o qual os eletromagnetos convencionais poderiam ser fundidos pela intensidade da corrente elétrica, necessária para gerar tal campo. O hélio líquido esfria a cerca de 4 K (- 269°C) o cabo de transmissão através do qual o fluxo de correntes muito fortes fluam sem geração de calor pela resistência (Shreve, 1977).

2.1.3 Tipos de tratamento criogênico

Segundo Bensely et al., (2005), os tratamentos criogênicos podem ser classificados em dois tipos:

a) Tratamento criogênico raso (SCT) ou tratamento subzero: As amostras são submetidas a temperatura de -80°C, sendo em seguida exposta à temperatura ambiente. É

hoje o mais popular e conhecido dos tratamentos a frio. Ele é utilizado na indústria para promover maior estabilidade dimensional e remover tensões residuais dos processos de laminação, extrusão, forjamento, austenitização, etc. É utilizado para complementar o revenimento e remover alterações dimensionais da têmpera, e é o de menor investimento inicial (Ashiuchi, 2009).

b) Tratamento criogênico profundo (DCT): As amostras são resfriadas à taxa baixa até a temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ficando nessa temperatura durante horas e, posteriormente, aquecida gradualmente até à temperatura ambiente. O ciclo de criogenia pode ser feito em atmosfera gasosa de nitrogênio ou usando a imersão direta no líquido. Normalmente, esse resfriamento é mantido por 24 horas (podendo ser superior) e depois retorna à temperatura ambiente, também à taxa baixa. Isso evita mudanças bruscas de temperatura que possam provocar o aparecimento de trincas e tensões internas. É comum a combinação de criogenia com ciclos de revenimento, que podem ser simples ou múltiplos, obtendo-se diferentes resultados finais (Yun *et al.*, 1998).

2.1.4 Parâmetros de tratamento criogênico

Os parâmetros típicos do processo são: temperatura mínima (T_{min}), tempo de imersão e taxas de resfriamento e aquecimento. Na literatura, observa-se diferentes valores destes parâmetros utilizados durante os SCT e DCT em materiais diferentes. Cada material novo precisa ser tratado e testado a diferentes temperaturas, de modo a identificar as melhores condições. A taxa de resfriamento aplicada deve restringir a valores que variam de 0,3 K/min ($18\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) à 1,2 K/min ($72\text{ }^{\circ}\text{C/h}$), de modo a evitar a quebra do material por choque térmico (Darwin *et al.*, 2007).

Considerando as diversas variantes, a duração total do processo, o tratamento criogênico convencional, geralmente supera a 48 horas (Darwin *et al.*, 2008; Yun *et al.*, 1998). Já, a duração total do processo no tratamento criogênico típico de aços ferramenta consiste em resfriamento de peças a uma taxa de até $18\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ da temperatura ambiente até $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e imersão por um período de tempo apropriado, geralmente de 15 a 40 horas, sendo posteriormente reaquecido, com mesma taxa de aquecimento, até a temperatura ambiente (Mariante, 1999; Albert, 1992). A Figura 2.1 apresenta o gráfico experimental de Taguchi (DOE – Design of experiments), cujo método é aplicado para identificar e otimizar os parâmetros críticos do DCT em um aço inoxidável martensítico CR 18%,

usado em anéis de pistão. O fator mais importante nos testes de desgastes foram a temperatura de imersão de 72 K e o tempo de imersão de 24 horas (Darwin *et al.*, 2007).

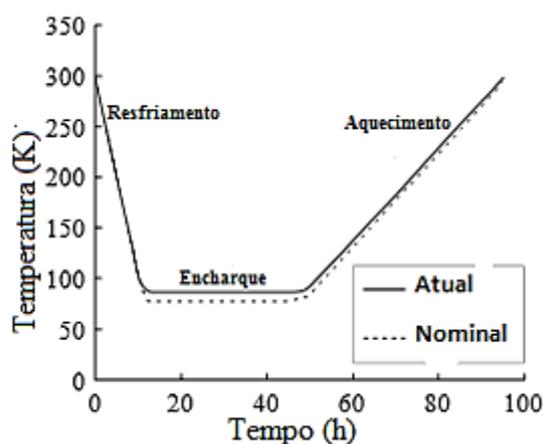


Figura 2.1 - Exemplo do tratamento criogênico profundo (Darwin *et al.*, 2007)

2.1.5 Tratamento criogênico em metais

O tratamento criogênico em metais consiste em resfriar gradualmente o componente até uma temperatura desejada e depois retorná-lo progressivamente à temperatura ambiente. O objetivo é obter melhoria das propriedades mecânicas, dureza, resistência ao desgaste e também o limite à fadiga, para alcançar uma ótima relação entre a dureza e a tenacidade (Molinari *et al.*, 2001).

A partir da década de noventa, o tratamento criogênico tem sido aplicado em peças automobilísticas, em especial, engrenagens e rolamentos (Schiradelly e Diekman, 2001; Paulin, 1993; Wurzbach e DeFelice, 2004), óleo de brocas, canos de armas, facas, instrumentos cirúrgicos e odontológicos (Kim *et al.*, 2005) e instrumentos musicais de bronze, piano e cordas de guitarra (Jones e Rogers, 2003).

Segundo Yun *et al.* (1997), a técnica de criogenia foi utilizada para obtenção de aumento na resistência ao desgaste devido à transformação da austenita retida em martensita e para obtenção de uma estrutura mais estável, nos aços ferramentas. Entretanto, Collins (1998) afirma não ser a transformação da austenita retida em martensita o único predominante responsável pelo aumento da resistência ao desgaste. Ele verificou que o tratamento criogênico tem efeito especial sobre a martensita, causando mudanças cristalográficas e microestruturais que resultam na precipitação de carbonetos finos na microestrutura revenida e, conseqüentemente, no aumento da tenacidade e da resistência ao desgaste.

Barron (1974) atribuiu a maior resistência ao desgaste à transformação da austenita retida em martensita e à presença de pequenas e duras partículas de carbonetos dentro da martensita. Após tratar criogenicamente vários materiais a $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por 24 horas), Barron (1982) observou um aumento significativo na resistência ao desgaste abrasivo, quando comparado ao tratamento térmico convencional de têmpera e revenido.

Meng *et al.*, (1994) realizaram tratamentos criogênicos em aços-ferramenta e, através de técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, verificaram a presença de microcarbonetos η , com dimensões que variavam de 0,02 a 0,04 mm de comprimento e 0,005 a 0,01 mm de largura da seção. A estes carbonetos foi atribuída a maior resistência ao desgaste devido ao aumento da resistência e tenacidade da matriz martensítica (ao invés da transformação da austenita retida em martensita, conforme citado em muitas pesquisas). Estes autores propuseram um modelo para o mecanismo de precipitação dos carbonetos η no qual, resumidamente, átomos de carbono trocariam de posição rapidamente devido às deformações (contração e expansão) da rede causada pelo tratamento criogênico.

Yun *et al.*, (1998) verificaram mudanças nas propriedades do aço-rápido M2 submetido a diferentes ciclos de tratamento criogênico a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seus estudos, foram comparados o ciclo tradicional de têmpera e revenido com ciclos de tratamento criogênico, observando-se um aumento de 11,5 % na resistência à flexão, 43 % na tenacidade a fratura, além de mudanças na dureza à temperatura ambiente e a quente. Esses aumentos também foram atribuídos à transformação da austenita retida em martensita e à precipitação de carbonetos ultrafinos.

O desempenho das brocas de aço rápido AISI M2 com tratamento criogênico variou de 65 % a 343 % sob diferentes condições de corte, adotando-se como critério de fim de vida a falha catastrófica, em relação as brocas tratadas convencionalmente (Silva, 1999).

O uso do tratamento a frio foi inicialmente desenvolvido em aços ferramenta martensíticos, a fim de remover austenita retida com benefício na dureza. Segundo Zhirafar e Rezaeian (2007) a medição por difração de neutrões em aços AISI 4340 após *DCT*, observou-se uma redução de 4,2 % a 5,7 % em volume de austenita retida. Em Leskovek e Ule (2002) foram observados uma redução de austenita retida e uma precipitação de carbonetos em bastonetes, durante a têmpera após *DCT*, indicando uma correlação entre a dimensão de metal duro e a temperatura de têmpera. Além disso, esses autores obtiveram uma estabilidade dimensional dos componentes submetidos ao *DCT*

após cada têmpera posterior, o que é um resultado estritamente relacionado com a eliminação da austenita retida, graças ao volume inferior da martensita. Através de difratometria de raio-X foi confirmado que 25 % da austenita retida observada antes do tratamento criogênico foram transformadas em martensita e precipitação de carbonetos finos, após *DCT*.

A resistência ao desgaste representa uma importante propriedade de um material quando ele é usado em aplicações que levam ao movimento recíproco de componentes em contatos, tais como ferramentas de usinagem, rolamentos, engrenagens, selos de pistão, etc. Entre os listados acima mudanças microestruturais relacionados ao *DCT*, tanto a redução de austenita retida e carboneto de precipitação pode levar a uma melhoria na resistência ao desgaste pelo aumento da dureza do aço.

Segundo Meng *et al.* (1994), a razão da melhoria da resistência ao desgaste é a precipitação de carbonetos finos que aumenta a resistência e a tenacidade da matriz da martensita, em vez da redução ou a eliminação da fração de austenita retida. Em Molinari *et al.* (1999 e 2001), as taxas de desgaste de uma ferramenta de aço AISI M2 foram comparados após quatro diferentes combinações de tratamento e sequências: Têmpera seguida de têmpera (A); Têmpera, dupla têmpera e então *DCT* (B); Têmpera, *DCT*, em seguida, temperar (C); Têmpera, *DCT* e têmpera seguida (D).

Na combinação de tratamento (B) as amostras demonstraram uma redução de 51%, de 40 % e de 35 % em relação as taxas de desgastes apresentadas em relação aos tratamentos das amostras tratadas pelas combinações (A), (C) e (D), respectivamente. Os autores concluíram que maiores benefícios são obtidos quando o *DCT* é realizado após o processo de têmpera.

Hernandez (2009) estudando a influência do *DCT*, após o tratamento térmico de têmpera e revenido, no aço inoxidável martensítico do tipo CA6NM, para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo, concluiu que houve variações na microestrutura com melhoria na resistência ao desgaste nas amostras austenizadas a 965 °C, tratadas criogenicamente, em comparação àquelas apenas submetidas ao tratamento convencional.

Molinari *et al.* (2001) investigavam os efeitos do tratamento criogênico sobre a resistência ao desgaste dos aços AISI M2 e H13, que foram submetidos a dois ciclos de têmpera e posterior *DCT* a -196 °C, e observaram que, no caso do aço AISI M2, o aumento na resistência ao desgaste pôde ser atribuído ao aumento da dureza e, no caso do aço AISI H13, o aumento na resistência ao desgaste foi relacionado ao aumento da tenacidade. Os resultados obtidos para o aço AISI H13 mostraram que o *DCT* executado

após o tratamento térmico aumenta a tenacidade, mas não causa a redução da dureza. Esse efeito pode ser importante sobre o desempenho dos aços, em particular aqueles usados para extrusão de alumínio e forjamento a quente de peças de aço, onde resistência ao desgaste e tenacidade são propriedades críticas (Tool Steels, 1998; Heinrich, 1975; Da Silva, 2006).

A dureza de um aço-ferramenta é influenciada principalmente pela austenita retida. No entanto, quando comparado ao desgaste, os resultados do teste de dureza indicam que os mecanismos podem ser diferentes para os diferentes materiais. Por exemplo, em (Molinari *et al.*, 1999), um pequeno aumento (0,13%), obtido na dureza induziu uma taxa de desgaste de -51% para AISI M2 e os autores concluíram que a melhora na resistência ao desgaste do AISI M2 pode ser atribuída ao aumento da dureza. O mesmo teste em aço inox AISI ferramenta H13 mostrou uma melhoria de 6,9% em dureza relacionado com um decréscimo de 29% na taxa de desgaste e, segundo os autores, o melhoramento da resistência ao desgaste tem sido correlacionado com o aumento da resistência do material devido ao tratamento criogênico.

Leskovek e Ule (2002) sugerem que a precipitação da fração e dimensão de carbonetos e a austenite retida permite alcançar uma razão otimizada entre a dureza e tenacidade dos aços de alta velocidade. Resultados interessantes sobre HSS, base de compósitos reforçadas com Nb e Ta, os carbonetos tenham sido obtidos, com cerca de 10% de aumento de dureza (Gordo *et al.*, 1999).

Sendo que as propriedades de tração e de flexão menos relevantes do que a dureza e resistência ao desgaste em aços ferramenta, que são as propriedades mais estudadas na literatura de tratamento criogênico, os únicos resultados publicados sobre as propriedades de tração e de flexão referem-se a:

- Melhoria notável de 20 % e 25 %, na resistência à flexão, respectivamente, nos aços AISI M2 e TI submetidos ao *DCT* (Yun *et al.*, 1998);
- Ligeira redução de 1,5% e de 9,53% da resistência à tração do aço-815M17 quando submetido, respectivamente, a *SCT* e a *DCT* (Bensely *et al.*, 2007);
- Aparência de não eficácia do tratamento criogênico em propriedade de tração dos aços inoxidáveis AISI 304 e 316 (Edson *et al.*, 1997; Shimojo e Higo, 2001).

Yun, Xiaoping e Hongshen (1998) observaram aumento de 17,6% e 11,5% da resistência à flexão, respectivamente, nos aços AISI T1 e AISI M2, submetidos a tratamento criogênico, quando comparado com o tratamento convencional. E, que a

utilização de repetidos ciclos criogênicos nesses mesmos aços notou-se um aumento na resistência à flexão de 25% e 20%, respectivamente.

Ashiuchi (2009) investigou o efeito do *DCT* na vida à fadiga sob condições de *fretting* no Al 7050-T7451, material usado principalmente pela indústria aeronáutica na construção de nervuras de asas, trens de pouso e outros componentes de aeronaves. Cujas conclusões obtidas foram:

- Observou-se um aumento da vida a fadiga por *fretting* com ciclos superiores a 2×10^6 . Mais especificamente, o aumento da durabilidade foi de 227 %, em relação aos corpos não tratados sob condições nominalmente idênticas de carregamento;
- Já para vidas inferiores a 2×10^6 ciclos o *DCT* pode afetar negativamente a resistência à fadiga sob condições de *fretting*;
- O coeficiente de atrito médio foi ligeiramente alterado, diminuindo de 0,25 para 0,21.

Belisário e Caproni (1986) submeteram aços laminados a frio a dois diferentes *DCT*: um com tratamento mais rápido por imersão direta em azoto líquido durante 1 hora, o outro tratado por resfriamento lento controlado e tempo de imersão de 30 minutos. Os resultados dos testes de fadiga não mostraram nenhuma diferença em valores médios de limite de fadiga, mas uma menor dispersão para as amostras tratadas. Além disso, os autores realizaram uma análise de espectro acústico encontrando diferenças claras na amplitude de harmônicos dos espécimes tratados, mas nenhuma alteração microestrutural foi detectada em inspeções metalográfica e fractográfica. Por esta razão os autores sugeriram um efeito de tensões residuais, supondo uma conexão com redistribuição dos defeitos de rede.

Estudos sobre o tratamento criogênico e fadiga foram realizados no Precision and Intelligence Laboratory do Instituto de Tecnologia de Tóquio (Edson *et al.*, 1997; Shimojo e Higo, 2001). Os autores mediram o *Ms* do aço inoxidável, com a técnica de emissão acústica, em seguida resfriou as amostras em apenas 3 K acima do *Ms* e aqueceu à temperatura ambiente. Edson *et al.* (1997) realizaram o teste em um aço austenítico Fe-18Cr-8Ni pré-esticado por 2 % a fim de aumentar a densidade. O resultado, confirmou que o tratamento criogênico não aumenta a resistência à fadiga no regime de baixo ciclo ($<10^4$). No entanto as amostras tratadas criogenicamente apresentaram uma vida mais longa em regime de alto ciclo ($>10^4$). Em Ianamura *et al.* (1999), o mesmo material pré-deformado em 10 % e submetido ao mesmo tratamento criogênico, obteve-se um aumento de vida a fadiga de mais de 10 vezes. Resultado semelhante tem sido encontrado em AISI

304 (2% e 10% pré-defromado) e em amostras de AISI 316 (Shimojo e Higo, 2001). O limite de fadiga também foi medido no teste de fadiga rotativa em aço AISI 4340, obtendo um ligeiro aumento de 25-30 Mpa para cerca de 600 Mpa (Zhirafar e Rezaeain, 2007). Os autores atribuíram estes resultados ao ligeiro aumento na dureza, mas não propôs qualquer mecanismo microestrutural para explicação do fenômeno.

Segundo Collins e Dormer (1997) é possível verificar os efeitos do processo criogênico na tenacidade em temperaturas inferiores a -80°C , onde a tenacidade tende a aumentar devido às mudanças sofridas pela martensita pela precipitação de carbonetos finos com dimensões inferiores a $5\ \mu\text{m}$. O efeito é mais pronunciado nas amostras tratadas em menor temperatura de austenitização, portanto apresentando maior quantidade de martensita a ser condicionada.

Yun et. al. (1998) verificaram que repetidos ciclos criogênicos vão transformando a austenita retida em martensita e fazem com que a martensita transformada pelo processo criogênico anterior precipite carbonetos ultrafinos. Com isso a estrutura dos carbonetos precipitados da martensita muda com cada elevação de temperatura de -196°C até a temperatura ambiente. Esses ciclos criogênicos repetidos mostraram melhores resultados na tenacidade com melhora de 58% e 43% na resistência ao impacto para os aços AISI T1 e AISI M2, respectivamente. Isso mostra que repetidos ciclos criogênicos vão realmente transformando a austenita retida em martensita e fazem com que ocorra precipitação de carbonetos ultrafinos.

O aumento da tenacidade pode ser explicado pelo “reforço” dado à martensita que fica muito mais estável (apresentando formato de blocos coaxiais com uma subestrutura contendo alta densidade de discordâncias) e também pelo fato dos precipitados de carbonetos ultrafinos alterarem o campo de tensões e a direção das trincas, retardando o desenvolvimento delas Yun et. al. (1998).

2.2 Ligas com memória de forma

2.2.1 Histórico

A transformação martensítica, como foi observado no sistema Fe - C, foi estabelecida como um processo irreversível. O conceito de transformação martensítica termoelástica, que explicou a transformação reversível da martensita, foi introduzido em 1949 por Kurdjumov e khandros, (1949), com base em observações experimentais da estrutura

martensítica termicamente reversível em ligas CuZn e CuAl. A transformação martensítica reversível e as ligas que eles exibiram permaneceram sem utilização até 1963. O avanço para aplicações na engenharia ocorreu com a descoberta de Ni-Ti por Buehler e colegas de trabalho ao investigar materiais úteis para blindagem de calor (Buehler *et al.*, 1963). Notou-se que, em adição às suas boas propriedades mecânicas, comparáveis a alguns metais de engenharia comuns, o material também possuía uma capacidade de recuperação de forma. Após esta observação, o termo "nitinol" foi criado em referência à sua descoberta no Naval Ordnance Laboratory. O termo Efeito Memória Forma (EMF) foi dado ao comportamento de recuperação de forma associada. Os efeitos do tratamento térmico, a composição e a microestrutura foram amplamente investigados e começou a ser entendido durante este período (Jackson *et al.*, 1972). Em 1965, os estudos de Wang *et al.* (1965) mostraram que a adição de um terceiro elemento de ligas tais como Co ou Fe para o sistema Ni-Ti causou uma diminuição dramática nas temperaturas de transformação da SMA. As novas ligas inspiraram a primeira aplicação comercial do SMA, conhecido como Cryofit, onde o material SMA foi usado para união de tubos em aviões de combate F-14 (Schetky *et al.*, 1989). Investigação para resolver este problema levou ao desenvolvimento do sistema Ni-Ti-Nb em 1989, que era mais fácil de manusear devido ao seu maior diferencial de temperatura, e encontrou aplicações difundidas em reparos de danos e reparos para reatores nucleares (Wu e Schetky, 2000). LMF de alta temperatura (HTSMAs), tais como TiPd, TIPT e TIAU (com temperaturas de transformação superior a 100 °C), também foram desenvolvidos em 1970 (Vucht, 1970). Enquanto isso, Melton e Mercier (1978), ao estudar as propriedades de fadiga de Ni-Ti, mostram que a adição de Cu não alterou consideravelmente as temperaturas de transformação, mas reduziu a histerese. Mais tarde, Miyazaki *et al.* (1999) mostraram melhora na vida a fadiga de ligas Ni-Ti-Cu.

2.2.2 Cristalografia das transformações martensíticas

A transformação de austenita em martensita é uma transformação sem difusão que ocorre pela distorção de cisalhamento da estrutura de rede (movimento dos átomos de sua posição original). Esta transformação martensítica possui características bem definidas, que o distinguem de outras transformações. Dentro de um cristal único (isto é, em um único grão de um material policristalino), a distorção cristalina ocorre ao longo de um plano específico, o qual faz a interface entre a martensítica e as fases austeníticas. Uma

vez que o plano habitual não sofre deformação no decorrer da transformação, o plano é também referido como o plano de treliça invariante. A Figura 2.2 apresenta esquematicamente uma interface austenita/martensita com a sua estrutura de plano invariante associada que separa austenita de uma região de martensita maclada.

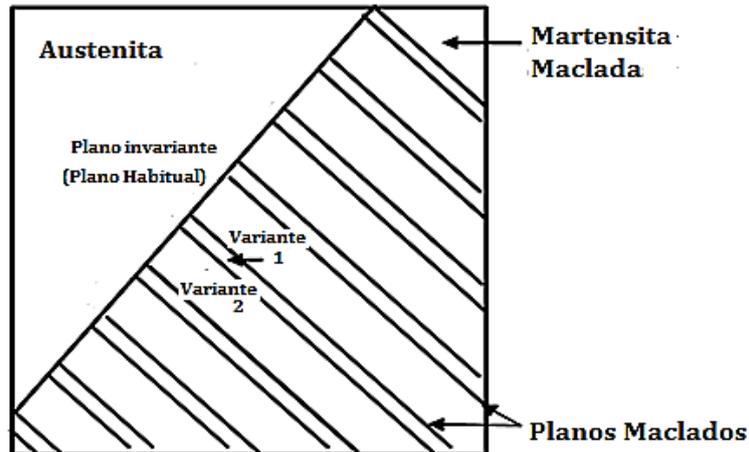


Figura 2.2 -Esquema da interface martensita–austenita, (Lagoudas, 2008 – modificada)

A transformação martensítica pode ocorrer ao longo do plano invariante através de dois mecanismos diferentes, chamado de mecanismo de estrutura de cortes invariantes. A primeira é através de deslizamento (isto é, os átomos em movimento por um ou mais espaço atômico) e a segunda ocorre por maclagem (ou seja, os átomos se movem através de uma fração de um espaço atômico). Ambos mecanismos podem auxiliar a formação de martensita, com pouca ou nenhuma mudança volumétrica no material. A forma obtida por um movimento cooperativo dos átomos é referida como uma estrutura do tipo invariante. Em LMF, a maclagem é o mecanismo comum de rede de cisalhamento invariante. O processo de reorientação resulta num deslocamento relativo dos átomos que pode eventualmente levar a uma alteração da forma macroscópica, mantendo as suas ligações atômicas originais, o que também permite a reversibilidade da estrutura cristalográfica original (austenita) quando aquecida. Antes de proceder com a descrição detalhada da transformação em *LMF*, é essencial ter um entendimento preliminar da estrutura associada das fases do cristal. Há duas fases primárias: austenita e martensita. A fase austenítica é de estrutura tipicamente cúbica B2 (nas ligas Ni-Ti). A martensita pode ter diferentes estruturas cristalográficas, dependendo da composição ou do elemento de liga adicionado.

Nas ligas equiatômica de Ni-Ti, a martensita tem estrutura monoclinica B19'. A adição de um elemento de liga, tais como Cu ou Pd pode alterar a estrutura cristalina monoclinica para ortorrômbica (B19), ou criar uma fase R intermediária (romboédrica). Nas LMF, durante a transformação da austenita em martensita, cada célula unitária martensítica que podem ter formas diferentes de orientações cristalográficas no que diz respeito à fase austenítica (cúbica), e cada célula unitária tendo uma orientação diferente é chamado de uma variante. Várias variantes podem ser formadas quando a fase austenita é resfriada abaixo de M_f . O número de variantes que podem ser formadas é dependente da estrutura cristalina da martensita e sua correspondência com a rede da célula unitária da fase austenita. Um exemplo disto pode ser visto no sistema de Ni-Ti. Assim como tem-se planos de deslizamento e sistemas de deslizamento em diferentes estruturas cristalinas, há planos "maclados" ao longo do qual a maclação pode ocorrer. Cada dupla é composta por duas variantes martensíticas, que, devido à distorção cisalhante durante a transformação, assumem uma simetria de espelho. Como consequência disso, há um total de 24 variantes martensíticas no sistema Ni-Ti. Lembre-se que quando a austenita, livre de tensão, não há mudança de forma associada á transformação martensítica. A martensita que se forma ao longo do plano habitual, ocorre por maclação e as variantes macladas arranjam-se em um padrão único para minimizar a energia, devido à transformação. Este comportamento é mais conhecido como a "auto-acomodação" de martensita geminadas. Um exemplo dessa microestrutura, como observado em Ni-Ti, é mostrado na Figura 12. Nesta micrografia três conjuntos maclados A, B e C (seis variantes no total) em conjunto formam uma morfologia triangular única ao longo da junção dos três planos individuais (os planos individuais são mostrados por linhas brancas realçadas).

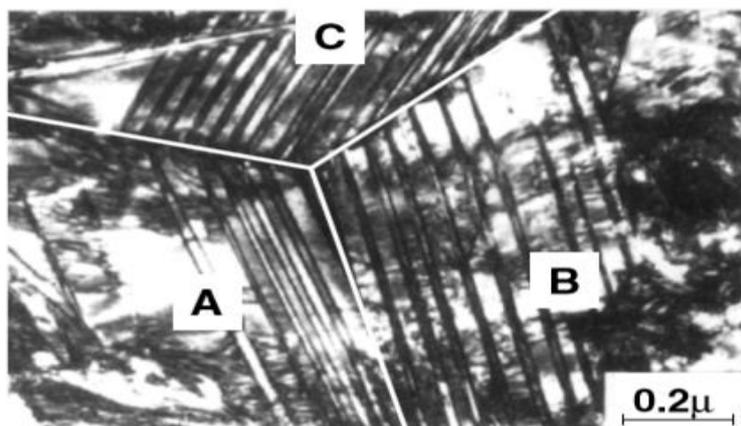


Figura 2.3–Micrografia de auto-acomodação monoclinica (Madangopal,1997).

2.2.3 Termodinâmicas das transformações de fase martensítica (LMF)

Segundo Funakubo (1987) a transformação de fase direta ($A \rightarrow M$), requer um excesso de energia livre devido à energia não-química associada à transformação (a energia de interface austenita/martensita e a energia de transformação associada à variação de volume). E, caso a diferença entre a energia livre química de ambas as fases não seja maior do que a energia livre não-química necessária, a transformação não se inicia. Para tal condição a amostra deve ser super-resfriada a uma temperatura M_s , abaixo da temperatura de equilíbrio T_0 (Energia livre química das fases $M = A$), para que haja continuidade da transformação. Tornando-se também necessária uma força motriz, para transformação reversa ($M \rightarrow A$), para a qual requer um sobreaquecimento a uma A_s , acima de T_0 . De acordo com Funakubo (Funakubo, 1987) a variação da energia livre de Gibbs total devido à nucleação do cristal M suposto ter forma de lente cilíndrica com raio r e espessura média t (em que $r \gg t$) pode ser escrita por:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r^2 t (A + B), \quad (\text{Eq. 1})$$

onde $\pi r^2 t$ é o volume aproximado do cristal “ M ”, Δg_c é a variação da energia livre química por unidade de volume, $2\pi r^2$ é a área aproximada da superfície, σ é a energia de interface por unidade de área, $A(t/r)$ é a unidade de distorção elástica por unidade de volume e $B(t/r)$ é a energia de deformação plástica dentro do cristal M por unidade de volume.

A transformação martensítica ocorre na temperatura M_s , quando o raio r de um núcleo de cristal M excede o valor crítico (ocorrendo o crescimento do núcleo) e a variação da energia livre química excede em valor absoluto a soma das energias livres não-químicas. A diferença de T_0 e M_s (super-resfriamento) depende da energia de interface, σ , das energias de distorção elástica (A) e da deformação plástica (B). A temperatura de super-resfriamento ocorrida na transformação martensítica das ligas de ferrosas pode ser maior que 200°C, enquanto que nas ligas com memória de forma 5 a 30°C. As variações de energias e de temperaturas necessárias para a transformação martensita da Figura 28 são as seguintes: $\Delta G_{M_s}^{A \rightarrow M}$ (Fase motora para nucleação da fase martensita), $\Delta G_{A_s}^{M \rightarrow A}$ (Fase motora para nucleação da fase austenita), ΔT_{M_s} (super-resfriamento para nuclear a martensita – $M = T_0 - M_s$) e ΔT_{A_s} (Super-aquecimento para nuclear a austenita – $A = A_s - T_0$).

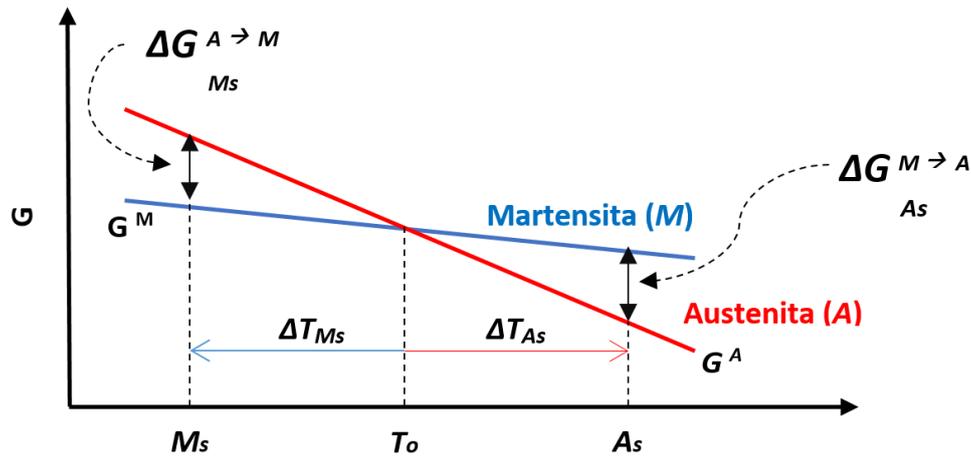


Figura 2.4 – Transformação martensítica relacionada as energias (Funakubo, 1987).

2.2.3.1 Transformação martensítica termoelástica

As transformações martensíticas ocorrem em faixas de temperatura características do material e delimitadas pelas temperaturas de transformações M_s , M_f , A_s e A_f . Essas temperaturas de transformação podem ser medidas pela medida de algumas propriedades físicas em função da temperatura, como apresentado para as ligas Fe-Ni e Au-Cd na Figura 29 (Kaufman e Cohen, 1958).

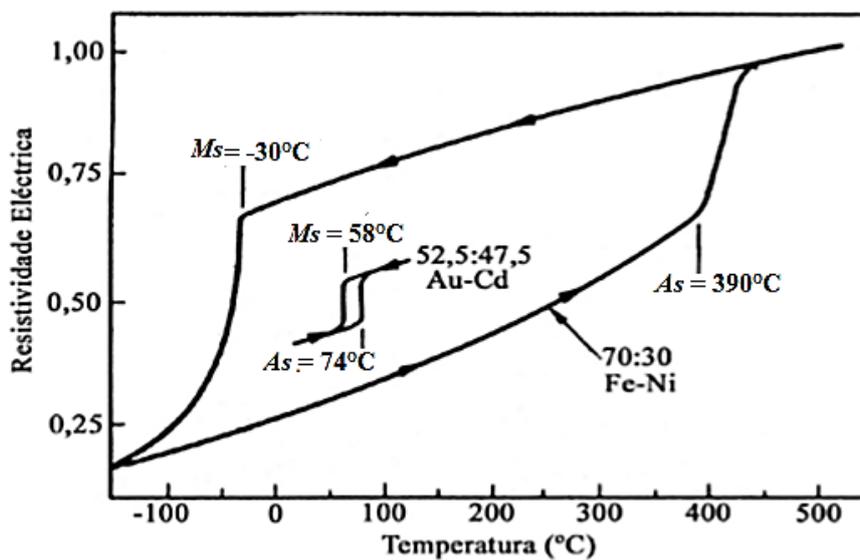


Figura 2.5 – Curva - resistência elétrica x temperatura (Kaufman e Cohen, 1958).

Existem dois tipos de histereses presentes nas transformações martensíticas termoelásticas: a térmica e a mecânica. Aqui é feita menção apenas à histerese térmica por serem transformações martensíticas termicamente induzidas.

A histerese térmica ($A_s - M_s$) da liga Fe-Ni é de aproximadamente 420°C. enquanto que na liga Au-Cd é de 16°C, isso indica a força motriz e a energia livre não química necessárias para a transformação são maiores na liga Fe-Ni do que na Au-CD. Na liga Au-Cd é devido ao fato de a energia de interface e a energia necessária para deformação serem desprezivas. Em tais casos, a variação da energia total durante a transformação é, a partir da Eq. 2) dada por:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r^2 t A. \quad (\text{Eq. 2})$$

Assim, a energia total pode ser caracterizada somente pelos termos térmicos e elásticos (Funakubo, 1987).

Abaixo de M_s os cristais M crescem acompanhando o resfriamento da amostra. Após atingir certa dimensão, quando a soma do decréscimo na energia livre termoquímica e o incremento na energia livre elástica não-química se aproxima de um certo valor mínimo, o crescimento cessa. Este equilíbrio entre os efeitos térmico e elástico define o termo “termoelástico”. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, se a amostra for aquecida ou resfriada ou ainda uma força externa for aplicada, o equilíbrio térmico será perturbado e os cristais M estabilizados começarão mais uma vez a crescer ou a serem consumidos (transformação martensítica termoelástica).

2.2.3.2 Características termoelásticas

Foi observado, experimentalmente, que o comportamento das transformações termoelásticas diferem das transformações não-termoelásticas e que os primeiros cristais martensíticos formados à temperatura M_s são os últimos a sofrer a transformação reversa à temperatura A_f (Funakubo, 1987). Nestas transformações, as variações das energias livres totais podem ser descritas por:

$$\Delta G (T)^{A \rightarrow M} = \Delta g_c^{A \rightarrow M} (T) + \delta (\Delta g_{nc}^{A \rightarrow M}) + \Delta g_s^{A \rightarrow M}, \quad (\text{Eq. 3})$$

para transformação direta e por:

$$\Delta G (T)^{M \rightarrow A} = \Delta g_c^{M \rightarrow A} (T) + \delta (\Delta g_{nc}^{M \rightarrow A}) + \Delta g_s^{M \rightarrow A}, \quad (\text{Eq. 4})$$

para transformação reversa.

Segundo Tong e Wayman (1974), a relação das variações de energias químicas livres $\Delta g_c^{A \rightarrow M}(T)$ e $\Delta g_c^{M \rightarrow A}(T)$, ao serem expandidas à temperatura de equilíbrio T_o , tendo $A_f > T_o > M_s$. Ao verificar que a diferença $(A_f - M_s)$ é pequena e o grau de super-resfriamento e sobre-aquecimento são aproximadamente iguais. Assim, T_o pode ser dado pela equação 5.

$$T_o = (M_s + A_f) / 2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Nas transformações martensíticas termoelásticas há também a temperatura de equilíbrio T_o' . De maneira análoga à forma de determinação da T_o , a relação das variações de energia químicas livres $\Delta g_c^{M \rightarrow A}(T)$ e $\Delta g_c^{A \rightarrow M}(T)$ ao serem expandidos a temperatura de equilíbrio T_o' , tendo $M_f < T_o' < A_s$ e verificar que a diferença $(A_s - M_f)$ é pequena e o grau de de super-resfriamento e supra-aquecimento são aproximadamente iguais. Assim tem-se:

$$T_o' = (A_s + M_f) / 2, \quad (\text{Eq.6})$$

Termodinamicamente é necessário que haja uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, para que a transformação martensítica ocorra. Entretanto, a transformação requer um excesso de energia livre devido à energia não-química associada à transformação (a energia de interface austenita/martensita e a energia de deformação associada à variação do volume). Caso a diferença entre a energia livre química de ambas as fases não seja maior do que a energia livre não-química necessária, a transformação não se inicia (Funakubo, 1987). Na maioria das transformações martensíticas, a energia não-química é igual a energia química. Por causa disso, um superesfriamento ΔT é necessário para a nucleação da martensita e um supraaquecimento é necessário para a transformação reversa.

2.2.4 Efeitos do tamanho de grão austenítico

O tamanho de grão da fase austenítica é um dos parâmetros importantes no grau de recuperação de forma e de outras propriedades como tensão de escoamento, dureza e fração volumétrica da fase martensítica induzida (Otubo, 1996c). Além desses parâmetros, o número de variantes da martensítica decresce com a redução do tamanho

de grão (Nascimento, 2002 e 2003; Otubo, 2002). O contorno de grão atua como uma barreira ao movimento das placas de martensita formadas durante a deformação.

Segundo Shiming (1991) as amostras com maior tamanho de grão apresentam mais discordâncias perfeitas (discordâncias que na estrutura blenda de zinco são conhecidas como discordância de 60°, que quando realizam escorregamento se dissociam em discordâncias parciais de ângulos de 30° e 60° entre o vetor de Burgers da discordância e a linha desta, respectivamente (Karmous *et al.*, 2007; Dagata *et al.*, 1990; Hirai e Itoh, 2004) o que envolve deformação plástica. Essa condição atua como fator prejudicial ao efeito de memória de forma (Otubo, 1996).

Jun e Choi (1998a) observaram através do estudo da variação de energia de defeitos de empilhamento em função do tamanho de grão, para a liga de Fe-17,7%Mn, que a temperatura M_s e a fração volumétrica da martensita aumentavam com o tamanho do grão, enquanto que a energia de defeitos de empilhamento decrescia.

Segundo Ohring (2001) e Karmous *et al.* (2007) a relação de Hall-Pech relaciona o tamanho de grão com o limite de escoamento e a dureza para aços e ferros fundidos, pelas equações:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (\text{Eq.7})$$

$$H_y = H_0 + k_{yd}^{-1/2} \quad (\text{Eq.8})$$

onde σ_y é o limite de escoamento, d é o tamanho médio de grão, H_y é a dureza e σ_0 , k_y e H_0 , são constantes particulares do material, no seu estado primário. A constante k_y representa uma medida da extensão do empilhamento de discordância nas barreiras ou constante de aumento de resistência (Dieter, 1988).

Segundo Guimarães e Rios (2010) a temperatura de início da martensita (M_s) depende do tamanho de grão da austenita, e isto se baseia no fato de que os contornos de grãos proporcionam um ambiente adequado para a nucleação da martensita e, ao mesmo tempo, que um pequeno tamanho de grão age com efeito estabilizador da austenita, limitando o volume de unidades individuais de martensita.

Otubo (1996) verificou que para um mesmo tratamento termodinâmico o material com tamanho de grão menor sempre apresentava melhor recuperação de forma. Para uma deformação de 4% por tração, a recuperação de forma do material com menor tamanho

de grão era praticamente 80%, enquanto que para a liga de granulometria grosseira a recuperação de forma para a mesma porcentagem de deformação era de 65%.

A fração volumétrica da martensita induzida mecanicamente para uma mesma quantidade de deformação macroscópica era tanto maior quanto menor o tamanho de grão e que a reversão da martensita no aquecimento (para recuperação de forma), era tanto maior quanto menor o tamanho de grão. E, além disso, verificou-se que a tensão de escoamento a 0,2% de deformação decrescia com o decréscimo no tamanho de grão. Isto é, apresenta o comportamento inverso dos materiais convencionais (Otubo, 1995a, 1995b, 1996c, 2002 e Nascimento, 2002). Estes fatos levam a concluir que a indução e a conseqüente reversão da martensita é facilitada com a diminuição do tamanho de grão conforme relatado por Nascimento (2002, 2003) e Otubo (2002).

A mesma relação de Hall-Petch pode ser adaptada para outros parâmetros físicos do material que dependam diretamente do tamanho do grão na quantificação da magnitude de suas intensidades.

2.2.5 Fenomenologia da transformação de fases

No intervalo 50 – 60 % at. Ti do diagrama de fase das ligas Ni-Ti, apresentado na Figura 2.6, encontra-se a posição da liga Ni48-Ti52, constante deste trabalho (Phase Diagrams, ASM I, 2000). Na tabela 2.1 encontram-se os pontos especiais desse diagrama, com composição rica em Ti ou em Ni. Além dos precipitados Ni_3Ti e T_2Ni passíveis de serem encontrados em ligas rica em Ni e Ti, respectivamente, podem ainda encontrar-se as fases metaestáveis Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti_2 .

As ligas com memória de forma tem duas fases, cada uma com uma estrutura cristalina diferente e, portanto, diferentes propriedades. Uma delas é a fase de alta temperatura chamada austenita (*A*) e a outra é a fase de baixa temperatura chamada martensita (*M*). Austenita (geralmente cúbica) tem uma estrutura cristalina diferente da martensite (tetragonal, ortorrômbica ou monoclínica). A transformação de uma estrutura para a outra, conhecida como transformação martensítica, não ocorre por difusão de átomos, mas sim por distorção da estrutura cristalina (Otsuka e Wayman, 1998). A transformação resulta na formação de várias variantes martensíticas, até 24 para Ni-Ti. Cada cristal martensítico formado pode ter uma direção de orientação diferente, chamado de variante. Segundo Kumar e Lagouda (2008), o conjunto de variantes martensíticas pode existir em duas formas: martensita twinned ou maclada (*Mt*), a qual é formada por uma combinação de variantes martensíticos "auto-acomodada" e martensita detwinned

ou não maclada, reorientada, em que uma variante específica é dominante (*Md*). A transformação de fase reversível de austenita (fase-mãe) para martensita (fase do produto), e vice-versa, é a base para o comportamento das *LMF*.

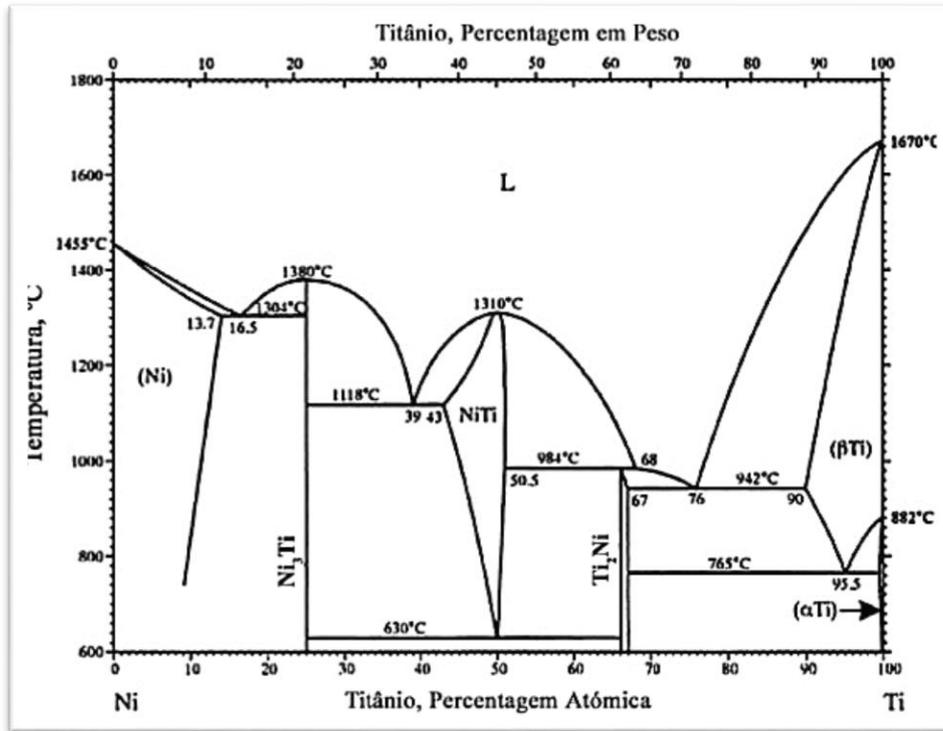


Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti (Phase Diagrams, 2000)

Tabela 2.1 – Pontos especiais no diagrama do sistema Ni-Ti (Phase Diagrams, 2000).

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

Quando o material é aquecido a partir da fase martensítica, a estrutura cristalina se transforma de volta para austenita, e esta transição é chamado de transformação reversa, durante o qual não há nenhuma associação à mudança de forma. Existem quatro temperaturas características associadas com a transformação de fase. A transformação

martensita direta ocorre durante o resfriamento, começando na temperatura martensítica inicial (M_s) e concluindo na temperatura martensítica final (M_f). Nesta fase, a transformação está completa e o material encontra-se totalmente na fase martensítica maclada ou auto-acomodada.

Do mesmo modo, durante o aquecimento, a transformação reversa começa na temperatura inicial de formação da austenita A_s , e termina na temperatura final de formação da austenita A_f .

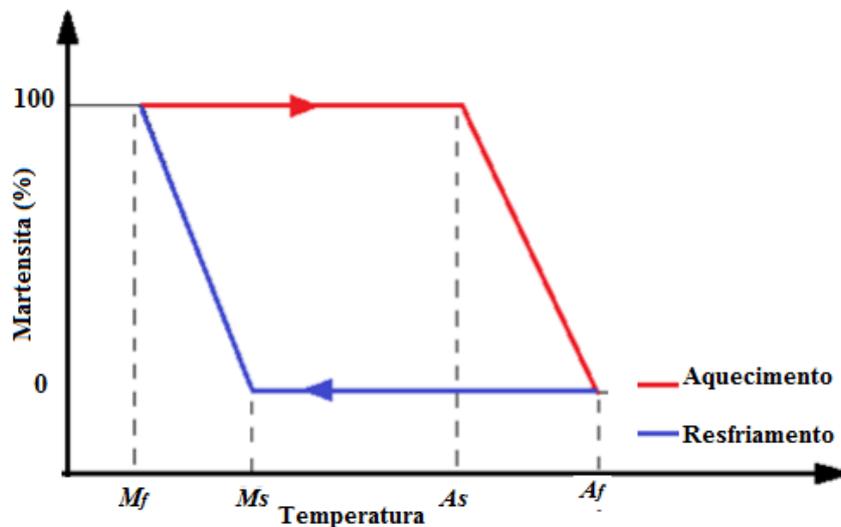


Figura 2.7 – Fração volumétrica martensita x temperatura – Esquemática.

As temperaturas de transformação dependem da magnitude da carga aplicada. Maiores valores de carga aplicada, resulta em maiores temperaturas de transformação, independentemente da natureza da carga (distensão ou compressão). Sob carga as novas temperaturas de transformação são representadas por M_s^σ , M_f^σ , A_s^σ e A_f^σ para as tensões das novas temperaturas martensítica inicial, martensítica final, austenítica inicial e austenítica final, respectivamente.

Além da transformação de fase induzida termicamente, a transformação também pode ser induzida mecanicamente sob carga suficientemente elevada. O resultado desta transformação é a martensita induzida mecanicamente. Se a temperatura do material é superior a A_f , uma recuperação de forma austenita completa é observada ao efetuar descarregamento. Este comportamento do material é chamado de efeito pseudoelástico. A mudança de forma macroscópica associada devido à carga aplicada é capturada no diagrama de tensão-deformação resultante, como se mostra esquematicamente na Figura 2.8.

Os níveis de tensões para a transformação da martensita inicial e final são indicados por σ_{Ms} e σ_{Mf} , respectivamente. Da mesma forma, quando a *LMF* é descarregada, os níveis de tensões em que a transformação reversa, inicial e final da austenita, são indicados por σ_{As} e σ_{Af} , respectivamente. ε

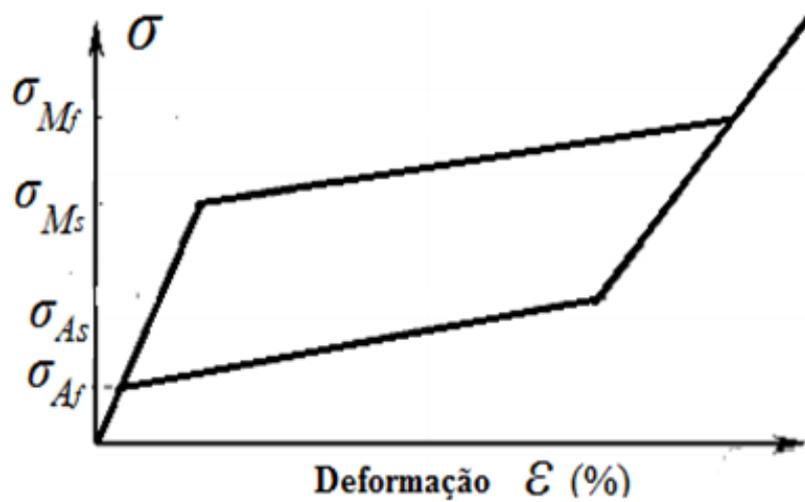


Figura 2.8 - Diagrama de tensão-deformação pseudoelástica - Esquemática.

2.2.6 Efeito memória de forma

As LMF exibem o efeito de memória de forma (EMF), quando deformadas na fase martensítica maclada, e em seguida é aquecida acima de A_f , quando as ligas recuperam a sua forma original retornando à fase austenítica.

A natureza do EMF pode ser melhor compreendida por meio do diagrama tensão-deformação-temperatura, Figura 2.9. A partir de A_f , sem tensão e com resfriamento da austenita, ocorre a transformação martensítica direta, com a formação de variantes martensíticas auto-acomodadas (sem associação à mudança de forma) em temperatura M_f (*EMF*). Quando então, uma tensão superior σ_{Ms} dá início ao processo de reorientação, que resulta no crescimento orientado das variantes martensíticas a custas de outras variantes menos favoráveis. O processo de reorientação é concluído a um nível de tensão σ_{Mf} . O material é então descarregado elasticamente, mas o estado martensítico reorientado é mantido. Depois do aquecimento, na ausência da tensão, a transformação reversa inicia em As e termina em Af . Na ausência de deformação plástica a forma original da austenita da *LMF* é recuperada.

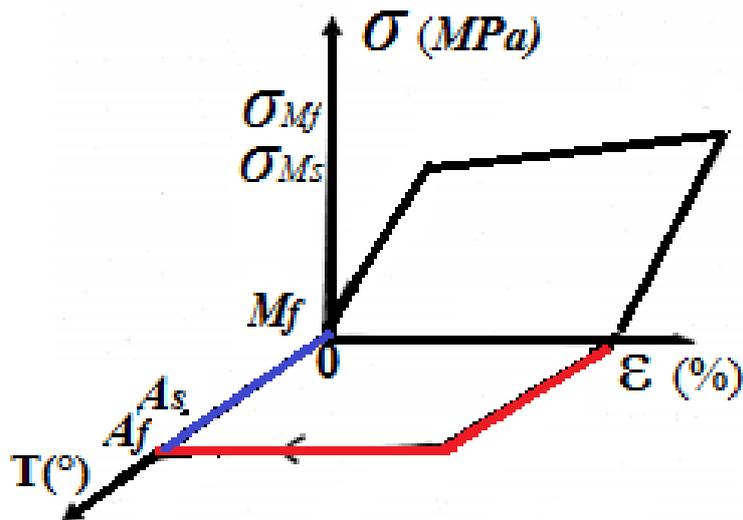


Figura 2.9 – Diagrama tensão-deformação-temperatura – Esquemática.

2.2.7 Ligas Ni-Ti

Dentre as LMF o sistema Ni-Ti tem sido estudado mais exaustivamente e utilizado em maior número de aplicações comerciais. Elas apresentam resistência à corrosão e biocompatibilidade, tornando adequadas em utilização de aplicações biomédicas. Em comparação com as ligas menos utilizadas, a cristalografia e resposta termomecânica das Ni-Ti são bem compreendidas, assim como os efeitos de um tratamento térmico e a variação de temperaturas de transformação com as mudanças na composição.

No início de 1960, Buehler e seus colegas descobriram o efeito de memória de forma em um liga equiatômica Ni-Ti (Buehler *et al.*, 1963 e 1965). A composição equiatômica (ou seja, 50 % de Ni e Ti) exibe a temperatura A_f máxima (120°C) de todas as composições de Ni-Ti estudadas. Diminuir a porcentagem atômica Ni (at. %) a partir da composição equiatômica não altera as temperaturas de transformação. Se a composição do níquel é aumentada acima de 50 em. %, a temperatura de transformação começa a diminuir, com A_f se tornando tão baixo como -40°C por 51 at % de níquel. Nas ligas ricas em Ni, o envelhecimento a uma temperatura de 400°C resulta na formação de precipitação lenticular de Ti_3Ni_4 . Os campos de tensão devido aos precipitados formados podem resultar na formação de uma fase intermediária conhecida como a fase *R* entre as fases da austenita e martensita. O nome " fase *R*" está relacionado com a estrutura romboédrica do cristal. Esta fase geralmente desaparece com tratamentos térmicos em altas temperaturas e, portanto, a sua existência está associada à determinadas condições específicas (Miyazaki e Otsuka, 1986). Estas condições incluem a substituição de pequenas

quantidades de Ni com Fe ou Al, ocorrendo campos de tensão, devido à precipitação de Ni-Ti rico em Ni, e campos de tensão devido a discordâncias em ligas tratadas e trabalhadas termicamente.

Ligas de Ni-Ti apresentam deformações de até 8 % totalmente recuperáveis. Podem ser obtidas comercialmente em várias formas recuperáveis como fios, tiras, tubos e placas. As ligas também apresentam uma excelente estabilidade termomecânica e um fácil controle de temperaturas de transformação, por meio de tratamento térmico. Podendo ser formados a quente em diversas formas complexas, uma vez que estas ligas não requerem trabalho a frio (Clingman *et al.*, 2003) e (Mabe *e al.*, 2006).

A adição de 10% at. Cu na liga Ni-Ti reduz a histerese térmica das *LMF* para 40°C na liga binária e para 11°C na liga ternária. No entanto, isto também resulta em uma diminuição na tensão de transformação (Saburi *et al.*, 1986). A histerese de transformação é muito menor do que para a liga binária em detrimento da tensão de transformação total, que é reduzida para cerca de 4,0% (Nam *et al.*, 1990). A adição de Cu também reduz a histerese pseudoelástica. A largura da histerese pseudoelástica é inferior a 100 MPa para Ni-Ti. Com 10 % at. Cu observa-se uma largura superior a 200 Mpa. A adição de cobre de 5 a 15% muda a estrutura cristalográfica da fase de baixa temperatura (martensítica). A histerese de transformação B2=>B19 nas ligas Ni-Ti-Cu é muito menor que a transformação B2=>B19' que ocorre nas ligas binárias. Essa pequena histerese é explicada pela maior facilidade de movimentação da interface durante a transformação (Saburi *et al.*, 1986).

A adição de cobre também afeta o comportamento mecânico, sendo que à medida que se aumenta a porcentagem de cobre na liga, há uma grande diminuição da histerese de transformação. Outras ocorrências em ligas com cobre são a redução da histerese de tensão superelástica e a prevenção da precipitação de *Ti3Ni4* no envelhecimento. Assim, evita-se também que a temperatura M_s mude por diferenças na velocidade de resfriamento (Saburi, 1998).

2.2.8 Aplicações comerciais e potenciais das LMF

São apresentadas nesta seção algumas aplicações comerciais e potenciais das ligas Ni-Ti em diferentes áreas.

2.2.8.1 Aplicações como conectores em tubulações

Segundo Pina (2006), a primeira aplicação das ligas com memória de forma foi utilizada como conectores na tubulação do submarino nuclear americano *Nautilus*, substituindo a solda nos tubos que haviam se rompido devido submissão à alta pressão, quando se encontrava sob a calota polar. Na década de 1970, esses conectores com *LMF*, foram aplicados em dutos de petróleo, água e similares. Sendo, a principal vantagem deste tipo de junção é a de poder ser aplicado a componentes eletrônicos, por não haver a utilização de calor na realização da união (Borden, 1991). A indústria militar aeronáutica americana obteve sucesso na utilização de um acoplamento de *LMF* do tipo CryoFit® empregada na conexão de tubos de sistema hidráulico do jato de guerra americano *F-14*, promovido pela *Raychem* (Paiva, 2004), que pode ser visualizada na Figura 2.10.

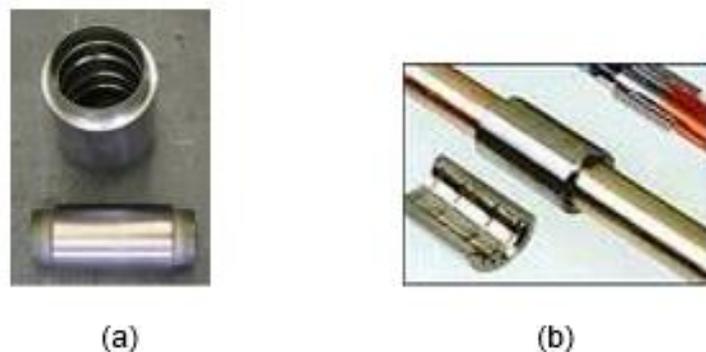


Figura 2.10 – (a) Luva de Ni-Ti CryoFit® e (b) conexão de tubos (Aerofit, 2008)

2.2.8.2 Aplicações em aeronaves

Bargesten et al (2011) apresenta *chevrons* adaptativos baseado em ligas Ni-Ti para controlar atuadores de imersão, com o objetivo de reduzir o ruído das turbinas de propulsão durante o pouso e decolagem e garantir uma maior eficiência durante a condição de cruzeiro, Figura 2.11. Em helicópteros, a aplicação das LMF tem sido focada no rotor principal (Birman, 1997). Incluem nestes veículos aeronáuticos o uso de componentes de fio com LMF para o controle coletivo (Loewy, 1997) e para fornecer pás de rotor com ponta anhedral (Test *et al.*, 2005), o que minimizou o ruído na lâmina por interação de vórtice, movendo a vórtice da ponta da lâmina para fora do plano do rotor.

Algumas pesquisas também foram realizadas na área de painéis estruturais para otimização de propriedade dinâmica das aeronaves que utilizam elementos da LMF, que proporcionam uma mudança na rigidez elástica através da transformação martensítica.

Verificou-se que a deformação pós-flambagem induzida termicamente de uma estrutura pode ser diminuída por pré-esticadores utilizando LMF ou aumentando a fração de volume das fibras da LMF (Tawfik *et al.*, 2002). O conceito de um tunel-capuz *LMF* "Smart Spar" representou mais uma tentativa de alterar as propriedades dinâmicas (Nam *et al.*, 2002). Um dos usos de *LMF* neste programa era mudar a geometria de uma entrada do motor, F-15. Esta experiência foi realizada em uma entrada de escala completa e a montagem experimental (Wax *et al.*, 2003), Figura 2.12.

O programa Asa Inteligente representado pela colaboração entre a DARPA, AFRL e Northrop Grumman, as LMF foram usadas como fio tendões para acionar os ailerons hingeless e também para formar os tubos de torque que dão início a torção da asa spanwise de uma asa do avião F-18 em escala reduzida (Kudva *et al.*, 2004), Figura 2.13 e 2-14.

Em aplicações na nave espacial as LMF têm sido usados em aplicações para tratar de problemas relacionados com a atuação e lançamento em meio ambiente de atmosfera zero, bem como em amortecimento de vibrações durante o lançamento da nave espacial (Johnson, 1992). A escalabilidade de projetos de atuadores LMF também facilita a fabricação de dispositivos de liberação menores para satélites menores que necessitam de mecanismos de liberação compactos (Willey *et al.*, 2001). O Painel Solar Leve e Flexível (Lightweight Flexible Solar Array - LFSA), usando finas tiras de *LMF* como dobradiças, que abrem os painéis solares dobrados após aquecimento de aproximadamente 30 segundos (Carpenter e Lyons, 2001), Figura 2.15.

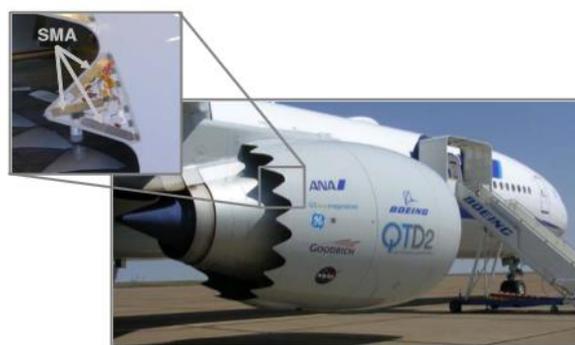


Figura 2.11 - Chevron com geometria variável (Bargsten; Gibson, 2011).

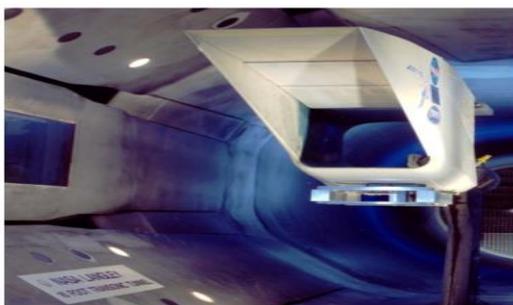
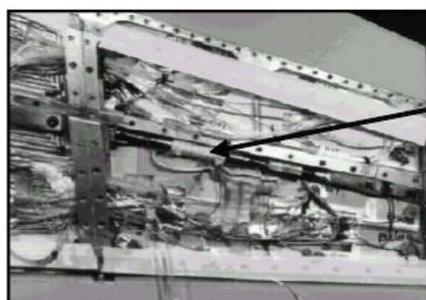


Figura 2.12 - O SAMPSON F-15 entrada capuz como instalado no Langley Transônico túnel de vento NASA (Sanders e Garcia, 2004) e (Wax *et al.*, 2003)



(a)

Figura 2-13 – Modelo de asa adaptativa (Sanders e Garcia, 2004).



Tubos de torque
SMA

(b)

Figura 2.14 - Vista do corte de fora dos tubos de torque *LMF* (Sanders e Garcia, 2004).

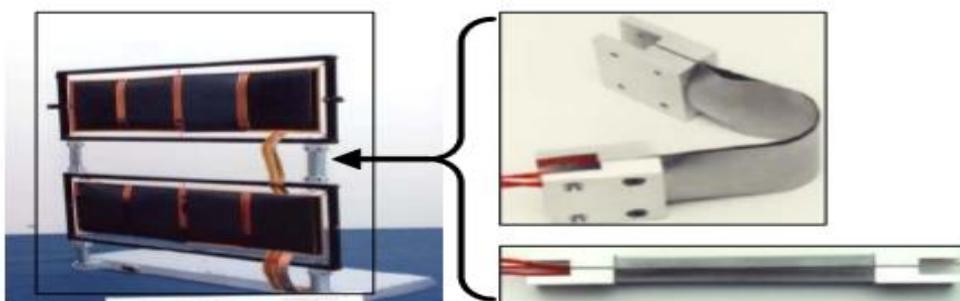


Figura 2.15 – Painel Solar com dobradiças de LMF (Carpender e Lyons, 2001)

2.2.8.3 Aplicações médicas

Devido a biocompatibilidade da liga de Ni-Ti, a aplicação da *LMF* na medicina abrange a área cardiovascular, ortopédica, de equipamento cirúrgico e a odontológica (Machado e Savi, 2003). Embora seja mais cara que o aço inoxidável, as propriedades de auto-expansão da *LMF* ativada pela temperatura do corpo humano, tornou-se importante alternativa para expandir os dispositivos com ela fabricados (Faria, 2010). Kratz *et al.* (2006) inspirado na biologia proporcionou a analogia dos músculos com as *LMF* aplicadas à robótica, que são utilizadas para imitar músculos humanos, realizaram estudos no sentido de construir uma perna robótica. Exemplo de aplicações são: filtro de Simon (Dierig et al, 1997), Figura 2.16; Stents de auto-expansão (Durig et al, 1997), Figura 2.17; Espaçador de vértebras espinal (Machado e Savi, 2003), Figura 2.18; Implante ósseo (Lagoudas e Vandygriff, 2002), Figura 2.19.

Em aplicações ortodônticas, os arcos ortodônticos de Nitinol têm sido usados desde a década de 1970 (Andreasen e Hilleman, 1971), e são mais eficazes do que outros materiais alternativos, por exemplo o aço inoxidável onde o grande aumento na tensão e pequeno incremento na estirpe ocasiona uma grande quantidade de força sobre o dente e uma pequena quantidade de movimento de correção (Thompson, 2000), Figura 2.20. Outra aplicação dentária para *LMF* envolve a utilização de brocas de Nitinol utilizada na cirurgia do canal da raiz, o que envolve a perfuração cuidadosa dentro do dente, com a vantagem de poder dobrar em ângulos bastante grande, o que induz grandes tensões e ainda suportar as altas rotações (Thompson, 2000), Figura 2.21.

2.2.8.4 Aplicações no transporte

Ligas com memória de forma têm sido usadas em automóveis para aplicações que vão desde a absorção de impacto à detecção e acionamento de dispositivos. O comportamento pseudoelástico e de histerese fornece um eficaz sistema para dissipar as vibrações e impactos. Esta propriedade tem sido utilizada para absorção de impacto em veículos militares (Paine e Rogers, 1994) e aplicações comerciais (Barnes *et al.*, 2006). Um aplicativo que explora este comportamento é a mola de *LMF* para a transmissão variável e contínua, utilizado na Mercedes classe A. A mola atua como um sensor que monitoriza a temperatura e aciona uma válvula, a uma temperatura específica, que muda a direção do fluxo do óleo. Um sistema de atuação semelhante é incorporado na caixa de velocidades do trem bala Shinkansen onde a temperatura na caixa de engrenagem é

monitorizada por uma mola *LMF* que aciona uma válvula para ajustar o nível de óleo na caixa de engrenagens (Otsuka e Kakeshita, 2002). Outras aplicações desenvolvidas para trens incluem o interruptor de acionamento térmico da ventoinha do radiador em motores a diesel e do sistema de aquecimento a vapor em trens de passageiros. Ambas aplicações utilizam o efeito de memória de forma.

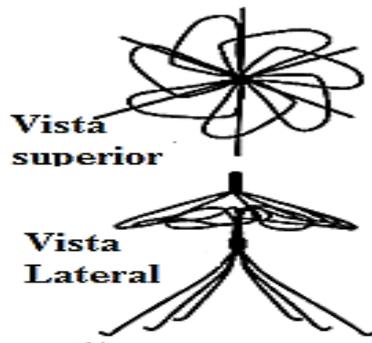


Figura 2.16 – Filtro de Simon de Ni-Ti (Dierig et al, 1997).



Figura 2.17 – Stents de Ni-Ti (Durig et al, 1997).



Figura 2.18 – Espaçador de vértebras (Machado e Savi, 2003).

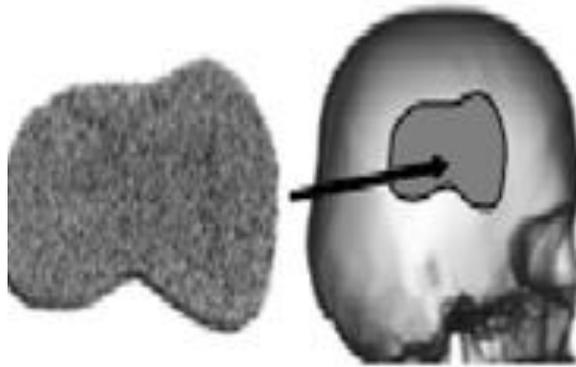


Figura 2.19 – Implante ósseo (Lagoudas e Vandygriff, 2002).



Figura 2.20 - Arco ortodôntico de Ni-Ti (Thompson, 2000).



Figura 2.21 - Broca de Ni-Ti (Thompson, 2000).

2.2.8.5 Outras aplicações

As aplicações das LMF são também encontradas em objetos cotidianos que exploram o comportamento pseudoelástico, como armação metálica de óculos, tacos de golfe, antenas flexíveis de celulares, suporte para sutiãs, entre outros (Melton, 1999; Wu e Schetky, 2000), Figura 2.22. Aplicações em cafeteiras e panelas de arroz também exploram o comportamento das LMF. A panela de arroz equipada com uma válvula de LMF atua a válvula quando a panela atinge uma determinada temperatura e libera o excesso de vapor na câmara. As grelhas de LMF também foram incorporados em saídas

de ar condicionado que podem ser ajustadas, dependendo da temperatura do ar que sai das aberturas. A mola LMF é utilizada em projetos de torneira do chuveiro, com a finalidade de ajustar automaticamente o fluxo de água quente e fria para manter a temperatura da água pré-definida (Ohkata e Suzuki, 1999).

Na indústria do petróleo vislumbra-se a aplicação de dispositivos baseados em LMF. Anderson e Sangesland (1999) apresentam dispositivos de proteção para equipamentos de perfuração de poços. A condição de operação em temperaturas elevadas também tem aberto o caminho para a utilização de ligas com memória de forma de altas temperaturas (HTSMA) nestes equipamentos.

A aplicação de LMF para controle de vibrações em estruturas civis têm sido também investigada buscando explorar de maneira especial o comportamento pseudoelástico. Nesse tipo de aplicação vislumbra-se explorar a capacidade de dissipar energia através de uma grande histerese (Saadat *et al.*, 2002).

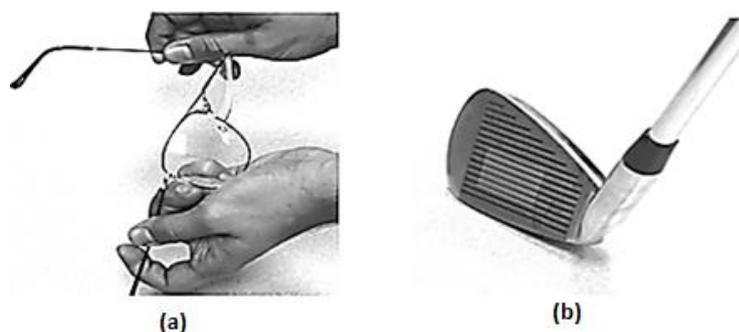


Figura 2.22 – a) Armação de óculos. b) Taco de golfe (Evans et al, 2006).

2.3 Propriedades a serem analisadas

2.3.1 Módulo elástico

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais que descreve a rigidez ou resistência do material à deformação no regime elástico. Assim, quanto maior for o módulo elástico, mais rígido será o material e menor será a deformação elástica que irá resultar da aplicação de uma dada tensão (Callister, 2007). Na curva tensão-deformação o módulo de elasticidade pode ser representado pela inclinação da curva no trecho elástico linear.

Em escala atômica, a deformação elástica corresponde a pequenas alterações no espaçamento interatômico e no alongamento das ligações interatômicas.

Conseqüentemente, o valor do módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação dos átomos adjacentes, ou seja, das forças de ligação interatômicas. Portanto, o módulo de elasticidade é tanto maior quanto maior a força de atração entre os átomos que constituem o material (Callister, 2007; Chiaverini, 1986). Assim, o módulo é proporcional à inclinação da curva força-distância interatômica de equilíbrio (r_0) (Callister, 2007):

$$E \propto \frac{dF}{dr} \quad (\text{Eq. 9})$$

As curvas força-distância interatômicas para materiais que possuem tanto ligações interatômicas fortes quanto fracas estão retratadas na Figura 2.25. Como pode ser observada, a inclinação da curva em r_0 está indicada para cada caso.

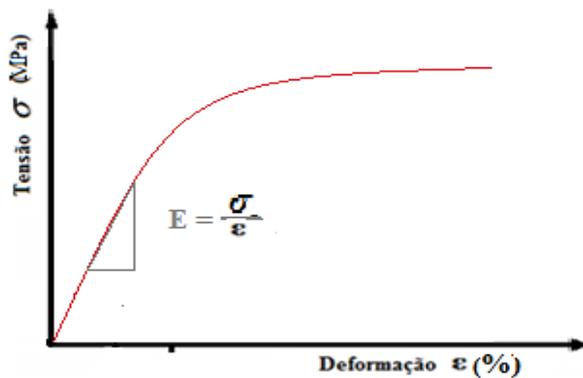


Figura 2.23 – Curva Tensão-Deformação – Esquemática.

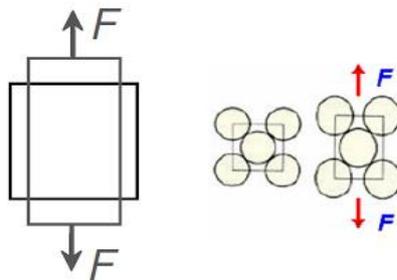


Figura 2.24 – Representação esquemática do comportamento elástico em escala atômica.

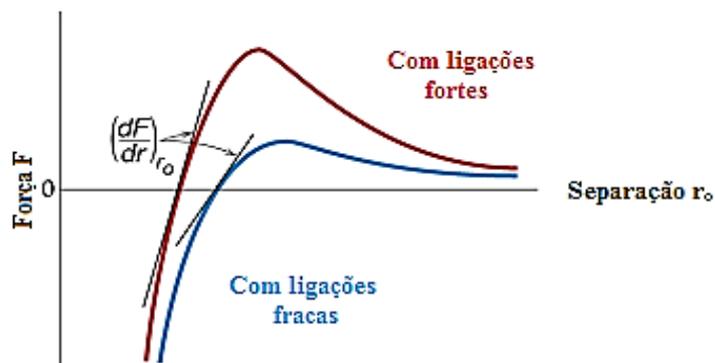


Figura 2.25 – Curva força de ligação interatômica-distância interatômica (Callister, 2007. Modificado)

O comportamento do módulo de elasticidade em função da variação de temperatura entre o intervalo de M_f e A_f para a liga Ni-Ti com memória de forma, apresenta-se conforme ilustrado na Figura 2.26. Observa-se que o E da fase austenítica chega a ser três vezes maior em relação ao da fase martensítica.

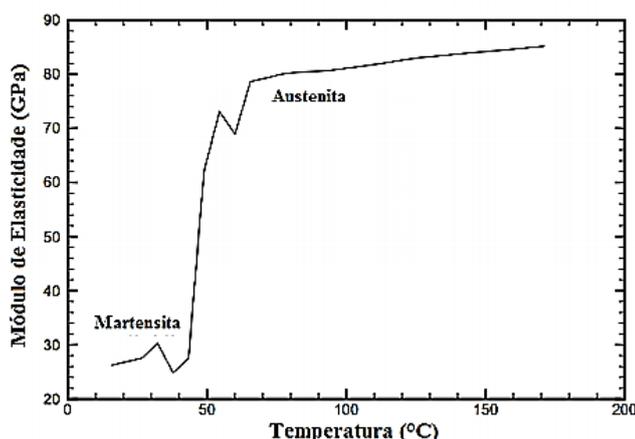


Figura 2.26 - Evolução do módulo elástico em função da temperatura da liga Ni-Ti (Cross et al, 1969) - Modificado.

2.3.2 Amortecimento

O amortecimento, ou atrito interno, é uma das propriedades materiais mais sensíveis, tanto em escala macro quanto microscópica (Lazan, 1968), sendo particularmente sensível à presença de trincas e micro-trincas (Dieterle e Banchmann, 1981). Para determinação do amortecimento podem ser utilizados o método do decremento logarítmico ou o método da largura de meia banda de potência. O método do decremento logarítmico calcula o amortecimento a partir da atenuação da resposta acústica do material ou estrutura após uma excitação por impulso, já o método da largura de meia banda de potência calcula o amortecimento através da análise da frequência do sinal oriundo da

vibração, a partir da relação entre a largura de banda e a frequência central de uma ressonância. Ambos os métodos consideram um modelo para os cálculos. A escolha do método depende principalmente da faixa do amortecimento e da frequência de vibração (Silva, 2007). Todavia, devido à simplicidade, geralmente é escolhido o modelo viscoelástico para o estudo do amortecimento, porque permite uma análise matemática simplificada (Silva, 2007). Todos os tipos de amortecimento estão associados a efeitos da curva de histerese. A tensão (σ) e a deformação (ε) estão relacionadas como mostra a Figura 2.27.

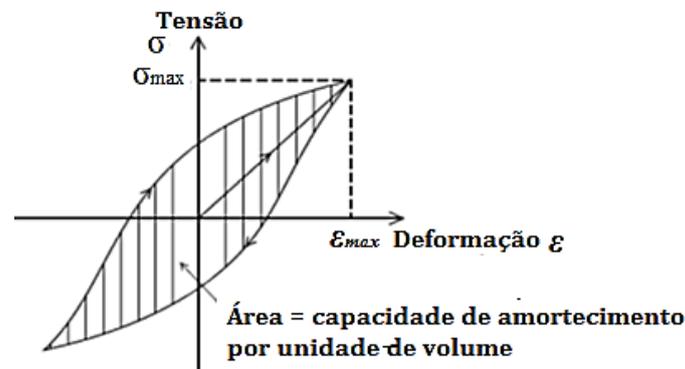


Figura 2.27 – Curva tensão-deformação tratitvo compressiava típica (Silva, 2007).

A capacidade de amortecimento por unidade de volume d' é dada por uma integral cíclica:

$$d' = \oint \sigma d\varepsilon, \quad (\text{Eq. 10})$$

A integral cíclica da tensão com a relação à deformação, que corresponde à área da curva de histerese, é igual ao trabalho feito pela força de amortecimento. Daí resulta que esta integral é a energia dissipada por ciclo de movimento. Isto é, a capacidade de amortecimento, quando dividida pelo volume do material, fornece a capacidade de amortecimento por unidade de volume (Silva, 2007). A liga Ni-Ti está classificada entre os materiais metálicos com alta capacidade de amortecimento, os quais são denominados na literatura de hidamets - High Damping Metals (Vandeurzen *et al.*, 1981). Essa elevada capacidade de amortecimento é atribuída à mobilidade da interface martensita/austenita e contornos de maclas apresentados por essas ligas. As ligas de base Ni-Ti possuem alta capacidade de amortecimento durante a transformação de fase e na fase martensítica, ao

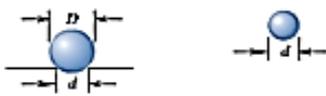
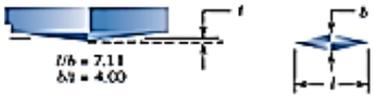
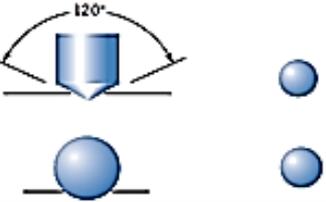
passo que sua fase austenítica manifesta uma dissipação de energia bem mais baixa (Lu et al., 2003).

2.3.3 Dureza

Os ensaios de dureza são baseados no princípio de penetração na superfície do material, pela aplicação de uma carga de natureza estática por intermédio de um penetrador. A profundidade ou o tamanho da impressão resultante é medido e relacionado a um número de dureza. A correlação é baseada na força que o penetrador necessita para vencer a resistência superficial do material. Assim, quanto mais macio for o material, maior e mais profundo será a impressão e menor será a dureza (Callister, 2007).

A dureza não é uma grandeza absoluta, ou seja, ela depende da escala utilizada (máquina, carga, tipo de penetrador). Os principais ensaios de dureza são: Rockwell, Brinell, Vickers e Knoop (Callister, 2007), Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Técnicas de ensaio de dureza (Callister, 2007).

	Forma do Indentador	Carga	Fórmula para o Número de Dureza
Brinell		P	$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Vickers		P	$HV = 1.854P/d_1^2$
Knoop		P	$HK = 14.21P/l^2$
Rockwell		<ul style="list-style-type: none"> 60 kg } Rockwell Normal 100 kg } 150 kg } 15 kg } Rockwell Superficial 30 kg } 45 kg } 	

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material analisado

O material investigado foi uma liga Ni₄₈-Ti₅₂, com 47,72% at. Ni e 51,86%at. Ti, fabricado pela Minesis. Os corpos de prova para os diferentes ensaios foram retirados de uma barra cilíndrica da liga, com dimensões de 9,55 mm de diâmetro e 1500 mm de comprimento, em estado martensítico à temperatura ambiente. Sua constituição química foi determinada por Fluorescência de Raio X no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UnB e é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química da liga Ni₄₈-Ti₅₂

Componente	Ni	Ti	Ca	K	S	Si	Al
% atômico	47,72	51,86	0,14	0,08	0,06	0,03	0,11

3.2 Preparação das amostras

Os corpos de prova do material como recebido foram designados pela sigla NiTi_CR e os tratados criogenicamente com tempo de imersão de 12, 18 e 24 horas por NiTi_TC12, NiTi_TC18 e NiTi_TC24 respectivamente. Todos os corpos de prova do material foram cortados numa cortadeira de precisão automática Struers, modelo Secatom 15, disco de corte de óxido de alumínio (código 30 A 20) com diâmetro de 200 mm e espessura de 0,8 mm e rotação de 3000 rpm (Figura 3.1). Não houve tratamento de alívio de tensão, após o corte.



Figura 3.1 – Cortadeira elétrica Struers Secatom15 (Lab. de Metalurgia do ENM/UnB).

As dimensões geométricas e a massa dos CP's foram obtidas por meio de um paquímetro com incerteza de 0,05 mm e uma balança digital com incerteza de 0,0001 g, respectivamente, Figura 3.2.



Figura 3.2 – Balança Digital (Lab. de Metalurgia do ENM/UnB).

Para a análise microestrutural os corpos de provas foram lixados usando lixas de granulometrias de 240 até 2400, mudando a direção em um ângulo de 90° a cada troca de lixa). Após o lixamento os CP'S foram polidos mecanicamente com um feltro, utilizando abrasivo de suspensão de alumina de cor branca com 0,03 μm , imediatamente desembutida e novamente polida com acabamento tipo espelho. O equipamento utilizado foi uma lixadeira manual Polipan-U – Pantec, a uma velocidade entre 250 e 300 rpm (Figura 3.3).



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

Para os ensaios de microscopias ótica e eletrônica de varredura os respectivos CP'S foram atacados quimicamente por 10 segundos com a solução: 1 parte de ácido fluorídrico (HF), 2 partes de ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) e 3 partes de ácido nítrico (HNO_3), (Santos, 2006). Já, para os ensaios de DSC e DRX, outros CP'S foram submetidos a imersão por 20 segundos na solução: 45% vol H_2O , 45% vol HNO_3 e 10% vol HF, para remoção de óxidos e da camada superficial afetada pelo corte mecânico (Santos, 2006). As Figuras

3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam os CP'S com suas respectivas dimensões geométricas, de massa e com os tipos de ensaios e/ou análises realizados.

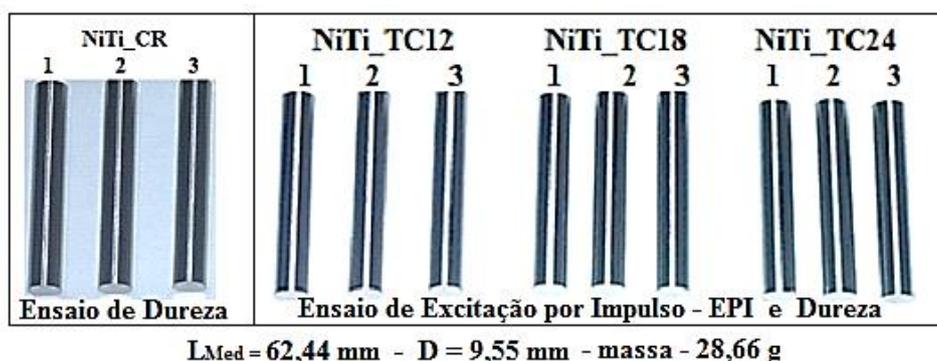


Figura 3.4 – CP'S de Ni₄₈Ti₅₂, para ensaios de EPI e Dureza Rockwell C.

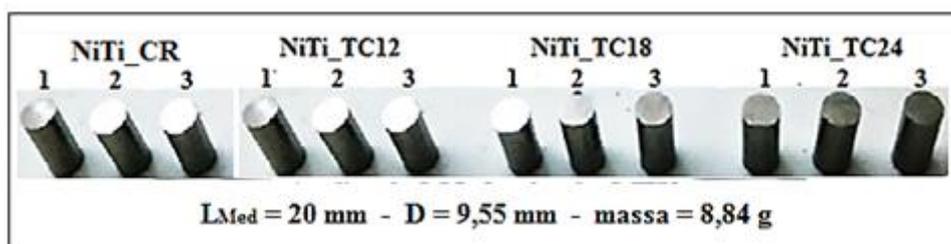


Figura 3.5- CP'S de Ni₄₈Ti₅₂, para as análises de MO e MEV.

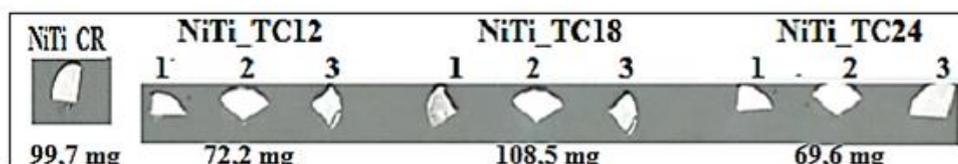


Figura 3.6 – CP'S de Ni₄₈Ti₅₂, para análise de DSC.

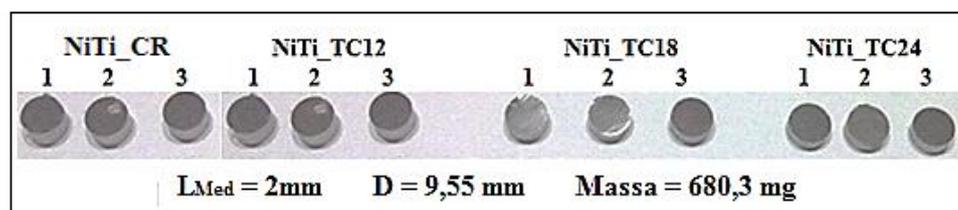


Figura 3.7 – CP'S de Ni₄₈Ti₅₂, para análise de DRX.

3.3 Tratamento criogênico

O tratamento criogênico empregado foi realizado pela empresa Kryos Tecnologia. O processo realizado pela Kryos é comercialmente chamado de ULTP® (*Ultra Low Temperature Process*). Neste processo se utiliza vapor de nitrogênio líquido como meio de resfriamento. Todo o processo, ou seja, a taxa de resfriamento, manutenção na temperatura de tratamento criogênico e

aquecimento até a temperatura de 24°C é controlado por *software* e *hardware* específicos desenvolvidos pela empresa (Gobbi, 2009). Na Figura 3.8 pode-se identificar a câmara de tratamento criogênico à esquerda, o computador para o controle e monitoramento no centro e o cilindro de armazenamento de nitrogênio líquido à direita.



Figura 3.8 – Unidade de tratamento criogênico da Kryos Tecnologia (Ashiuchi, 2009).

O histórico de temperatura empregado no tratamento criogênico é representado na Figura 3.9. Os CP'S NiTi_TC12, NiTi_TC18 e NiTi_TC24 das Figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 foram resfriados até -196°C e mantidos nessa temperatura por 12, por 18 e por 24 horas respectivamente, e em seguida aquecidos até a temperatura ambiente (24°C) a uma taxa de resfriamento e aquecimento de 18°C/hora.

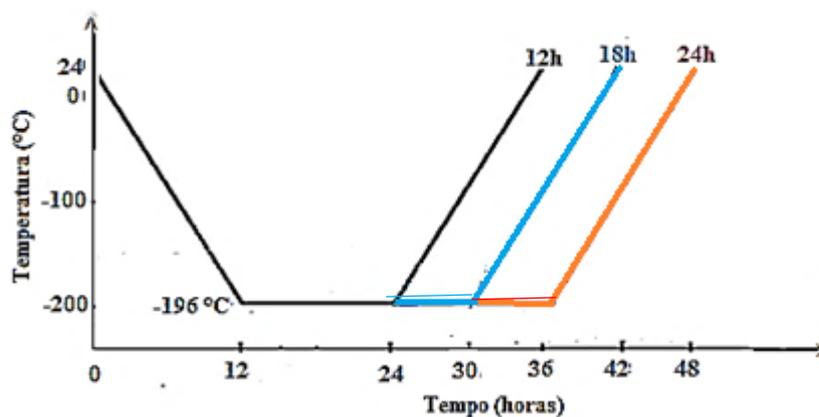


Figura 3.9 – Histórico da temperatura do tratamento criogênico. Esquemático.

3.4 Técnica de ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado através do durômetro modelo Rain-Rs Panambra, Figura 3.10, com carga de 150Kgf. (HRC – Rockwell normal), pré-carga de 10 kgf e penetrador

tipo cone de diamante a 120. A leitura da dureza foi efetuada na escala preta, após realizar 2,5 voltas no volante do ponteiro mostrador de escala HRC.



Figura 3.10 - Durômetro Modelo Rain-Rs Panambra (Lab. De Metalurgia do ENM/UnB).

Feita a calibração do durômetro e a seleção de cinco pontos em cada um dos corpos de prova, sendo três na superfície longitudinal (1 no centro e 2 nas extremidades) e dois nas secções transversais (sendo 1 em cada extremidade), foram determinadas quinze medidas de dureza HRC para cada conjunto de CP'S *NiTi_CR*, *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24* (Figura 3.6) e calculados a dureza média, o desvio-padrão e o coeficiente de $\Delta\%$ da dureza dos corpos de prova com DCT em relação aos CP sem DCT. A Incerteza Padrão Total (IPT) foi determinada pela equação: $IPT = (IP^2 + DP^2)^{1/2}$, sendo, IP (Incerteza Padrão = 0,46 [ISO 6508-2, 1999]) e DP (desvio- Padrão). Os dados de dureza são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1 do Capítulo 4.

3.5 Análise do módulo elástico e do amortecimento

Neste trabalho, foi utilizado a técnica de excitação por impulso (ensaio dinâmico não-destrutivo) para a determinação dos módulos de elasticidade e do amortecimento de materiais. A Técnica de Excitação por Impulso é um ensaio dinâmico não-destrutivo que consiste essencialmente em excitar através de um impacto mecânico o modo de ressonância das frequências naturais de vibração (Morrel, 2006 e ASTM E1876). O módulo de elasticidade e o amortecimento são obtidos, respectivamente, através das frequências naturais e do decaimento logarítmico.

O impacto gera um som que é emitido pelo corpo de prova e tem origem nas suas frequências naturais de vibração. É importante ressaltar ainda que para os casos de

geometrias simples (barra, cilindro, disco, anel e placa) existe uma relação unívoca entre as frequências naturais de vibração com as dimensões, a massa e os módulos de elasticidade do corpo de prova. As dimensões e a massa são parâmetros facilmente mensuráveis com um paquímetro e uma balança, respectivamente. Conhecendo-se as dimensões, a massa e as frequências naturais de vibração, o cálculo dos módulos elásticos a partir de modelos matemáticos é imediato. Portanto, é possível calcular os módulos de elasticidade a partir das frequências naturais e o amortecimento a partir da atenuação da resposta acústica. De uma maneira geral, o som emitido contém informações que permitem determinar as propriedades elásticas (ASTM E1876).

3.5.1 Frequências naturais

As frequências naturais indicam a taxa de oscilação livre do material, que ocorre após a aplicação da força que gerou o movimento. Ela representa o quanto o material vibra quando não há mais qualquer força aplicada sobre o material. Isso pode ser verificado pelo gráfico da Figura 3.11 que representa a amplitude de vibração do material x a frequência natural. A partir dele, percebe-se que a amplitude de vibração sofre um pico quando na frequência natural. A frequência natural é diretamente proporcional à rigidez do material e inversamente proporcional à massa, sendo quantificada por um número real e positivo (Lima, 2007).

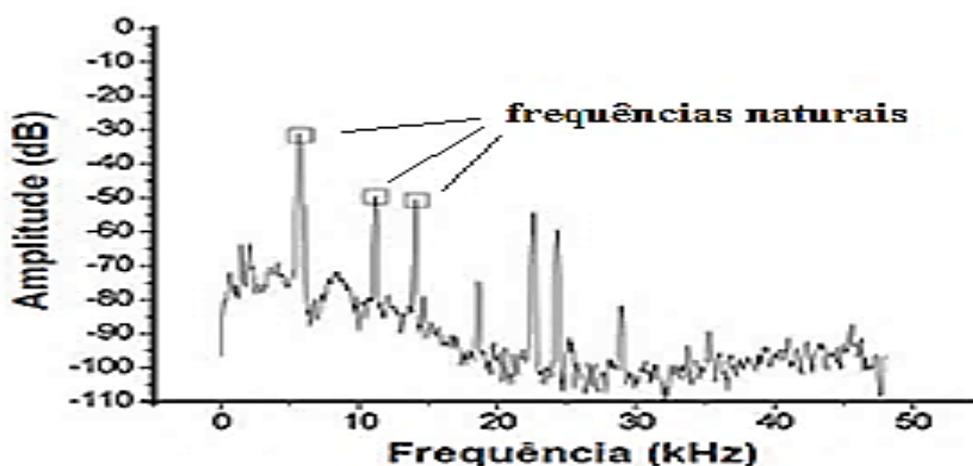


Figura 3.11 - Espectro de frequência (Pereira *et al*, 2012 - Modificado).

Um mesmo material possui diversas frequências naturais distintas, pois pode vibrar livremente de formas e modos diferentes. A frequência natural mais relevante é a primeira, sendo a de menor valor entre todas e designada por frequência fundamental. Os modos de vibração representam a forma como o material vibra nas respectivas

frequências naturais, sendo que para cada frequência natural há um modo de vibração (Lima, 2007).

3.5.2 Decremento logarítmico

Existem diversos métodos para a determinação do amortecimento interno, sendo os mais utilizados os do decaimento logarítmico e o da largura de banda de meia potência. A escolha do método depende principalmente da faixa de amortecimento e da frequência de vibração (Silva, 2007). O método de decaimento logarítmico é o que será utilizado para determinar o amortecimento do material. Este método consiste de calcular o amortecimento a partir da atenuação da resposta acústica do material ou estrutura após uma excitação por impulso. O termo decremento logarítmico refere-se à taxa de redução logarítmica relacionada a redução do movimento após o impulso, pois a energia é transferida para outras partes do sistema ou é absorvida pelo próprio elemento.

Quando um sistema oscilatório com um grau de liberdade e amortecimento viscoso é excitado por um impulso sua resposta vem na forma de decaimento no tempo, como ilustrado Figura 3.13, onde a onda $y(t)$ é o deslocamento em função do tempo, A é a amplitude do primeiro pico e A_n é a amplitude do último pico.

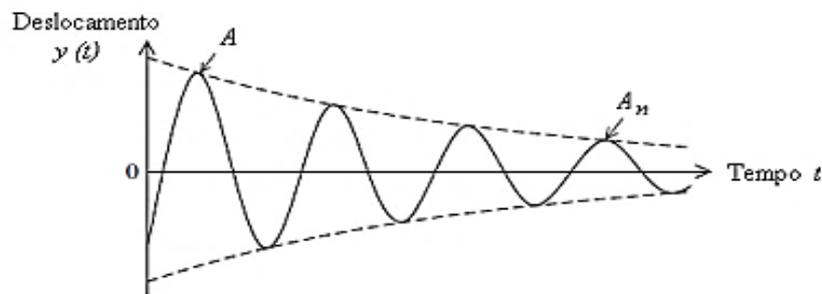


Figura 3.13 - Resposta ao impulso para um oscilador simples (Silva, 2007).

O movimento descrito na Figura 3.13. pode ser expressa por Eq. 11, onde ζ é o índice de amortecimento, adimensional, ω_0 é a frequência natural, em rad/s e ω_d é a frequência natural amortecida do sistema, em rad/s dado por:

$$y(t) = ye^{-\zeta\omega_0 t} \sin (\omega_d t), \quad (\text{Eq.11})$$

$$\omega_d = \omega_0 \sqrt{1 - \zeta^2}. \quad (\text{Eq.12})$$

Se a resposta no tempo $t=tn$ é denotada por y , e a resposta no tempo $t = tn + 2\pi r / \omega_d$ é denotada por y_n , tem-se que:

$$\frac{y_n}{y} = \exp(-\zeta \frac{\omega_0}{\omega_d} 2\pi r), \quad n=1,2. \quad (\text{Eq.13})$$

Suponha que y corresponda a um ponto no decaimento da função com magnitude igual a A , e que y_n corresponde ao pico, r ciclos mais tarde, com magnitude A_n . Assim, tem-se:

$$\frac{A_n}{A} = \exp(-\zeta \frac{\omega_0}{\omega_d} 2\pi r) = \exp[-\frac{\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} 2\pi r], \quad (\text{Eq.14})$$

onde o valor da frequência amortecida foi utilizado. Desta forma, o decremento logarítmico δ é obtido por:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln\left(\frac{A}{A_n}\right) = \frac{2\pi\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}}. \quad (\text{Eq.15})$$

Em termos do amortecimento (ζ), tem-se

$$\zeta = \frac{1}{\sqrt{1+(\frac{2\pi}{\delta})^2}}. \quad (\text{Eq.16})$$

Quando o amortecimento é baixo ($\zeta < 0,1$), a frequência de amortecimento é praticamente igual à frequência natural, ou seja, $\omega_d \approx \omega_0$, pode ser escrita como:

$$\frac{A_n}{A} \approx \exp(-\zeta 2\pi r), \quad (\text{Eq.17})$$

ou ainda

$$\zeta = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{A}{A_n}\right) = \frac{\delta}{2\pi} \Rightarrow \zeta < 0,1. \quad (\text{Eq.18})$$

A Figura 3.14 apresenta o quadro resumo do método do decremento logarítmico.

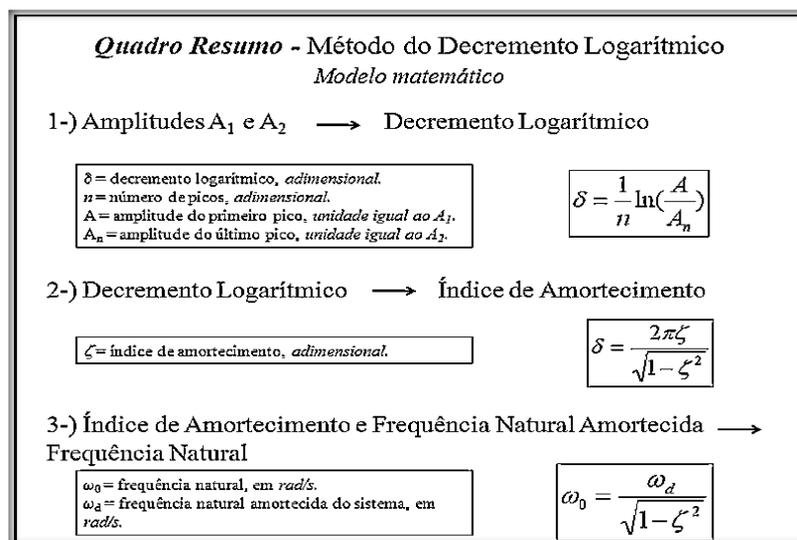


Figura 3.14 – Quadro resumo - Método do decremento logarítmico (Cossolino & Pereira, 2010).

3.5.3 Medição do módulo de elasticidade e do amortecimento

O equipamento utilizado para a realização da medição foi o sonelastic® versão PC Basic Lab I da Figura 3.15 e cujo diagrama de condições de contorno encontra-se na Figura 3.18.

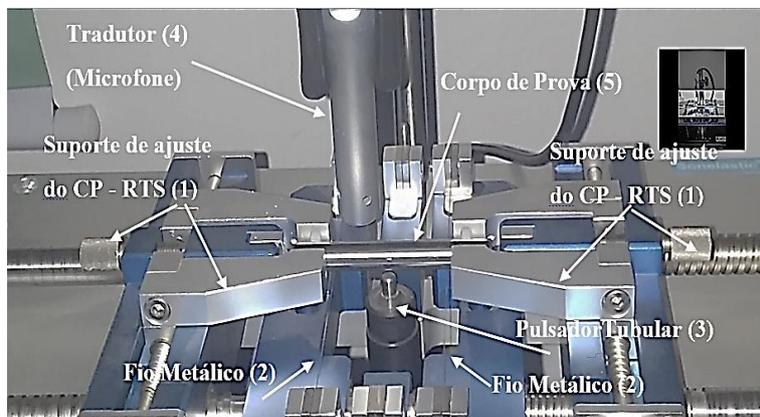


Figura 3.15 Equipamento Solenastic® versão PC Basic Lab I (LabMatI/ENM/UnB)

O equipamento é constituído, basicamente, de um pulsador automático, um transdutor (microfone) e um suporte, conforme mostrado na Figura 3.15. A função do pulsador é aplicar um impacto no corpo de prova para gerar as vibrações mecânicas, sem danificá-lo; a do transdutor é captar a resposta acústica e transformá-la em sinal elétrico para que seja possível identificar as frequências de ressonância. Os suportes de corpo de prova têm o objetivo de apoiar os corpos de prova em seus pontos nodais (Fio metálico) para poder vibrar livremente ao receber a excitação. Os suportes dependem das dimensões e da geometria dos corpos de prova a serem utilizados (Cossolino & Pereira, 2010).

O transdutor é um microfone com cápsula e largura de banda de 20 kHz Figura 3.15(4). As caracterizações foram realizadas utilizando o suporte de corpo de prova *Sonelastic RTS-Auto*, Figura 3.15(1) que impõem as condições de contorno adequado para o modo de vibração flexional fundamental. Neste suporte a amostra é apoiada exatamente sobre os nós de vibração flexional fundamental por finos fios metálicos Figura 3.15(2) na posição $0,224L$, em que L é o comprimento do corpo de prova. O ajuste da posição é realizado automaticamente por um sistema mecânico baseado no comprimento total do corpo de prova Figura 3.15(1). O diagrama da Figura 3.16 exemplifica as condições de contorno do CP para a realização do ensaio.

As condições de contornos adequado para o modo de vibração flexional são: os pontos nodais (apoiados nos fios metálicos), o ponto X (Ponto central do CP, onde o pulsador

aplica o impacto, de baixo para cima.) e os pontos M (de onde o tradutor capta a resposta acústica).

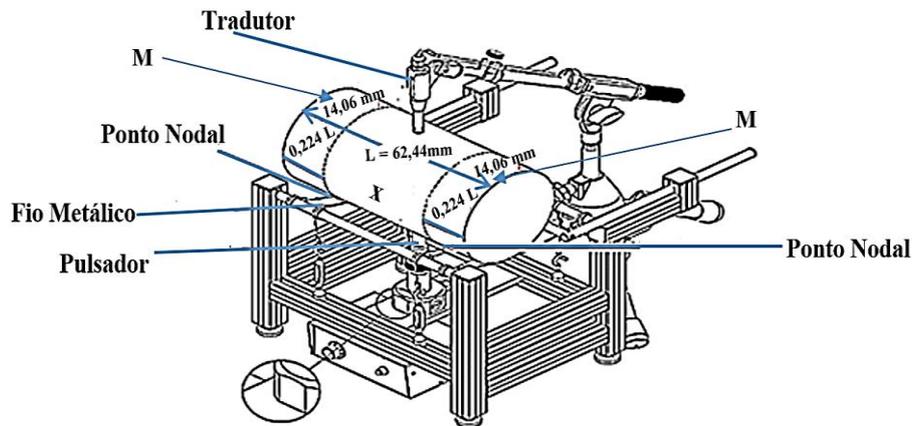


Figura 3.16 – Diagrama de montagem do CP no Solenastic® (Manual Sonelastic, 2011).

A Figura 3.17 apresenta os dois gráficos, que são gerados pelo *software* do Sonelastic®.

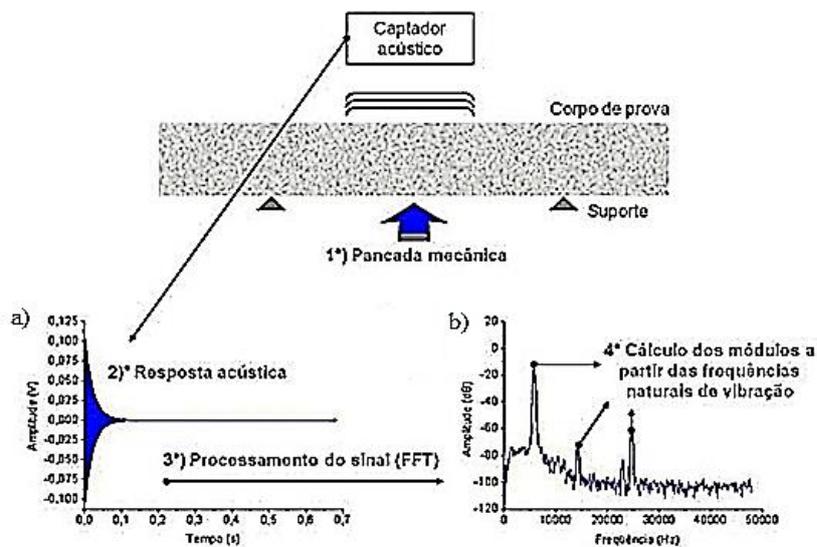


Figura 3.17 – Princípio de Funcionamento da Técnica de Excitação por Impulso (Sonelastic – Impulse Excitation Technique).

O gráfico da Figura 3.17 a) representa a resposta na forma de decaimento logarítmico, que é uma consequência de um simples impulso provocado no sistema (em vibração livre). A partir da envoltória, que representa a taxa de atenuação do som, calcula-se o amortecimento. O gráfico da Figura 3.17 b) é gerado a partir da transformação da resposta acústica em sinal elétrico, de forma que possa ser lido as suas frequências naturais.

A determinação do módulo de elasticidade (E) e do amortecimento (ζ) dos corpos de prova NiTi_TC12, NiTi_TC18 e NiTi_TC24 da liga Ni₄₈-Ti₅₂ (Figura 3.6) foram

realizados duas vezes, uma antes e outra após o tratamento criogênico profundo. Foram realizados cinco ensaios para cada um dos CP'S de cada conjunto, para obtenção de melhor resultado médio.

Os resultados, tanto do módulo de elasticidade quanto do fator de amortecimento gerados a partir da frequência fundamental, pelo software Solenastic®, foram exportados para o programa Excel e posteriormente, registrado na Tabela 4.2 e apresentados nos gráficos das figuras 4.2 e 4.3 do Capítulo 4.

3.6 Análise do calor latente e das temperaturas de transformação de fases

A técnica de análise térmica usada nesse trabalho para a caracterização das ligas Ni₄₈Ti₅₂ foi a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A partir dela, obteve-se as temperaturas de transformação de fases e o calor latente de transformação.

3.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica de análise térmica que é usada para medir as temperaturas de transformação de fases e o calor latente de transformação. O princípio de funcionamento do calorímetro diferencial de varredura é baseada na medição da diferença de energia calorífica entre uma substância e um material de referência (termicamente estável) para que eles tenham sempre a mesma temperatura. A Figura 3.18 esquematiza o sistema de fornos típico do DSC. A diferença de energia entre a amostra investigada e a de referência corresponde à energia absorvida ou liberada pela eventual reação que ocorrer na amostra em análise.

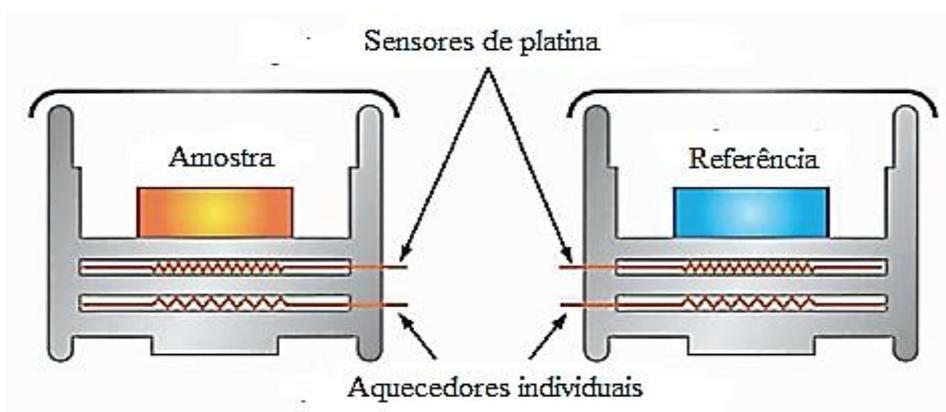


Figura 3.18 – Esquema do sistema de fornos típico do DSC (Perkin Elmer, 2011).

A Figura 3.19 mostra uma curva DSC típica de ligas com memória de forma a partir da qual obtêm-se as temperaturas da transformação de fase e o calor latente de transformação. A reação que ocorre durante o aquecimento (transformação reversa) é endotérmica e requer que seja adicional calor à amostra a fim de manter a taxa de aquecimento prescrita constante. Essa mudança na energia fornecida com o aumento da temperatura é registrada como um “pico” durante o aquecimento. Um pico semelhante é também registrado durante o resfriamento (reação exotérmica), no qual ocorre uma transformação da austenita para a martensita (direta). As temperaturas de transformação são obtidas por meio dos gráficos pelos desenhos de tangentes a partir das regiões de início e fim dos picos. A intersecção dessas tangentes com as linhas base permite a obtenção das temperaturas. O calor latente associado a transformação de fase pode ser calculado a partir das áreas sob as curvas (Lagoudas, 2008).

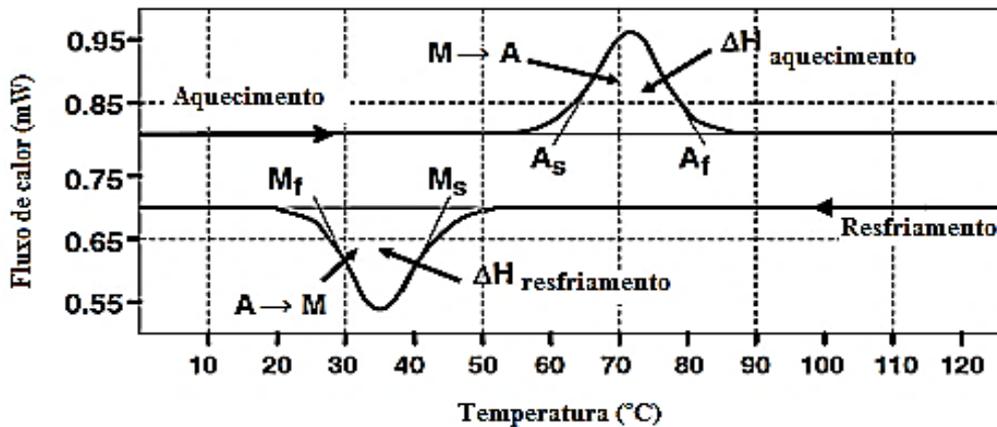


Figura 3.19 - Curva de DSC para uma LMF (Lagoudas, 2008 - Modificado).

3.6.2 - Determinação das temperaturas e calor latente de transformação de fase

O equipamento utilizado no ensaio de calorimetria diferencial de varredura foi o DSC 8000 da Perkin Elmer®, Figura 3.10. O seu funcionamento se dá por meio de um exclusivo sistema de compensação de potência que mede o fluxo de calor (energia) diretamente sem conversões ou uso de cálculos. Ele opera em uma faixa de temperatura de: -80°C a 600°C e possui taxa de aquecimento e resfriamento controlada de 0,01 a $750^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figura 3.20 – DSC 8000 Perkin Elmer® (LabMatI/ENM/UnB).

Na programação do DSC foi considerado o histórico de temperatura mostrado na Figura 3.23. Foram prescritas as seguintes etapas: 1) O CP é resfriado inicialmente a -20°C por 1 minuto. 2) Primeiro ciclo de aquecimento de -20°C até 120°C a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e estabilização na temperatura final por 1 minuto; 3) Primeiro ciclo de resfriamento desde 120°C até -20°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e estabilização na temperatura final por 1 minuto; 4) Segundo ciclo de aquecimento desde -20°C até 120°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e estabilização na temperatura final por 1 minuto; 5) Segundo ciclo de resfriamento desde 120°C até -20°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

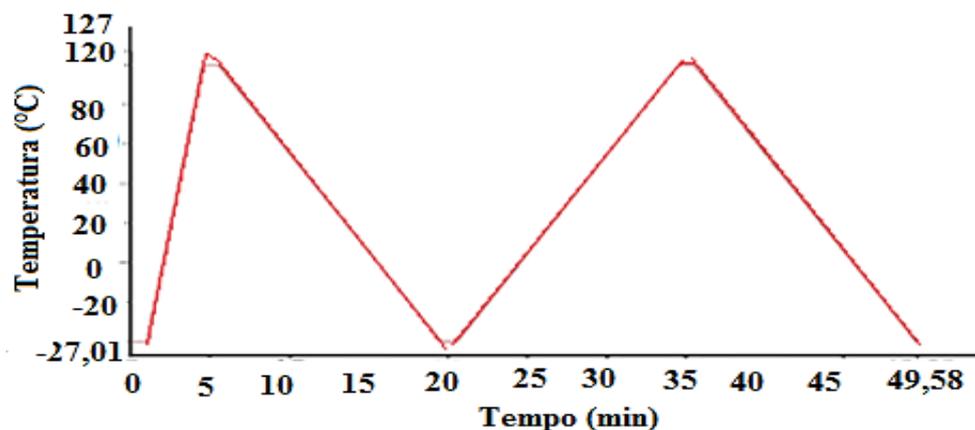


Figura 3.21 – Histórico de temperatura do ensaio de DSC

Os ensaios de *DSC* foram realizados com os corpos de prova apresentados na Figura 3.8, referentes aos CP'S *NiTi_CR*, *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24*, recalculados três vezes para melhor obtenção dos dados referentes as temperaturas de transformação de fase, as Histereses de transformação de fases, os calores latentes de transformação de

fases, as curvas de *DSC* e os gráficos de transformações martensíticas que encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 4.3, 4.4, nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 do Capítulo 4.

3.7 Caracterização microestrutural

Neste trabalho a caracterização microestrutural foi baseada em microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raio-X. A determinação da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração, tais como difração de raios-X, elétrons ou nêutrons. A composição química das fases e micro-regiões pode ser estudada com uma dezena de técnicas, sendo que as mais utilizadas são análises de raios-X por comprimentos de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica utilizando espectroscopia de massas.

3.7.1 Microscopia óptica confocal (MO)

As análises metalográficas foram realizadas nos CP'S *NiTi_CR*, *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24* da Figura 3.7 (preparados química e criogenicamente para o ensaio). Foram efetuadas no laboratório de microscopia óptica (M.O) empregando o Microscópio de medição à Laser OLYMPUS LEXT OLS4000 3D e máquina Sony SSC-DC50A, A Figura 3.22 apresenta as imagens do MO.



Figura 3.22 - Microscópio de medição à Laser OLYMPUS LEXT OLS4000 3D

Com o auxílio de micrografias ópticas confocal e a técnica de metalografia quantitativa (Método planimétrico de Jeffries), fez-se a contagem dos grãos, obtendo o fator de Jeffries, o número de grãos por milímetro quadrado e o tamanho médio do grão, obtendo: tamanho de médio do grão e contorno médio de grãos, para os CP'S *NiTi_CR*, *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24*.

O procedimento de obtenção foi realizado colocando sobre a micrografia um círculo de diâmetro conhecido, realizando a contagem do número de grãos dentro do círculo e aqueles que interceptam o perímetro da área do mesmo. Calcula-se o fator de Jeffries (divisão do quadrado do aumento da micrografia pela área do círculo) e multiplica-o com a soma do número de grãos dentro com a metade de número de grãos que interceptam o perímetro da área do círculo, descobrindo o número de grãos por mm^2 N . Daí então, o tamanho médio do grão n é determinado através da equação:

$$n = (\text{Log } N / \text{Log } 2) - 2,95. \quad (\text{Eq.19})$$

3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. A microscopia eletrônica de varredura usa de quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e o corpo de prova, promovendo uma grande quantidade de informações adicionais sobre os materiais. No MEV, um feixe de elétrons de 5-50 KeV varre a superfície do espécime. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20nm. Microscópio eletrônico de varredura funciona com os mesmos princípios do microscópio ótico, excepto que utiliza elétrons ao invés de luz para produzir uma imagem e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe. Um microscópio eletrônico de varredura SEM (Scanning Electron Microscope) trabalha em vácuo, seu poder de resolução é na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) em geral, com efeitos destrutivos para a amostra (Figura 3.23). O SEM não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados. Os CP'S apresentados na Figura 3.7 foram submetidos à análises de microscopia eletrônica de varredura através do MEV - JSM-7001F Jeol, em condições de vácuo de $3,6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.



Figura 3.23 – MEV JSM-7001F Jeol (Laboratório de Metalurgia do ENM/UnB).

3.7.3 Análise das estruturas cristalinas

Para o estudo das estruturas cristalinas os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal. Podemos usar os resultados de difração de raios-X para determinar estruturas cristalinas. Os raios-X são difratados pelos cristais quando a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) se verifica. Usando um difratômetro de raios-X e o método dos pó, pode determinar-se a estrutura cristalina de um grande número de sólidos cristalinos. Por conseguinte, se a estrutura cristalina de um metal cúbico desconhecido for CCC, o quociente entre os valores de $\sin^2\theta$ correspondentes às duas primeiras famílias de planos difratores será 0,5. Assim, se a estrutura cristalina de um metal cúbico desconhecido for CFC, o quociente entre os valores de $\sin^2\theta$ correspondentes às duas primeiras famílias de planos difratores será 0,75. A análise da difração de raios-X é geralmente muito mais complicada, mas os princípios utilizados são os mesmos. Tanto a análise de difração de raios-X experimental como a teórica, foram e continuam a ser usadas para determinar a estrutura cristalina dos materiais.

Para produzir raios-X na difração foi aplicado uma diferença de potencial da ordem de 35 kV entre um cátodo e um alvo metálico, que funciona como ânodo, mantidos em um tubo á 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 de geralmente 35kV, entre o cátodo e o ânodo, ganhando assim energia cinética, a maior parte desta energia de colisão dos elétrons é convertida em calor e somente 1% a 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 (Callister, 1997).

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (\text{Eq. 20})$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, n um número inteiro, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos ópticos 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 3.26.

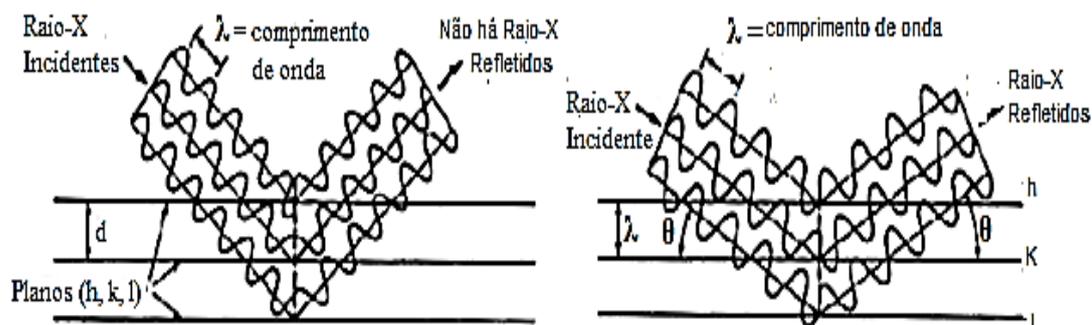


Figura 3.24 - Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal. a) Interferência destrutiva. b) interferência construtiva (Smith, 1998).

Neste trabalho, para determinar a estrutura e as possíveis fases presentes nos CP'S *NiTi_CR*, *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24* da Figura 3.9 (Preparados química e criogenicamente para o ensaio), foi utilizado o difratômetro XRD – 6000, X-ray da Shimadzu (Figura 3.25). Através das equações 21 e 23, da Lei de Bragg, calculou-se o espaçamento interplanars d (Å) e identificou-se a estrutura cristalina por meio das Fichas JCPDS:

$$d_{h,k,l} = \lambda / 2 \text{sen}(\theta), \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\text{Sen}^2 \theta_A / \text{sen}^2 \theta_B = 0,75. \quad (\text{Eq. 22})$$



Figura 3.25 - Difratorômetro raio-X DRX 6000 da Shimadzu (LabMatI/ENM/UnB).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de dureza, de excitação por impulso, de calorimetria diferencial de varrimento, das análises de microscopia óptica confocal, de microscopia eletrônica de varrimento e de difratometria de raio-X.

4.1 Propriedades mecânicas

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados da dureza, do módulo de elasticidade e do amortecimento.

4.1.1 Dureza - Rockwell C

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados dos ensaios de dureza. O valor de dureza apresentado é o valor médio entre três medidas de dureza em cada CP. Pela Figura 4.1 observa-se que a dureza diminui com o tratamento criogênico em 1,06% e com o tempo de imersão. Quanto maior o tempo de imersão menor a dureza observada.

Tabela 4.1 – Dureza média dos CPs de Ni₄₈Ti₅₂ sem e com DCT.

CP'S	NiTi_CR	NiTi_TC12	NiTi_TC18	NiTi_TC24
Valor médio	44,40	43,93	42,20	41,40
Desvio-padrão	0,29	0,28	0,45	0,55
Coefficiente de Δ%	0,64	0,64	1,06	11,32
Dureza	44,40±0,54	43,93±0,54	42,20±0,64	41,40±0,72
Δ%	0,00	- 1,06	- 4,96	- 6,76

Verifica-se que as amostras NiTi_TC18 e NiTi_TC24 apresentaram, respectivamente, 4,96% e 6,76% de redução de dureza em relação a do CP NiTi_CR, enquanto que a dureza do CP NiTi_TC12 apresentou dentro do erro de incerteza da dureza do CP sem DCT. Daí então, verifica-se também que as reduções nas durezas dos CP'S com DCT relacionam com os aumentos dos grãos correspondentes aos respectivos tempos de imersão de 12, 18 e 24 horas à - 196°C. Sendo assim, pode cogitar que a dureza da liga Ni₄₈Ti₅₂ pode ser relacionada com a equação de Hall-Petch, (Dieter, 1988).

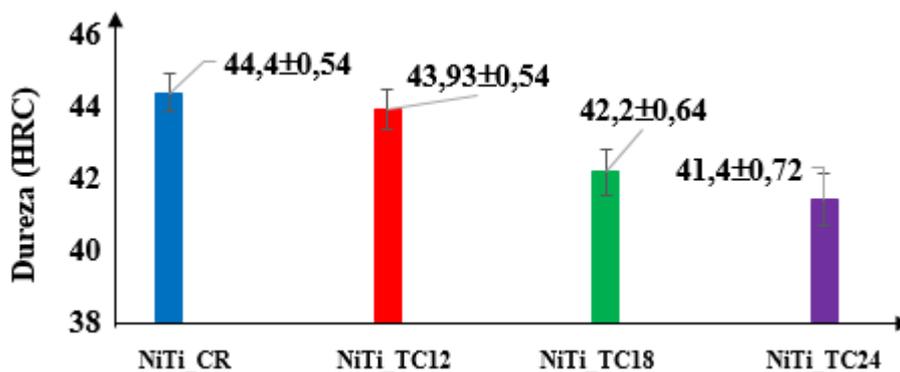


Figura 4.1 – Dureza em função do tempo de imersão criogênica.

4.1.2 Módulo de Elasticidade e Amortecimento

Os resultados do módulo de elasticidade e do fator de amortecimento são apresentados na Tabela 4.2 e nas Figuras 4.2 e 4.3, com as variações percentuais Δ (%) dos CP'S tratados em relação ao não tratado. Pela Figuras 4.2 e 4.3 observa-se efeitos opostos do resfriamento e do tempo de imersão criogênicos sobre essas propriedades. Enquanto o módulo diminuiu o amortecimento aumenta com o resfriamento e com o tempo de imersão criogênicos.

Tabela 4.2 - Propriedade mecânicas médias dos CP'S tratados e não tratados.

Corpo de provas	E (GPa)	Δ (%)	ζ_{TF} E-6	Δ (%)
NiTi_CR	56,10 ± 1,37		558,94 ± 13,97	
NiTi_TC12	55,58 ± 1,39	0,93	883,61 ± 22,09	58,94
NiTi_TC18	53,44 ± 1,34	4,74	1270,95 ± 31,77	127,39
NiTi_TC24	51,00 ± 1,28	9,09	1674,68 ± 41,87	199,62

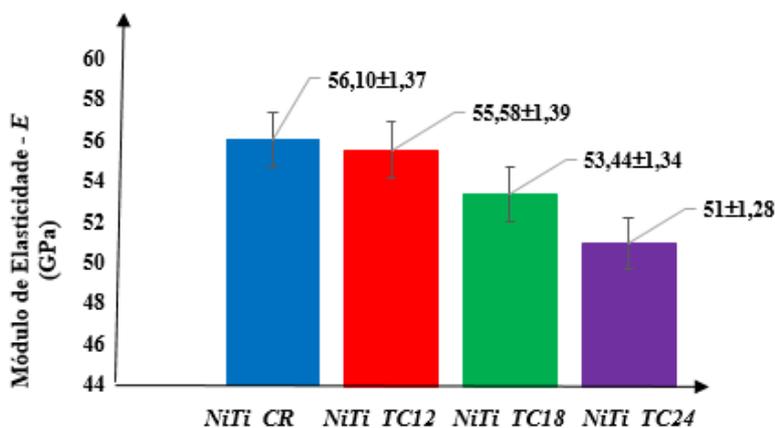


Figura 4.2 – Gráfico de Módulo de Elasticidade das ligas Ni₄₈Ti₅₂ sem e com DCT

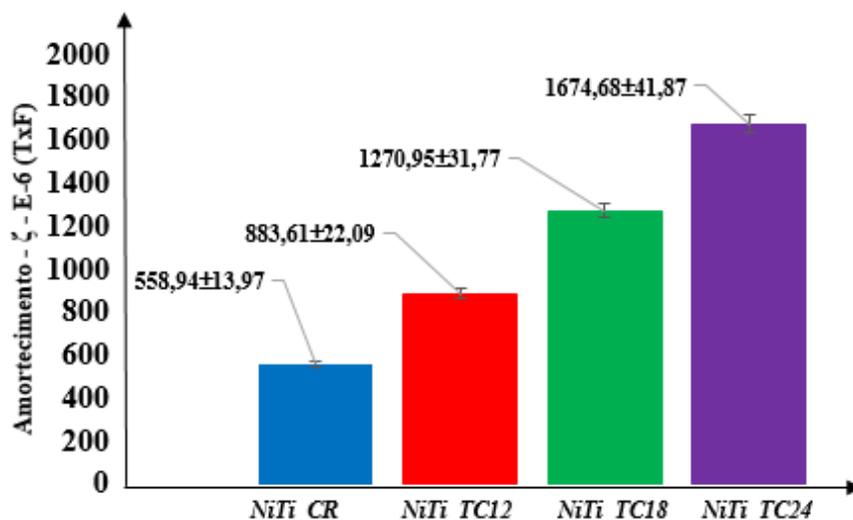


Figura 4.3 – Gráfico de Amortecimento das Ligas de $Ni_{48}-Ti_{52}$ sem e com *DCT*

Verifica-se que os CP'S NiTi_TC12, NiTi_TC18, NiTi_TC24 apresentaram, respectivamente, aumento de 58,94%, de 127,39% e de 199,62% no amortecimento e redução de 0,93%, de 4,74% e de 9,09% no módulo de elasticidade em relação aos E e o ζ_{TF} do NiTi_CR. Em relação a redução de 0,93% do módulo de elasticidade do CP NiTi_TC12 encontra-se dentro do erro de incerteza do E do CP NiTi_CR. Sendo a capacidade de amortecimento influenciado por variáveis internas, como aumento de tamanho de grão, densidades de variante e defeitos estruturais pode ter sido a causa do aumentos apresentados nos amortecimentos dos CP'S com *DCT* (Van Humbeeck, 2003).

4.1.3 Propriedades Térmicas

As Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 e as Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os resultados dos ensaios de DSC. Observa-se que as temperaturas A_s , A_f e M_f , as histereses de transformação H_{ist} e o calor latente de transformação ΔH_A e ΔH_M dos corpos de prova tratados apresentaram valores inferiores aos não tratado. Já, as temperaturas M_S dos CP'S com *DCT* aumentaram de 2,73%, 5,94% e 12,36%, respectivamente, em relação ao CP sem *DCT*. As temperaturas A_s , A_f e M_f pode terem sido reduzidas devido a presença de precipitados Ti_2Ni , pois segundo Ishida *et al.*, (1997), as temperaturas das transformações direta e reversa nas regiões de vizinhança de transformação da matriz como um todo, são alteradas pela presença de precipitados Ti_2Ni . Os aumentos das temperaturas M_S podem estar associados ao aumento do tamanho de grãos dos CP'S tratados criogenicamente. Segundo a literatura M_s é afetada pelo tamanho de grão da austenita e, em geral, quanto

maior tamanho de grão mais alto é o M_s (Nishiyama, 1978; Guimarães e Rios, 2010; Yang e Bhadeshia, 2009).

Tabela 4.3 – Temperaturas de transformação de fase dos CP's tratados e não tratados.

CP'S	M_s (°C)	P_M (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	P_A (°C)	A_f (°C)
NiTi_CR	62,3±3,1	57,3±0,3	48,8±2,4	57,7±2,9	87,7±4,4	94,2±4,7
NiTi_TC12	64,0±3,2	45,0±2,3	20,0±1,0	30,0±1,5	48,0±2,4	84,0±4,2
NiTi_TC18	66,0±3,3	30,0±1,5	10,0±0,5	22,0±1,3	81,3±4,1	82,0±4,1
NiTi_TC24	70,0±3,5	43,4±2,2	6,0±0,3	20,0±1,0	58,3±2,9	70,0±3,5

As temperaturas A_s , A_f e M_f pode terem sido reduzidas devido a presença de precipitados Ti_2Ni , pois segundo Ishida *et al.*, (1997), as temperaturas das transformações direta e reversa nas regiões de vizinhança de transformação da matriz como um todo, são alteradas pela presença de precipitados Ti_2Ni . Os aumentos das temperaturas M_s podem estar associados ao aumento do tamanho de grãos dos CP'S tratados criogenicamente. Segundo a literatura M_s é afetada pelo tamanho de grão da austenita e, em geral, quanto maior tamanho de grão mais alto é o M_s (Nishiyama, 1978; Guimarães e Rios, 2010; Yang e Bhadeshia, 2009).

Tabela 4.4– Histerese ($A_f - M_s$) dos CP's tratados e não tratados.

CP'S	Hist (°C)	$\Delta\%$
NiTi_CR	31,92± 1,6	
NiTi_TC12	20,00± 1,0	-37,3
NiTi_TC18	16,0±0,8	-49,9
NiTi_TC24	10,0± 0,5	-68,7

Tabela 4.5 – Calor latente de transformação de fases da liga $Ni_{48}Ti_{52}$ sem e com DCT

CP'S	ΔH_M (J/g)	$\Delta\%$	ΔH_A (J/g)	$\Delta\%$
NiTi_CR	- 22,57±1,13		22,68±1,13	
NiTi_TC12	- 9,77±0,45	- 56,71	9,62±0,48	- 57,84
NiTi_TC18	- 5,37±0,27	- 76,21	5,04±0,25	- 77,78
NiTi_TC24	- 4,96±0,25	- 78,02	4,40±0,22	- 80,60

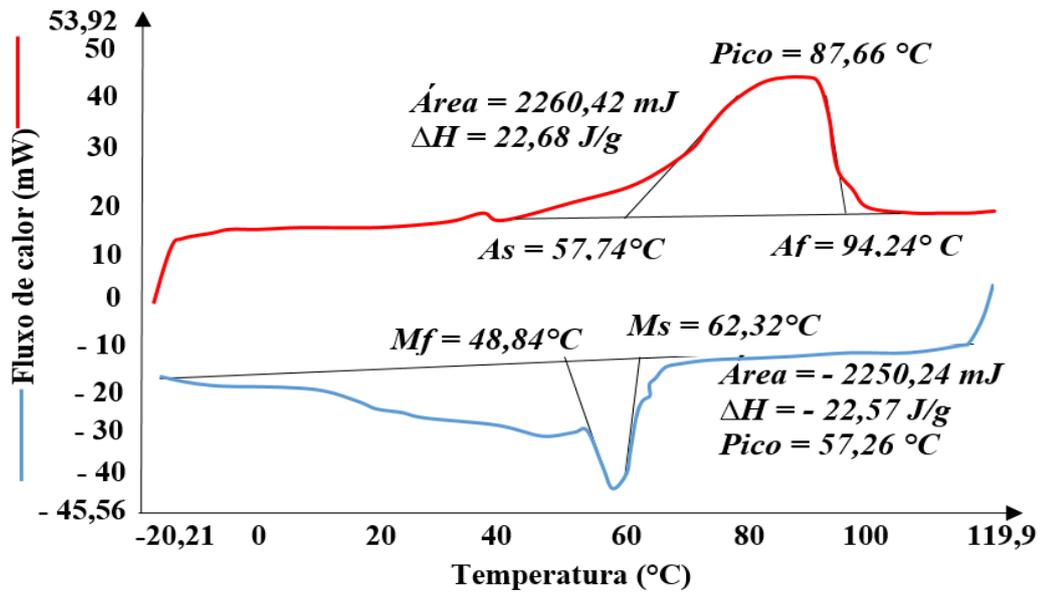


Figura 4.4 - Curva de DSC da liga NiTi_CR.

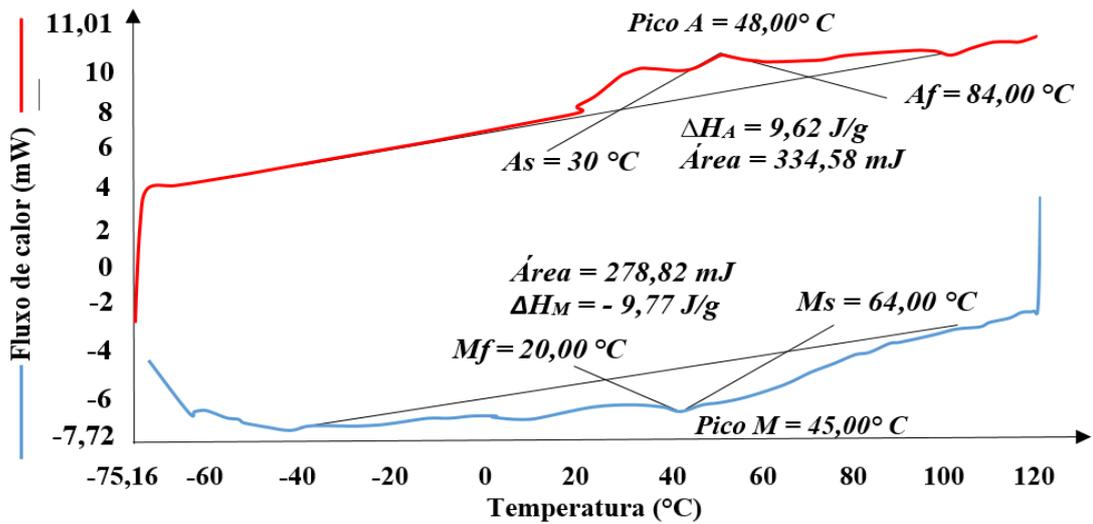


Figura 4.5 – Curva de DSC da liga NiTi_TC12.

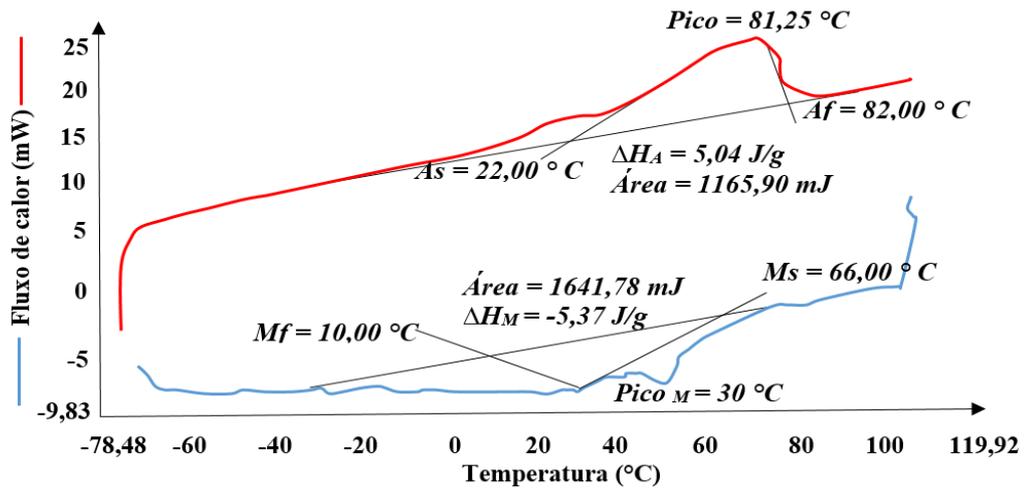


Figura 4.6 – Curva de DSC da liga NiTi_TC18.

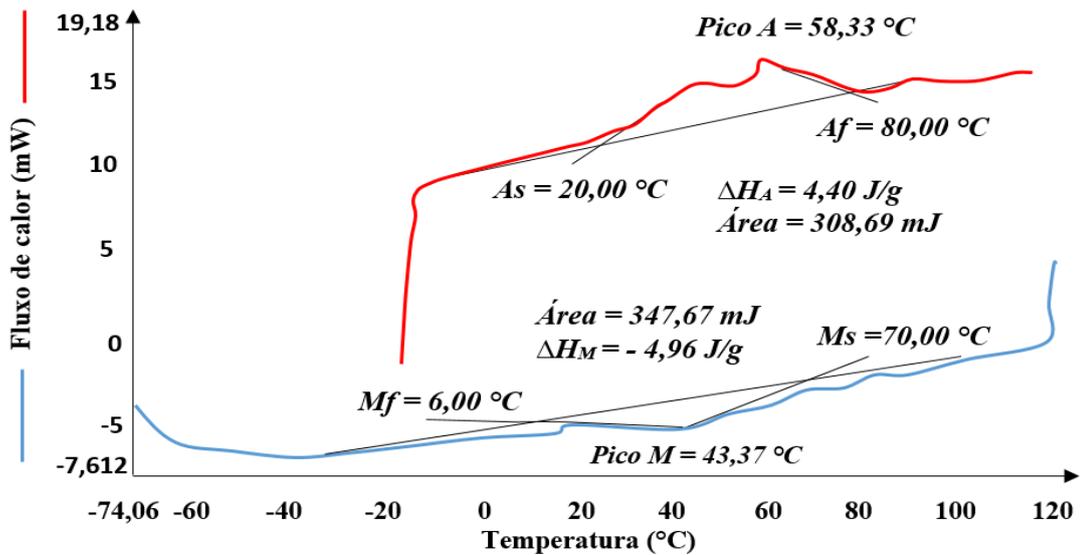


Figura 4.7 – Curva de DSC da liga NiTi_TC24.

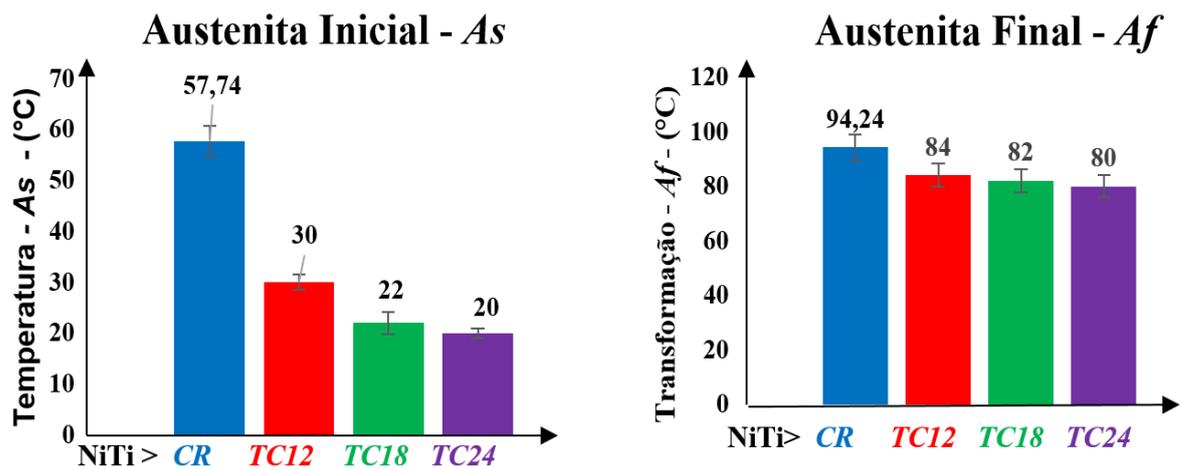


Figura 4.8a – Evolução de A_s e A_f com o tratamento criogênico.

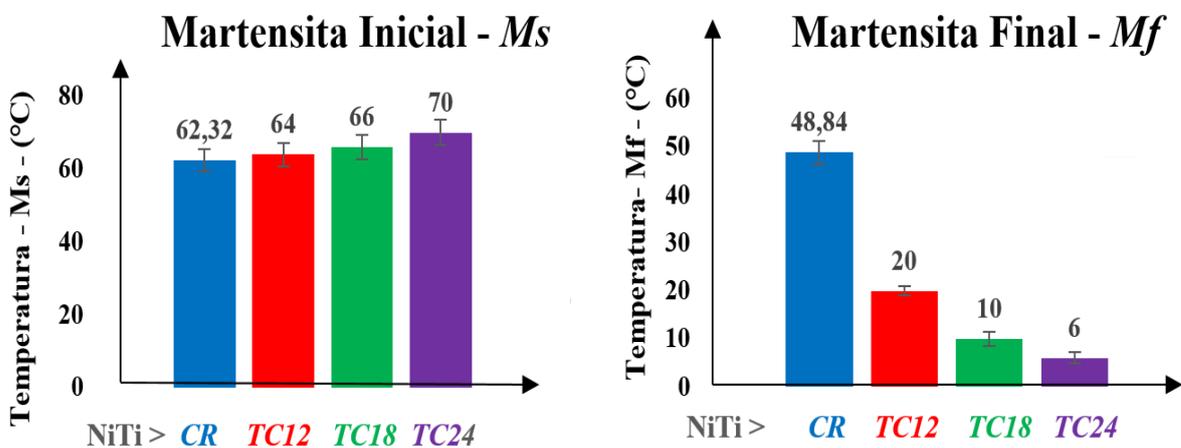


Figura 4.8b – Evolução de M_s e M_f com o tratamento criogênico.

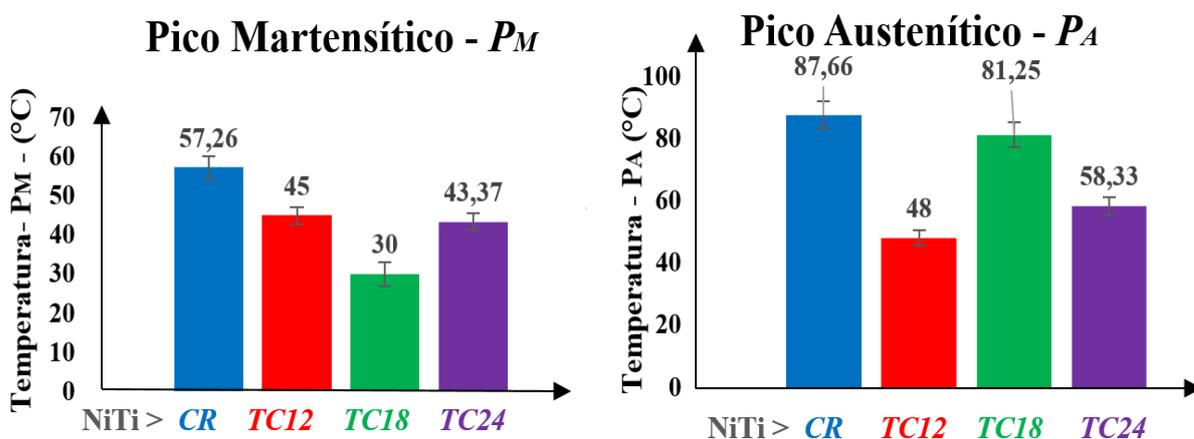


Figura 4.8c – Evolução de P_M e P_A com o tratamento criogênico.

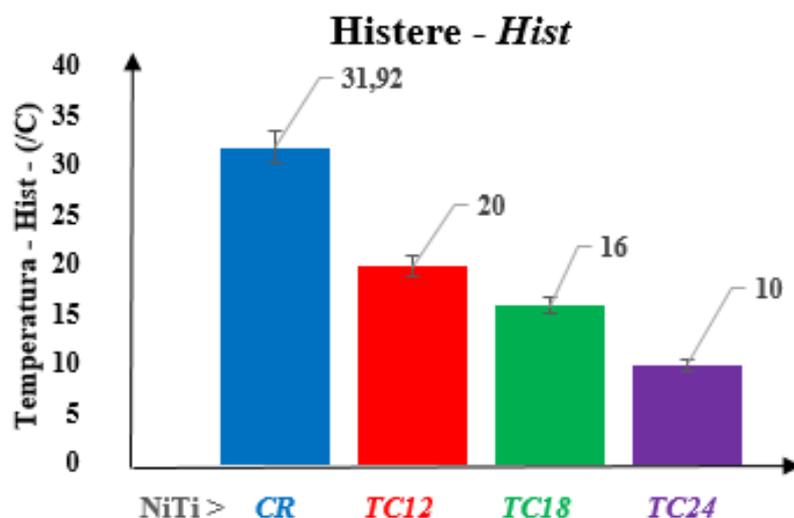


Figura 4.8d – Evolução da Histere com o tratamento criogênico.

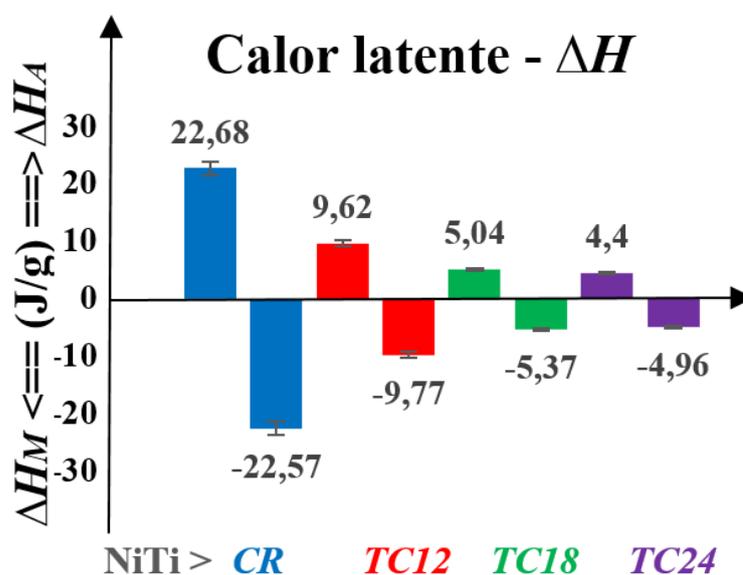


Figura 4.8e – Evolução do calor latente com tratamento criogênico.

4.1.4 Análise microestrutural

4.1.4.1 Microscopia Ótica Confocal

Os resultados obtidos da microscopia ótica são apresentados na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.10 a 4.11. Pela Tabela 4.4 verifica-se que o tamanho de grão das amostras tratadas sofreram aumento de 5,58 %, 9,41 % e 21,95 % e redução de contorno de grãos p/mm de 5,72%, 9,35% e 18,71%, respectivamente para 8, 12 e 24 horas de imersão, em relação aos da amostra não tratada. As alterações observadas possivelmente, tem relação com o DCT e o tempo de imersão submetidos aos corpos de provas tratados.

Tabela 4.6 – Dados de Grãos das amostras de Ni₄₈-Ti₅₂ com e sem DCT.

Amostra	Grãos (G)	Grãos (μm)	Δ (%)	Contorno Médio (mm)	Δ (%)
Ni-Ti_CR	13,61±0,25	2,87±0,25	-	351,08±30,51	
Ni-Ti_TC12	13,45±0,17	3,03±0,18	5,58	331,00±19,22	-5,72
Ni-Ti_TC18	13,34±0,10	3,14±0,10	9,41	318,25±0,36	- 9,35
Ni-Ti_TC24	13,04±0,16	3,50±0,20	21,95	- 18,71	

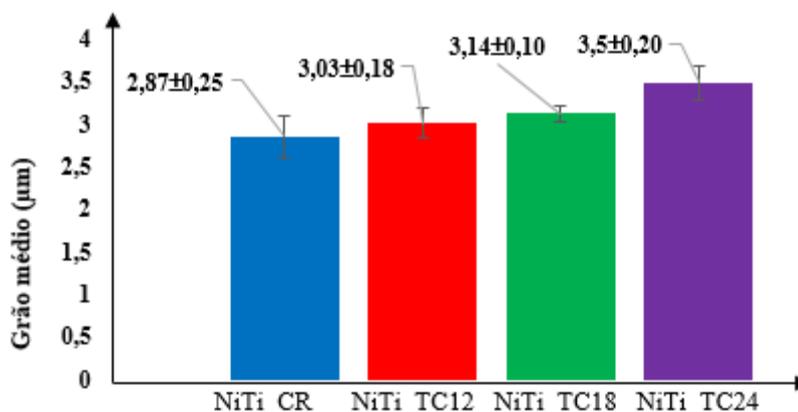


Figura 4.9 – Tamanho de Grãos da liga Ni₄₈-Ti₅₂

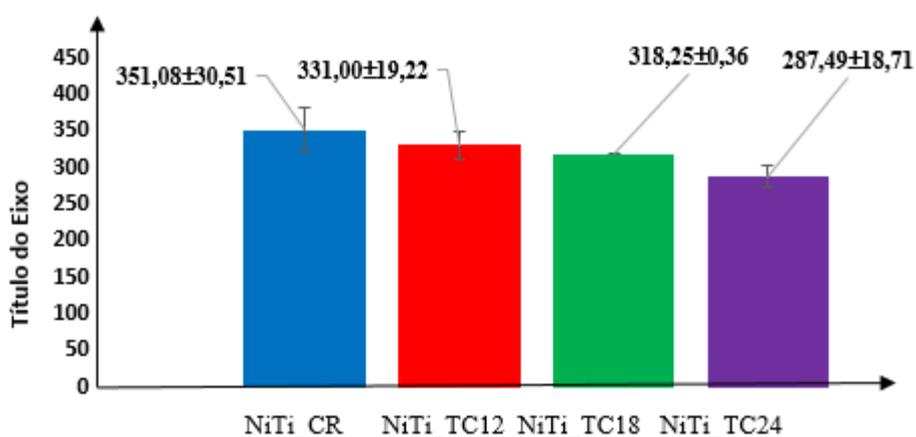


Figura 4.10 - Contorno Médio de Grãos das Amostras de Ni₄₈-Ti₅₂

4.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.11 e o anexo 6 a 9 apresentam as imagens obtidas por MEV. Observa-se que todas as amostras apresentaram agulhas martensíticas, fase monoclinica B19' e precipitados Ti₂Ni, em temperatura ambiente, característica da liga Ni₄₈-Ti₅₂ rica em titânio.

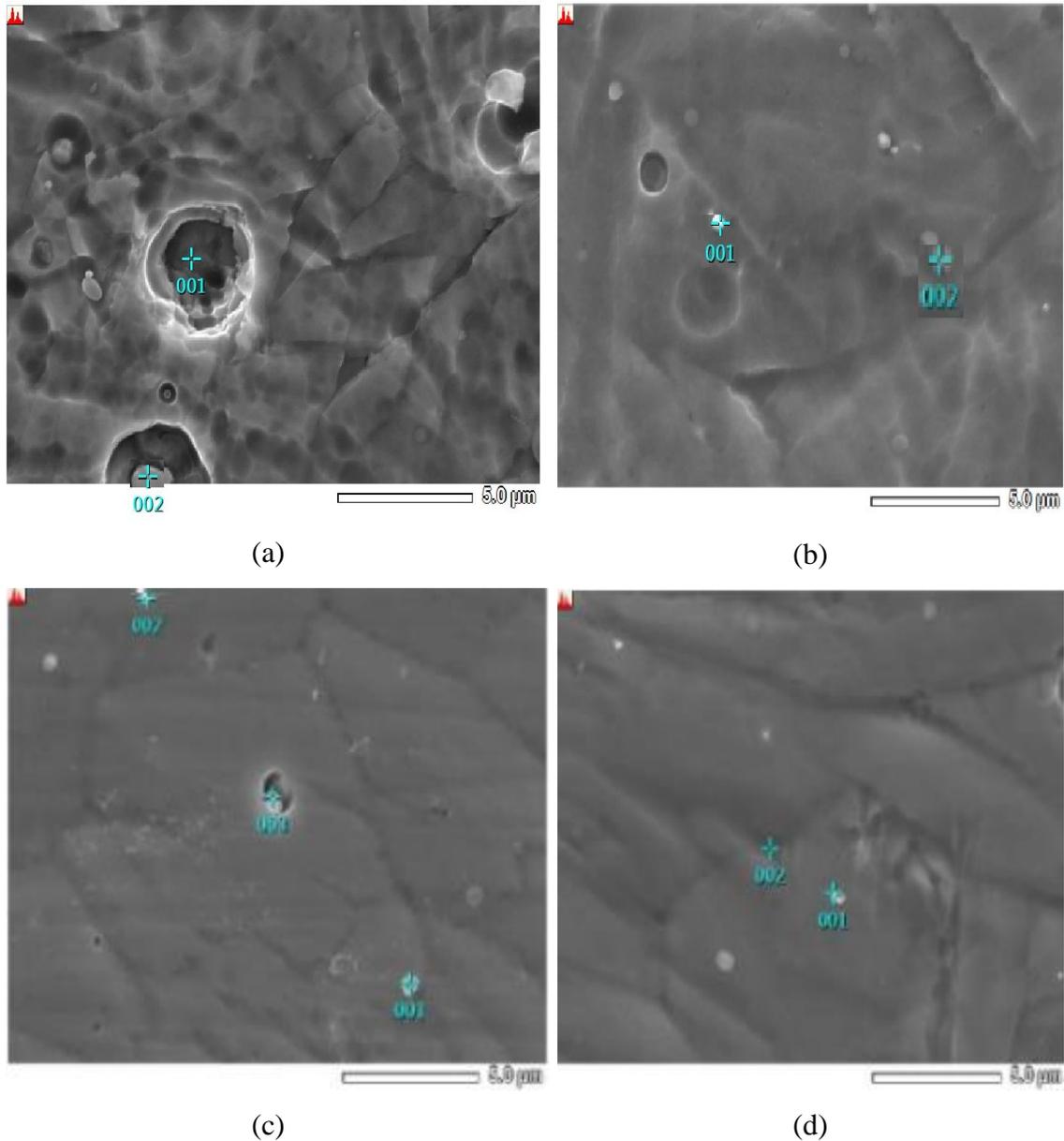


Figura 4.11 – Imagem de MEV a) *NiTi_CR*. b) *NiTi_TC12*. c) *NiTi_TC18*. d) *NiTi_TC24*.

4.1.4.3 Análise de difração de raio-X – DRX

Utilizando os dados de *DRX* das amostras de níquel titânio com e sem *DCT*, foram construídos a tabela 4.5 com o resultado dos parâmetros de rede (Anexo 6) e os difratogramas das figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. Observa-se que tanto a amostra *NiTi_CR* quanto as *NiTi_TC12*, *NiTi_TC18* e *NiTi_TC24*, apresentaram fases monoclinicas *B19'*, Fase R e precipitados *Ti₂Ni*, em temperatura ambiente, característica predominante da liga *Ni₄₈-Ti₅₂*.

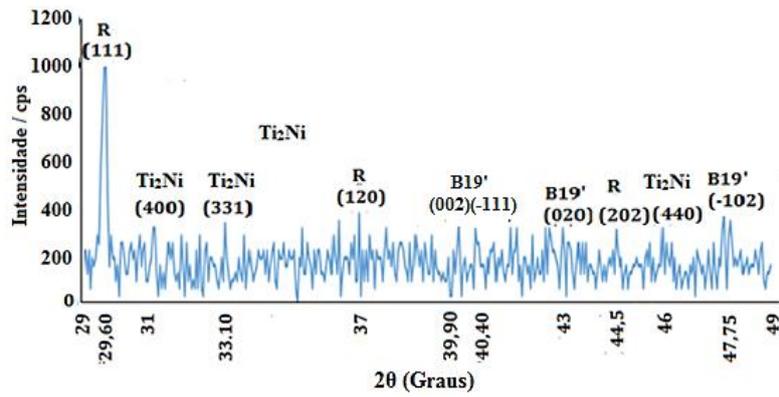


Figura 4.12 - Difratoograma de raio-X do CP *NiTi_CR*.

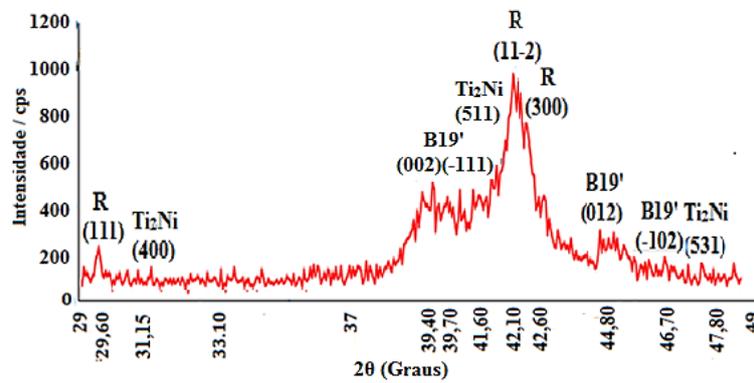


Figura 4.13 – Difratoograma de raio-X do CP *NiTi_TC12*.

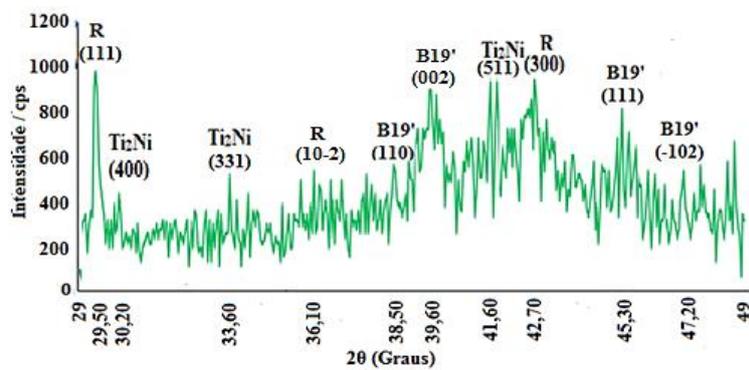


Figura 4.14– Difratoograma de raio-X do CP *NiTi_TC18*

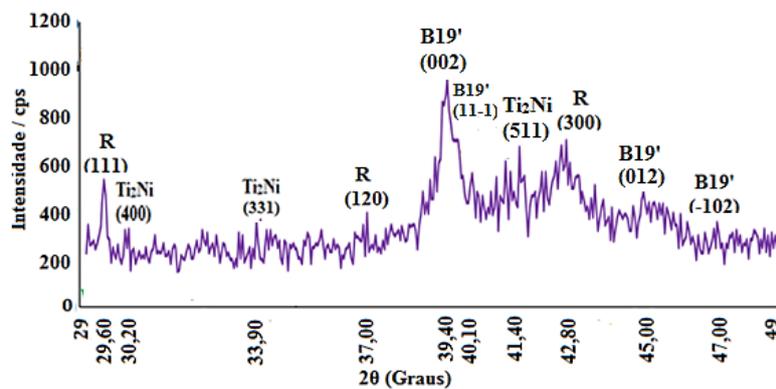


Figura 4.15 – Difratoograma de raio-X do CP *NiTi_TC24*.

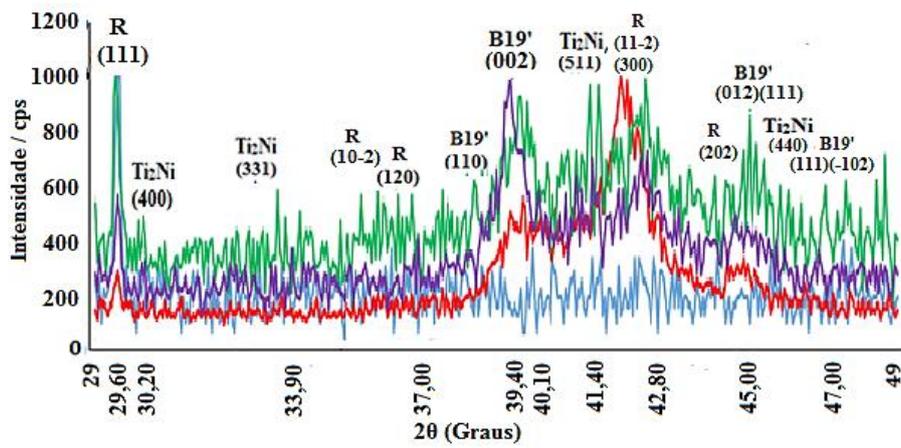


Figura 4.16 - Sobreposição dos difratogramas de todos copros de prova de $\text{Ni}_{48}\text{-Ti}_{52}$

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho avalia-se se e como o tratamento criogênico a -196°C e o tempo de imersão criogênica afetam propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, amortecimento e dureza) e térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação). Por meio de uma análise comparativa experimental entre essas propriedades da liga $\text{Ni}_{48}\text{-Ti}_{52}$ como recebida e tratada criogenicamente observou-se que o tratamento criogênico aplicado nesta liga afeta essas propriedades. Em linhas, a dureza diminui, o amortecimento aumentou, módulo de elasticidade diminui, o calor latente diminui e a histerese térmica diminuiu. Uma análise microestrutural e a literatura indicam que essas alterações podem estar associadas ao surgimento do precipitado Ti_2Ni e ao aumento do tamanho de grão devido ao tratamento criogênico aplicado.

Como trabalhos futuros, propõe-se que a análise microestrutura seja refinada para que as associações aqui sugeridas possam ser confirmadas e quantificadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEROFIT Inc. (Ed.) “Aerofit – SMA”, Disponível em: <http://www.aerofit.com/shape.php>
Acesso em 01 fev. 2008.
- ALBERT, M., (1992). Cutting tools in the deep freeze. In: Modern machine Shop, v. 64, n.8, p. 54-61
- ANDERSON, P., SANGESLAND, S., Detailed study of shape memory alloys in oil well applications, Sintef petroleum research, Trondheim, Norway (1999).
- ANDREASEN, G., HILLEMANN, T., An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics, Journal of the American Dental Association 82 1373–1375 (1971).
- ASHIUCHI, EDGAR S., Influência do tratamento criogênico na fadiga sob condições de fretting no AL 7050-T7451. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 95p (2009).
- ASM, 1997, “Alloy Phase Diagrams”, ASM Handbook, vol.3, p.110
- ASM, 1994, “Heat treating” IN: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, pp. 290-313.
- ASTM E 112-96A, “Standard test methods for determining average size”, ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1997, Committee E-4, pp.1-23.
- ASTM E1876 – 09 Standard test methods for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration.
- BAILEY, C. A. Advanced cryogenics. 3. ed. New York: Plenum Publishing Co., (1971).
- BARGSTEN, CLAYTON J.; GIBSON, MALCOLM T. NASA Innovation in aeronautics: select technologies that have shaped modern aviation. Washington: National Aeronautics and Space Administration, 2011. p. 68
- BARNES, B., LUNTZ, D. B. J., BROWNE, D. A., STROM, K., Panel deployment using ultrafast SMA latches, in: ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Chicago, Illinois, USA, (2006).
- BARRON R.F. Cryoinstrumentation. In: von Leden H, Cahan WG. Cryogenics in surgery. New York: Medical Examination Publishing; 1971. p. 80-127.
- BARRON, R.F., "Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance", Cryogenic,
-

pp 409-414, (August, 1982).Cryogenic treatment of metals to improve wear Resistance

BARRON, R.F., "Cryogenic treatment produces cost savings for slitter knives", *Tappi Journal*, v. 57, n.5, 2 p., (May 1974).

BELISÁRIO, G. F. E CAPRONI MARCHETTI, E., "Influência da baixa tem-tratamento tura em vida em fadiga de tensão aço temperado eshomens ", em Proceedings of the Eleventh Internacional criogênico EnConferência genharia - ICEC 11, vol. D, 1986, pp 791- 794. Deep criogênico Tratamento The Open Journal Engenharia Mecânica Volume 211 (2008).

BENSELY, A., A. PRABHAKARAN, A., MOHAN LAL, D. AND NAGARAJAN, G., "Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment", *Cryogenics*, vol. 45, pp. 747-754, (2005).

BENSELY, A., D. SENTHILKUMAR, MOHAN LAL, D., NAGARAJAN, G. E A.RAJADURAI, "Efeito do tratamento criogênico sobre o comportamento à tração caso carburized aço-815M17 "Mate. CHARACTER, Vol. 58, pp-485 -491, (2007).

BUEHLER, W. J., GOTTHARDT, R., KULIK, A., MERCIER, O., STAUB, F. J. (1983). Phys. F 13F, L77-L. Calculated from NIST using POWD-12

BUEHLER, W. J. E WILEY,R. C., Nickel-base alloys, U.S. Patent 3,174,851. (1965).

BUEHLER, W. J., GILFRICH, J. V., WILEY, R. C., Effects of low-temperature phase Changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Journal of Applied Physics* 34 (1963).

BORDEN, GA, (1991) *Cultural Orientation: An Approach to Understanding Intercultural Communication*. Englewood Cliffs. NJ: Prentice Hall.

CAI, W., LU, X.L., ZHAO, L.C., "Damping behavior of TiNi-based shape memory alloys", *Materials Science and Engineering, A* 394, pp. 78-82, (2005).

CALLISTER, JR., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 4. Ed. New York: j. Wiley & Sons, 1997.

CALLISTE, JR., W.D. *Materials Science and Engineering*. 7 ° ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007 ISBN 8-126-54160-1 Ber(em inglês)

CALLISTER, WILLIAM D. Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*,

5.ed., 2002, pp.21-59

CARPENTER, J. LYONS, EO-1 technology validation report: Lightweight flexible solar array experiment, Tech. rep., NAB. J., SA Godard Space Flight Center, Greenbelt, MD (8August 2001).

CHIAVERINI, VICENTE. Tecnologia Mecânica, 2ª Ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil (1986).

CLINGMAN, D. J., F. T. CALKINS, J. P. SMITH, Thermomechanical properties of 60-Nitinol, in: Proceedings of the SPIE, Smart Structures and Materials: Active Materials: Behavior and Mechanics, Vol. 5053, 2003, pp. 219–229 (2003).

COLLINS, D.N., "Cryogenic Treatment of Tool Steels", *Advanced Materials and Processes*, pp. 23-29, (December 1998).

COLLINS, D.; DOMER J. (1997) Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel. Heat Treatment of Metals, v. 3, p. 71-74. Disponível em: <http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/deep_cryogenic_treatment_of_a_d2_cold_work_tool_steel/>. Acesso em: fev. 2014.

COOPER IS. Cryogenic surgery of basal ganglia. JAMA, Chicago. 1962;181:600-4.

COOPER IS. Cryobiology as viewed by the surgeon. Cryobiology, New York. 1964;1:44-51.

CROSS, WILLIAM B., KRIOTIS, ANTHONY H. ANS STIMLER, FREDERICK J., Nitinol Characterization Study for NASA – Langley Research Center under Contract NAS 1-7522 to define the structural and recovery properties of several Nitinol compositions possessing different transition temperature. The study was essentially a 19-month program conducted from July 1967 through January 1969.

DA SILVA, P.F. (2006). Desgaste e fadiga térmica de ligas “Aço matriz + NbC”. In: Dissertação de Mestrado – USP.

DAGATA, J. A., J. SCHNEIR, H. H. HARAY, C. J. EVANS, M. T. POSTEK E J. BENNETT, Appl. Phys. Lett, 56, 20, 2001-2003 (1990)

DARWIN, J. D., MOHAN LAL D. AND NAGARAJAN, G., “Optimization of cryogenic treatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method”, J. Mater. Process. Technol., Article in press, Corrected Proof, doi:10.1016/j.jmatpro-tec.2007.05.005 (2007).

DARWIN, J.D., LAL, D.M., NAGARAJAN, G. (2008). Optimization of cryogenic

treatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method. In: Journal of Materials Processing Technology, v.95, p.241-247.

DICIONÁRIO ILUSTRADO DA LINGUA PORTUGUESA. 1ª. Ed. São Paulo: Larrouse do Brasil, 2004.

DIETERLE, R., BANCHMANN, H. Experiments and Models for the Damping Behaviour. International Association for Bridge and Structural Engineering Report of the Working Comissions, v. 34, p. 69-82, 1981

DIETER, GEORGE E. Mechanical Metallurgy. SI Metric. Ed. London: McGraw-Hill Book Company, 1988. 620 p.

DIERIG, H. et al. (1997) "The Profiling of Pulleys and Multi-functional Components" (2nd Edition), translated by Pollitt, D.H.

EDSON, TH, YAMABAYASHI, Y., SHIMOJO, M. E HIGO, Y., "Um novo método de extensão de vida para fadiga de alto ciclo usando microtransformação martensítica de um aço inoxidável austenítico " Int. J. Fadiga, Vol. 19 (1), pp S69-S73, (1997).

EGGELER G, HORNBOGEN E, YAWNY A, HECKMANN A, WAGNER M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* 2004; 378:24–33

EVANS, J., BREI, D., LUNTZ, J., Preliminary experimental study of SMA knitted actuation architectures, in: ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, (2006).

FARIA, C. T. Controle da variação do arqueamento de um aerofólio utilizando atuadores de memória de forma. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2010.

FUNAKUBO, H., Shape Memory Alloys. Precision Machinery and Robotics. Versão Inglesa traduzida do Japonês por Kennedy, J. B..Gordon and Breach Science Publishers, (1987).

GOBBI, S.J., Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para Trabalho a frio AISI D2. Dissertação de Mestrado em Ciência Mecânicas, Publicação ENM.DM 132/09. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 96p (2009).

- GORDO, E., VELASCO, F., CANDELA, N., TORRALBA, JM., PELLIZZARI, M. E MOLINARI, A "tratamento criogênico em HSS base de compósitos reforçada com Nb e Ta carbonetos ", em Proceedings of EUROPM'99 Conference, pp 75-82 (1999).
- GUIMARÃES, J. R. C. E RIOS, P. R., Martensite Star Temperature and the Austenite Grain – Size. *Jornal of Material Science*, v. 45, p. 1074-1077, 2010.
- HEINRICH, ERNST., (1975). Os aços-ferreentas: aços-ferramentas ligados e não ligados, composição, propriedades, produção e tratamento. São Paulo-SP, 61p.
- HERNANDEZ, A.H. (2009). Estudo da influência da criogenia na resistência ao desgaste abrasivo do aço ASTM 743 tipo CA6NM (2009).
- HIRAI, A., K. M. Itoh, *Physica E* 23, 248 (2004).
- IANAMURA, T., R. ABE, EDSON, TH, SHIMOJO, M. E HIGO, Y., "Extensão de vida em fadiga por partículas de martensita nanométricas em aços ", em Proceedings of the 7th International Congress Fadiga, 1999, pp 633-638 (1999).
- ISO 6508-2:1999: Metallic materials – Rockwell hardness test – Part 2: Verification and calibration of the testing machine
- ISO 6508-3:1999: Metallic materials – Rockwell hardness test – Part 3: Calibration of reference blocks
- JACKSON, C. M., WAGNER, H. J., WASILEWSKI, R. J., 55-Nitinol—The alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties and applications, Tech. Rep. NASA SP-5110, NASA Technology Utilization Office, Washington, D.C. (1972).
- JOHNSON, A., Non-explosive separation device, U.S. Patent 5,119,555 (June 1992).
- JONES, JN. E ROGERS, CB., "Chilling trombetas: isso tem um efeito acústico?", Em 146 Sociedade Acústica da América Meeting, (2003). [Online] Disponível: <http://www.acoustics.org/> [Acessado em 30 de novembro de 2007].
- JUN, J. H.; CHOI, C. S., (1998a) "Variation of stacking fault energy with austenite grain size and its effect on the Ms Temperature of A→M martensitic transformation in Fe-Mn alloy", *Materials Science and Engineering*, vol. A257, p. 353-356.
- KARMOUS, A., I. BERBEZIER, A. RONDA, R. HULL E J. GRAHAM, *SURF. SCI.* 601, 2735 (2007)
- KAUFMAN, L. E COHEN, M., *Thermodynamics and Kinetic of Martensitic Transformations*, *Progress in Metal Physics*, 7 (1958) 165. (Citado em: H. Funakubo, *Shape Memory Alloys – Precision Machinery and Robotics*, Volume

- 1, Versão Inglesa traduzida do japonês por J. B. Kennedy, Gordon and Breach Science Publishers, 1987, p. 8).
- KIM, J. W., GRIGGS, JA., JD REGAN, ELLIS, RA E CAI, Z., "Efeito do tratamento criogênico em instrumentos endodônticos de níquel-titânio", *Int. Endod. J.*, vol. 38 (6), pp 364-371, (2005).
- KRATZ, R.; STELZER M.; STRYK O. Design, measurement experiments and application of a macroscopic shape memory alloy actuator system. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW ACTUATORS, 10., 2006, Bremen. Anais... Bremen: [s. n.], 2006. p.1-4.
- KUDVA, J., Overview of the DARPA smart wing project, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 15 261–267 (2004).
- KUMAR, K. AND LAGOUDAS, D. C., *Shape Memory Alloys*, DOI: 10.1007/978-0-387-47685-8 Springer Science+ Business Media, LLC 2008
- KURDJUMOV, G. V., KHANDROS, L. G., First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 66 (1949) 211–213 (2002).
- LAGOUDAS, D., VANDYGRIFF, E., Processing and characterization of niti porous sma by elevated pressure sintering, *Journal of intelligent material system and structures* 13 837– 850 (2002).
- LAGOUDAS D. C, *Shape Memory Alloys - Modeling and Engineering Applications*. (2008).
- LAZAN, B.J. *Damping of Materials and Members in Structural Mechanics*. Oxford, USA: Pergamon Press, 1968.
- LESKOVEK, V. AND B. ULE, "Influence of deep cryogenic treatment on microstructure, mechanical properties and dimensional changes of vacuum heat-treated high-SPEED STEEL", *HEAT TREAT. MET.*, VOL. 3, PP. 72-76, 2002
- LIMA, NELSON LUIZ DE ANDRADE (2007). Efeito da modelagem de carregamento do impacto do calcanhar humano e do amortecimento estrutural na resposta dinâmica de passarelas mistas. Dissertação (MESTRADO). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia (2007).
- LOEWY, E. *Moral Strangers, Moral Acquaintance, and Moral Friends* (New York: State UNIVERSITY OF NEW YORK PRESS), 1997.
- MABE, J. H., CALKINS, F., BUTLER, G., Boeing's variable geometry chevron,

- morphing aerostructure for jet noise reduction, in: 47th AIAA/ ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, Newport, Rhode Island, (2006), pp. 1–19. [93], Birman, V., Review of mechanics of shape memory alloy structures, Applied Mechanics Reviews 50 (11) (1997) 629–645 (1997).
- MACHADO, L., M. SAVI, Medical applications of shape memory alloys, Brazilian Journal of Medical and Biological Research 36 683– 691 (2003).
- MADANGOPAL, K., The self accomodating martensitic microstructure of NiTi shape memory alloys, Acta Materialia 45 (12) 5347–5365 (1997).
- MAMMANO G.S. AND DRAGONI E., Function fatigue of Ni–Ti shape memory wires under various loading conditions, International Journal of Fatigue 69 (2014) 71–83.
- Manual Sonelastic® 3.0, ATCP do Brasil. Ribeirão Preto – SP, Brasil. Versão 3.1 – Abril/2011. Disponível em Link:
<http://www.atcp.com.br/imagens/produtos/sonelastic/manuais/ManualSoftwareSonelastic3.1.pdf>. > Acesso em 05 Fev 2016
- MARIANTE, G.R..(1999) Efeito do tratamento Criogênico nas propriedades mecânicas do aço rápido AISI M2, In: Dissertação de mestrado – PPGEM-UFRJ.
- MELTON, K. R., General applications of shape memory alloys and smart materials, in: K. Otsuka, C. M. Wayman (Eds.), Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, Ch. 10, pp. 220–239 (1999).
- MELTON, K., MERCIER, O., Deformation behavior of NiTi-based alloys, Metallic Trans. 9A (1978) 1487–14488 (1978).
- MENG, F., TAGASHIRA, K. E SOHMA, H. ", resistência ao desgaste e micro-estrutura de aço tratado criogênico rolamento Fe-1.4Cr-1C", Scripta Metall. Mater. , Vol. 31 (7), pp.865-868, (1994).
- MIYAZAKI, S., OTSUKA, K., Deformation and transformation behavior associated with the r-phase in Ti-Ni alloys., Metallurgical Transactions A 17A (1986) 53–63 (1986).
- MIYAZAKI, S., MIZUKOSHI, K., UEKI, SAKUMA, T., LIU, Y., Fatigue life of Ti-50 at. Science and Engineering (1999) 658–663 (1999).
- MOLINARI, A., M. PELLIZZARI, S. GIALANELLA, G. STRAFFELINI E KH

- STIASNY, "Efeito do atamento criogénico profundo sobre as propriedades de aço ferramenta ", em Anais da Conferência sobre Avanços Materiais Tecnologias de Processos, pp 1461-1469 (1999).
- MOLINARI, A., PELLIZZARI, M., GIALANELLA, S., STRAFFELINI, G., STIASNY, K.H., (2001); Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels, *Journal of Materials Processing Technology*, v.118, n.1, pp. 350-355.
- MORAWIEC, H., GORYCZKA, T. J. (2004). Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods. *Alloys Compd.* 367, 137. Calculated from ICSD using POWD- 12.
- MOREIRA et al (2009). Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado (2009).
- MORREL, R. NPL Measurement Good Practice Guide – Elastic Module Measurement, UK National Physical Laboratory Report, n. 98, 2006. 100 p.
- MORRIS, D. G.; GUNTHER, S. Room and High temperature mechanical behaviour of a Fe₃Al-based alloy with a microstructure. *Acta mater*, v.45, no 2, p.811-22 , 1997.
- NAM, T. H., SABURI, T. E SHIMIZU, K., Copper-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys, *Materials Transactions, JIM* 31 (11) (1990) 959– 967 (1990).
- NAM, C., CHATTOPADHYAY, A., KIM, Y., Application of shape memory alloy (SMA) spars for aircraft maneuver enhancement, in: *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials*, Vol. 4701, San Diego, CA, 2002, pp. 226–236 (2002).
- NASCIMENTO, F. C., MEI, P. R., AND OTUBO, J.; “Effects of grain size on the shape recovering properties of a stainless SMA”. *Proc. of International Conference on Advances in Materials and Processing Technology, AMPT 2003*, Dublin, Ireland, July 8-11, 2003, vol. 2, p. 1436-1439.
- NASCIMENTO, F. C. Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma. FEM/DEMA/UNICAMP, Junho de 2002. (Tese de Doutorado).
- NISHIYAMA, Z. Martensitic Transformation. In: MORRIS, E. Fine, MESHII, M., WAYMAN, C. M. (Ed.) Academic Press, 1978.

- OHKATA, I., SUZUKI, Y., The design of shape memory alloy actuators and their applications, in: K. Otsuka, C. M. Wayman (Eds.), Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, 1999, Ch. 11, pp. 240–266 (1999).
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 50. Anais... São Pedro: 01 a 04 de agosto de 1995, 1, p. 15-27.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. Journal de Physique IV, Colloque C8, 5, p. 427-432. 1995b.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S., MARTINEZ, L. G. Ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: relação entre tratamento termomecânico, teor de martensita e dureza. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE AÇO INOXIDÁVEL - INOX'96, 5. Anais... São Paulo: 20 a 22 de nov. de 1996, p. 27-33.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S., MARTINEZ, L. G.; 1996b, Influência da ‘temperatura de treinamento no Efeito de Memória de Forma e na resistência mecânica da liga inoxidável Fe-Mn-Si-CrNiCo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 12. Anais... Águas de Lindóia, São Paulo: 8 a 11 de dez. de 1996.
- OTUBO, J. Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização. FEM/DEMA/UNICAMP, Dezembro de 1996. (Tese de Doutorado).
- OTUBO, J., Nascimento, F. C., Mei, P. R., Pavie L. P., and Kaufman, M. J., 2002, “The influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA”, Materials Transactions, JIM, vol. 43, no. 5, 2002, pp. 916 to 919.
- OTSUKA, K. and WAYMAN, C. M., Shape Memory Materials – First published 1998. Published by the press syndicate of the University of Cambridge. The Pitt Building Trumpington Street, Cambridge, United Kingdom.
- OTSUKA, K., KAKESHITA, T., Science and technology of shape-memory alloys: New developments, bulletin, February, (2002).
- PAINE, J. e Rogers, C., High velocity impact response of composites with surface bonded nitinol-SMA hybrid layers, Journal of Intelligent Material Systems and Structures 5 (4) (1994) 530–535 (1994).
- PAIVA, A. Modelagem do comportamento termomecânico das ligas com memória

- deforma.2004. 103 f. Tese (Doutorado)- Departamento de ENGENHARIA Mecânica, Pontifícia Universidade Católica- PUC, Rio de Janeiro, 2004.
- PARR, J. G., BARTON, J. W., YURKO, G. A. (1959) The crystal structure of Ti_2Ni . Acta Crystallogr. 12, 909. Calculated from ICSD using POWD-12
- PAULIN, P., "engrenagens congelados", The Journal of Manufacturing da engrenagem, pp 26- 29, Mars / Abril de (1993).
- PEREIRA, A. H. A.; MUSOLINO, B.; MACIEL, C. D.; RODRIGUES, J. A (2012). Algoritmo para determinação do amortecimento de materiais cerâmicos pela técnica das frequências naturais de vibração via excitação por impulse. Cerâmica vol.58 no.346 São Paulo PHASE ELMER (2011). DSC 4000/6000/8000/8500. Soluções Abrangentes para Calorimetria Exploratória Diferencial (2011).
- PHASE DIAGRAMS FOR BINARY ALLOYS, ASM International, 2000.
- PINA, E. A. C. Estudo da estabilização na liga Cu-Al-Mn com memória de forma.2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Pernambuco UFPE, Recife, 2006.
- PITA G., Introduction al GNL, 2006.
- POBELL, F. Matter and methods at low temperature. 2. ed. Berlim: Verlag, 1996.
- SAADAT, S., SALICHS, J., NOORI, M., HOU, Z., DAVOODI, H., I. BARRON, An overview of vibration and seismic applications of NiTi shape memory alloy, Smart Materials and Structures 11 (2002) 218–229 (2002).
- SABURI, T. Ti-Ni Shape memory alloys. In: Otsuk, K., Waymann, C. M., Shape memory materials. Cambridge University Press, 1998, p. 49-46.
- SABURI, T.; KOMATSU, K.; NENNO, S.; WATANABE, Y. Less-Common Met. V. 118, p. 217, 1986.
- SANTOS, CHRISTIAN MARIANI LUCAS DOS. Ligas Ni-Ti ricas em Ni: Tratamento térmico, termomecânico e efeito de micromemória de forma / Christian Mariani Lucas dos Santos. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2006. 156p.: il., graf.,
- SANDERS, B., CROWE, R., GARCIA, E., Defense advanced research projects agency – Smart materials and structures demonstration program overview, Journal of Intelligent Material Systems and Structures 15 (2004) 227–233 (2004).
- SCHETKY, L., Shape-memory alloys, Scientific American 241(1989) (74-82) (1989).

- SCHIRADELLY, R. E DIEKMAN, FJ "Criogenia - do Racer Edge", Calor Progress Tratar, pp 43- 50, Novembro de (2001).
- SHAW, J.A.; KYRIAKIDES S., Thermomechanical Aspects of Níquel-titânio. J. Mech. Phys. Solids. 43 (8): 1243 - 1281 (1995).
- SHIMING, T.; JINHAI, L.; SHIWEI, Y., (1991) "Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys" Scripta Materialia, vol. 25, p. 2613-2615.
- SHIMOJO, M. E HIGO, Y.; "Formação de martensita manométricos e sua aplicação ao Fortalecimento fadiga", em amorfo e Nano Materiais cristalinos – Preparação, Propriedades e Aplicações, eds. A. Inoue e K. Hashimoto, Berlin: Springer 2001, pp 186 -204 (2001).
- SHREVE, R.N.; Brink JR, J. A. Indústria de processos químicos. Tradução de Horácio Macedo. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1977. 717 p (1977).
- SILVA, F.J., *Influência do tratamento criogênico no desempenho de ferramentas de aço-rápido*, Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, (1999).
- SILVA, C.W. Vibration Damping, control, and design. Vancouver, Canada: Taylor & Francis Group (2007).
- SILVA, N. J. Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando análise dinâmico-mecânica (DMA). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009, 95p. Disponível em: . Acesso em: 10 de dezembro de 2010.
- SILVA, N. J. et al. Comparative study of dynamic properties a NiTi alloy with shape memory and classical structural materials. *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro, v.16, n.4,2011.Disponível<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762011000400004&lng=pt&nrm=iso>acessos em 8 jul. 2014 <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762011000400004>.
- SMITH, W. F. Princípio de ciência e engenharia dos materiais. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, (1998).
- SONELASTIC – Impulse Excitation Technique. Link:
<<http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacaoateriais/sonelast.html>>
Acesso em 15 de mai. 2016
- SURBERG, C.H., STRATTON, P., LINGENHÖLE, K.,(2008) "The effect of some heat

- treatment parameters on the dimensional stability of AISI D2. In: *Cryogenics*, v.48, p.42-47, p42-47.
- TAWFIK, M., RO, J., MEI, C., Thermal post-buckling and aeroelastic behaviour of shape memory alloy reinforced plates, *Smart Materials and Structures* 11 (2002) 297–307 (2002).
- TEST, C., LEONE, S., AMEDURI, S., CONCILIO, A., Feasibility study on rotor- craft blade morphing in hovering, in: *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials*, Vol. 5764, San Diego, CA, 2005, pp. 171–182 (2005).
- THOMPSON, S., An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry, *International Endodontic Journal* 33 (2000) 297–310 (2000).
- TOOL STEELS, (1998). *Steel Products Manual*. Iron and Steel Society.
- TONG, H. C., AND WAYMAN, C. M., 1974, *Acta Metall.*, 22, 887-896.
- VAN HUMBEECK, J., "Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 355, pp. 58-64, (2003).
- VANDEURZEN, U., VERELST, H., SNOEYS, R., DELAEY, L., Dynamic properties of high damping metals. *Journal de Physique*, Vol. 10, p. 11691174, 1981.
- VUCHT, H. C. V., Martensitic transformations in Au-Ti, Pd-Ti and Pt-Ti alloys, *Journal of Less-Common Metals* 20 (1970) 83–91 (2007).
- WANG, F. E., BUEHLER, W. J., PICKART, S. J., Crystal structure and a unique “martensitic” transition of TiNi, *Journal of Applied Physics* 36b (1965) (3232-3239) (1965).
- WAX, S., FISCHER, G., SANDS, R., The past, present, and future of DARPA's investment strategy in smart materials, *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society* 55 (12) (2003) 17–23 (2003).
- WILKES, K. E., LIAW, P. K., The fatigue behavior of shape-memory alloys, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2000, Volume 52, Issue 10, pp 45-51.
- WILLEY, C., HUETTL, B., HILL, S., Design and development of a miniature mechanisms tool-kit for micro spacecraft, in: *Proceedings of the 35th Aerospace Mechanisms Symposium*, Ames Research Center, 9–11 May, 2001, pp. 1–14 (2001).
- WU, M. H., SCHETKY, L. M., Industrial applications for shape memory alloys, in:

Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, (2000).

WURZBACH, R. N. E DEFELICE, W., "Melhorar o desempenho dos componentes de desgaste por meio de tratamento criogênico", em Lubrificação Excellence 2004 Proceedings, (2004). [Online] Disponível: www.cryoplus.com [Acessado em 11 de novembro de 2007].

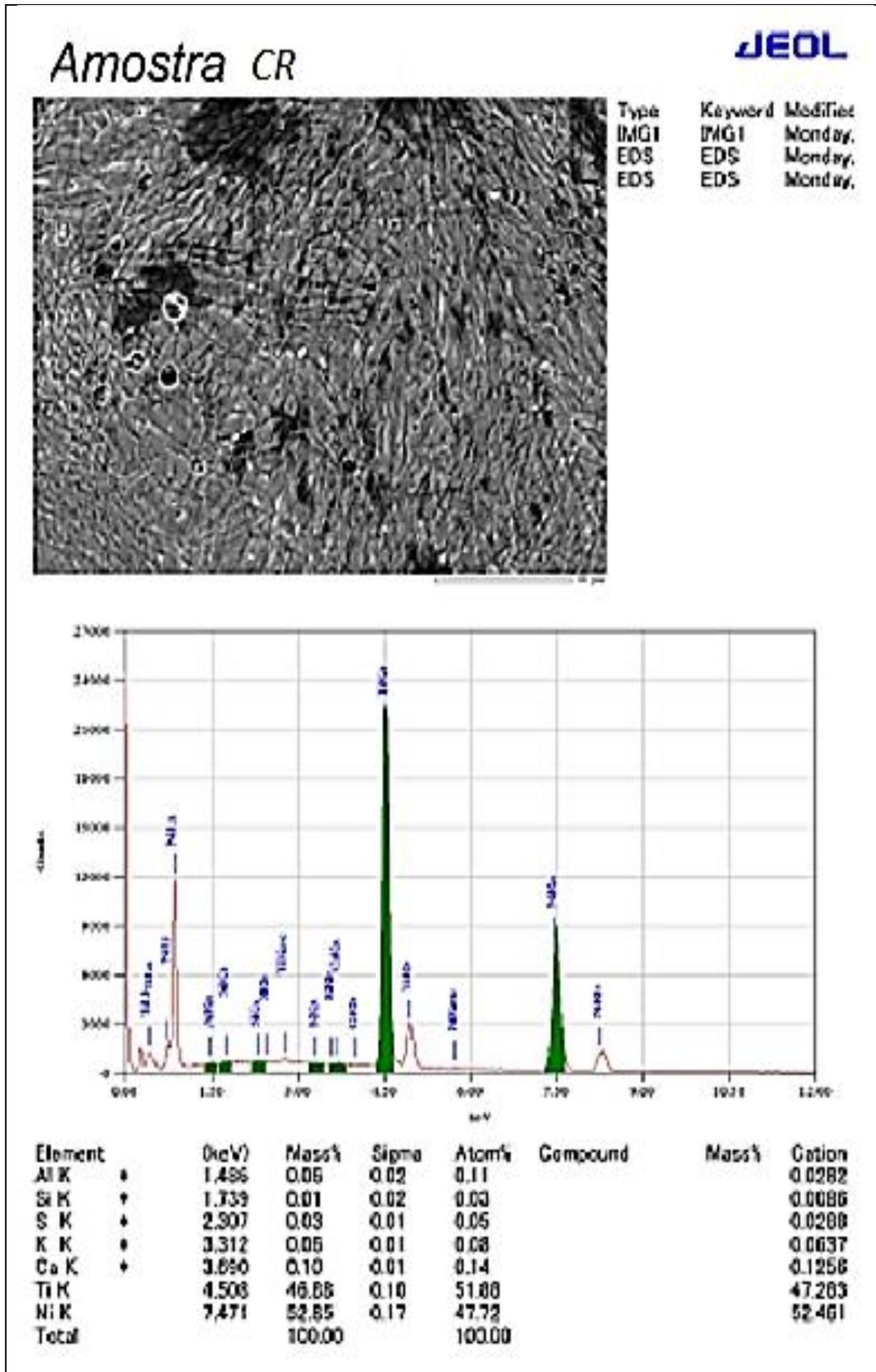
YEN, P.L., (1997). "Formation of fine eta carbide in special cryogenic and tempering process key to improve properties of alloy steels. In: Industrial Heating, v.14, p.40-44 (1997).

YUN, D., XIAOPING, L., HONGSHEN, X., "Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism" *Heat Treatment of Metals*, v. 3, pp. 55-59, March (1998).

ZHIRAFAR, S., REZAEIAN PUGH, S. M., "Efeito do tratamento criogênico nas propriedades mecânicas do aço 4340, J. Mater. Process. Tecnologia, Vol. 186, pp 298-303, (2007).

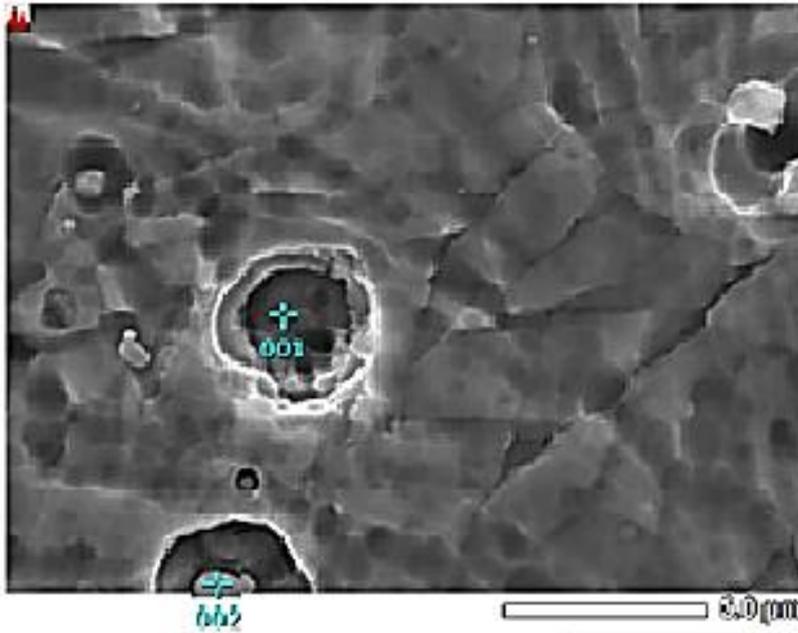
ANEXO_1

Anexo 1 – Composição química da amostra de NiTi_CR

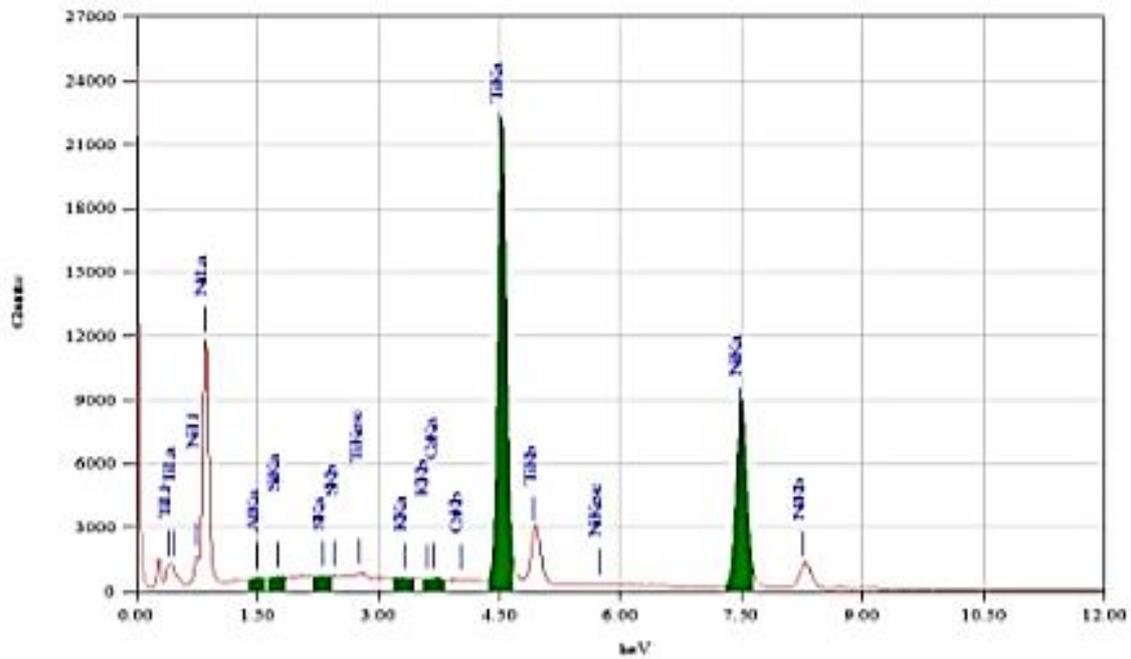


ANEXO_2

NiTi_CR



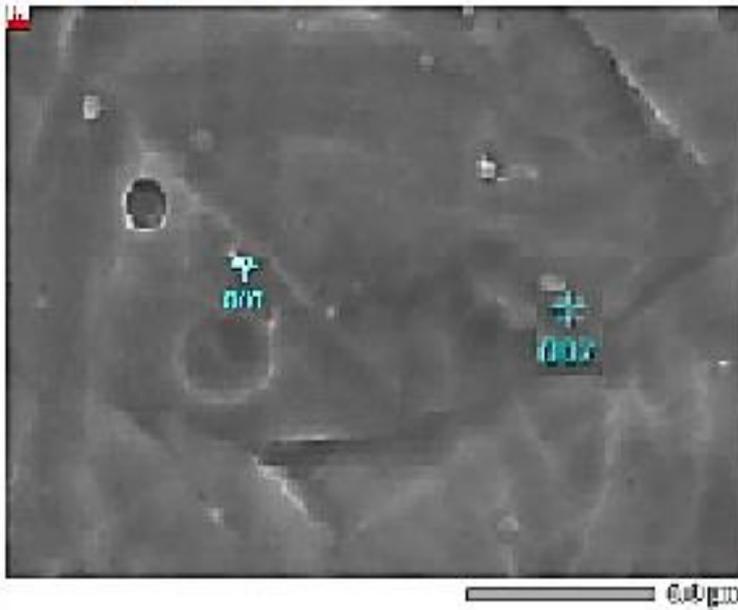
Type	Keyword	Modified
IMG1	IMG1	Monday,
EDS	EDS	Monday,
EDS	EDS	Monday,



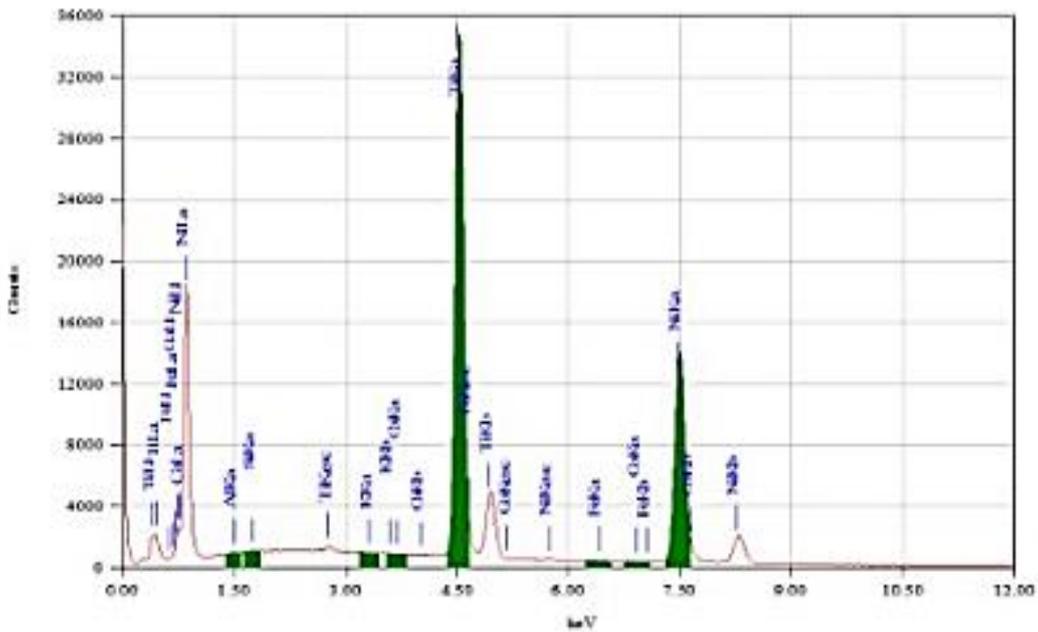
Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
Al K	1.486	0.06	0.02	0.11			0.0282
Si K	1.739	0.01	0.02	0.03			0.0086
S K	2.307	0.03	0.01	0.05			0.0288
K K	3.312	0.06	0.01	0.08			0.0637
Ca K	3.690	0.10	0.01	0.14			0.1258
Ti K	4.508	46.88	0.10	51.88			47.283
Ni K	7.471	52.85	0.17	47.72			52.461
Total		100.00		100.00			

ANEXO_3

NiTi_TC12



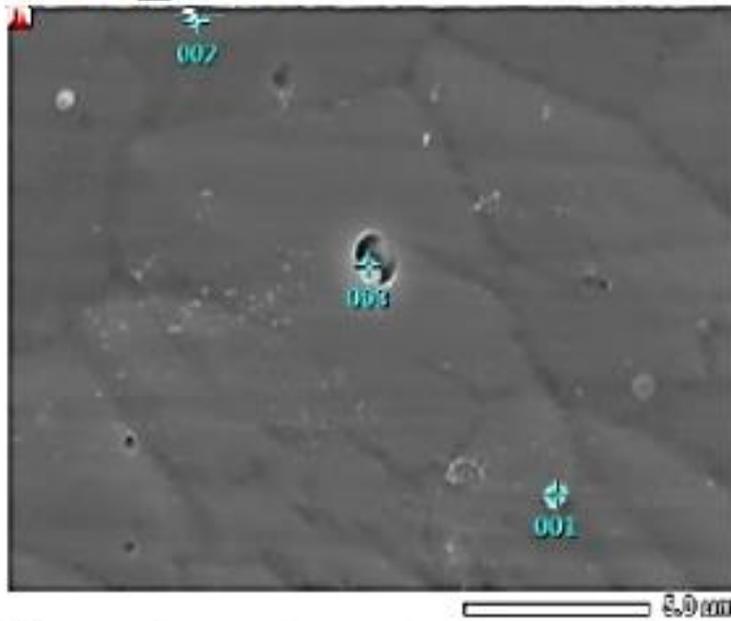
Type	Keyword	Modific
IMG1	IMG1	Monday,
EDS	EDS	Monday,
EDS	EDS	Monday,



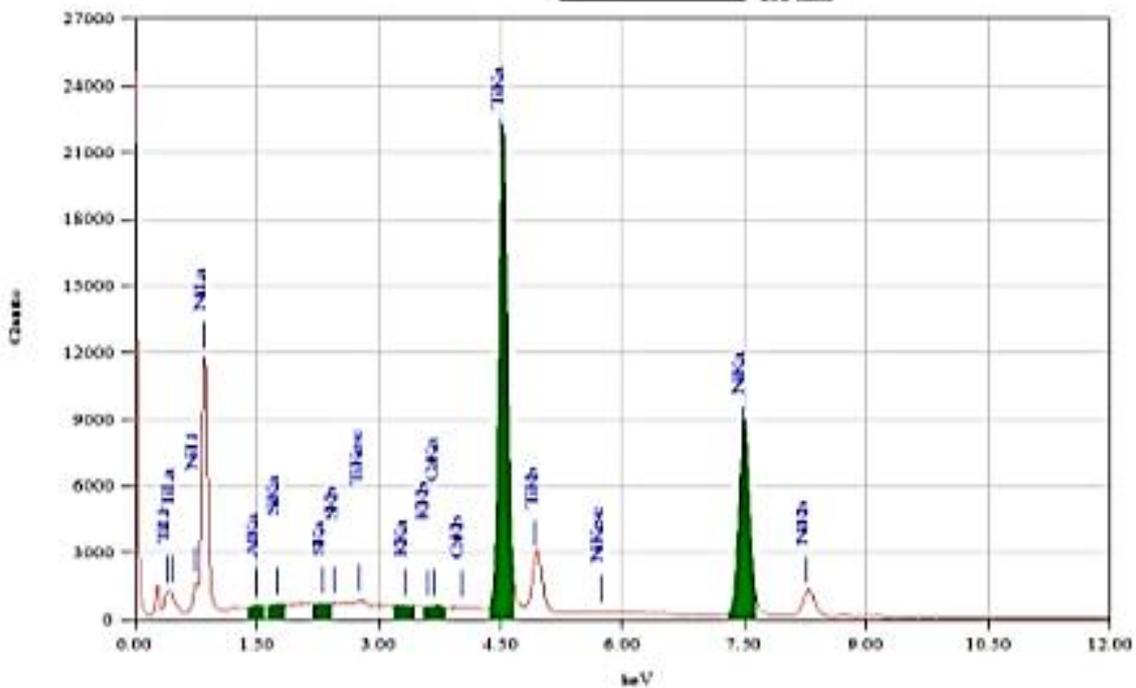
Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
Al K	*	1.486	0.09	0.01			0.0466
Si K	*	1.739	0.02	0.01			0.0141
K K	*	3.312	0.00	0.01			0.0014
Ca K	*						
Ti K		4.508	46.84	0.08			47.268
Fe K	*	6.398	0.01	0.01			0.0103
Co K	*						
Ni K		7.471	53.04	0.14			52.659
Ac L	*						
Total		100.00		100.00			

ANEXO_4

NiTi_TC18



Type	Keyword	Modific
IMG1	IMG1	Thursda
EDS	EDS	Thursda

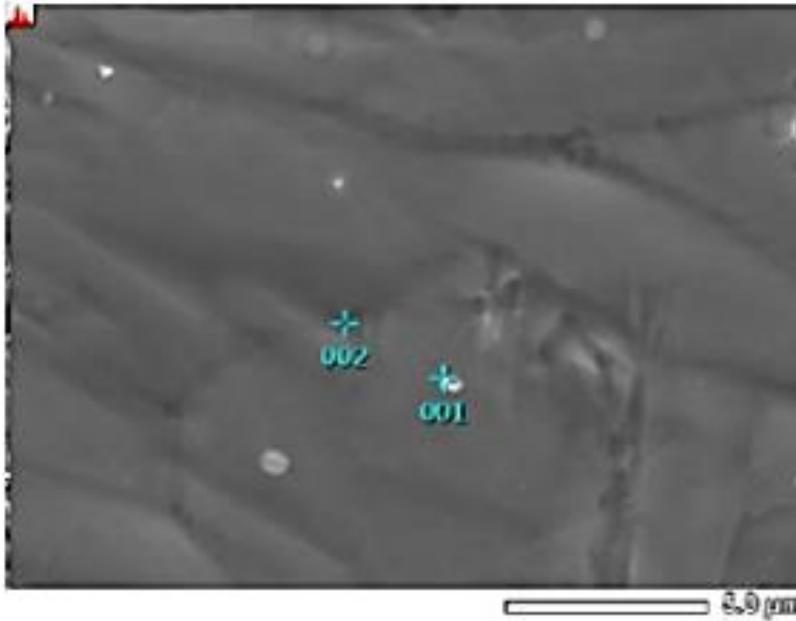


Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
Al K	*	1.486	0.06	0.02		0.11	0.0282
Si K	*	1.739	0.01	0.02		0.03	0.0086
S K	*	2.307	0.03	0.01		0.05	0.0288
K K	*	3.312	0.06	0.01		0.08	0.0637
Ca K	*	3.690	0.10	0.01		0.14	0.1256
Ti K		4.508	46.88	0.10		51.88	47.283
Ni K		7.471	52.85	0.17		47.72	52.461
Total			100.00			100.00	

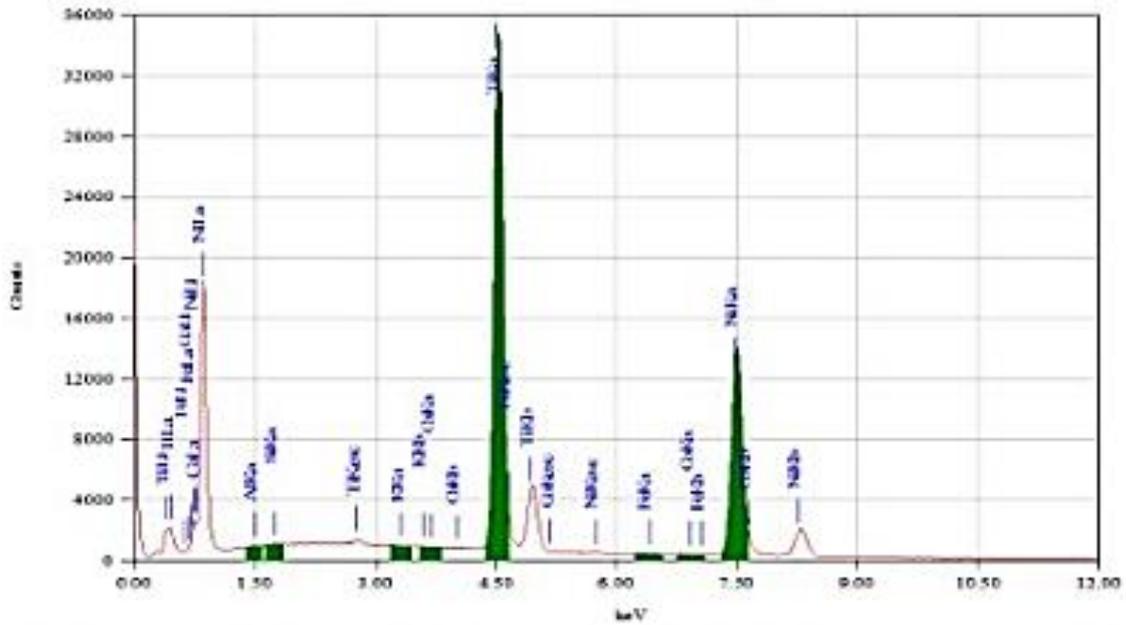
ANEXO_5

NiTi_TC24

JEOL



Type: IMG1
EDS: EDS
Keyword: IMG1
EDS: EDS
Modific: Thursda
Thursda



Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
Al K	1.486	0.09	0.01	0.18			0.0466
Si K	1.739	0.02	0.01	0.05			0.0141
K K	3.312	0.00	0.01	0.00			0.0014
Ca K							
Ti K	4.508	46.84	0.08	51.86			47.268
Fe K	6.398	0.01	0.01	0.01			0.0103
Co K							
Ni K	7.471	53.04	0.14	47.91			52.659
Ac L							
Total		100.00		100.00			

ANEXO_6

Tabela 4.6 – Resultado dos parâmetros de rede das amostras com e sem DCT

Resultados			Identificação e análise							
CP'S_Pico	2θ(°)	d(Å)	Fase	h	k	l	Picos	2θ (°)	d(Å)	Referência
NiTi_CR_999	29,60	3,02	R	1	1	1	24	29,89	3,00	01-072-3504
NiTi_CR_312	31,00	2,88	Ti ₂ Ni	4	0	0	7	31,59	2,83	01-072-2818
NiTi_CR_312	33,10	2,70	Ti ₂ Ni	3	3	1	70	34,51	2,59	01-072-2818
NiTi_CR_312	37,00	2,43	R	1	2	0	9	37,33	2,41	01-072-3504
NiTi_CR_312	39,90	2,26	B19'	0	0	2	146	39,39	2,29	03-065-0365
NiTi_CR_312	40,40	2,24	B19'	-1	1	1	999	41,07	2,20	03-065-0365
NiTi_CR_312	43,00	2,10	B19'	0	2	0	541	44,03	2,06	03-065-0365
NiTi_CR_312	44,50	2,03	R	2	0	2	36	44,53	2,03	01-072-3504
NiTi_CR_312	45,80	1,98	Ti ₂ Ni	4	4	0	262	45,46	1,99	01-072-2818
NiTi_TC12_252	29,60	3,01	R	1	1	1	24	29,89	3,00	01-072-3504
NiTi_TC12_161	31,15	2,87	Ti ₂ Ni	4	0	0	7	31,59	2,83	01-072-2818
NiTi_TC12_456	39,40	2,29	B19'	0	0	2	118	39,39	2,29	03-065-0365
NiTi_TC12_532	39,70	2,27	B19'	1	1	-1	146	39,39	2,29	03-065-0365
NiTi_TC12_612	41,60	2,17	Ti ₂ Ni	5	1	1	999	41,57	2,17	01-072-2818
NiTi_TC12_999	42,10	2,15	R	1	1	-2	973	42,08	2,15	01-072-3504
NiTi_TC12_773	42,60	2,12	R	3	0	0	999	42,55	2,12	01-072-3504
NiTi_TC12_322	44,80	2,02	B19'	0	1	2	317	44,99	2,01	03-065-0365
NiTi_TC12_215	46,70	1,94	B19'	-1	0	2	31	46,95	1,93	03-065-0365
NiTi_TC18_999	29,50	3,03	R	1	1	1	24	29,89	3,0	01-072-3504
NiTi_TC18_480	30,20	2,96	Ti ₂ Ni	4	0	0	7	31,59	2,83	01-072-2818
NiTi_TC18_559	33,60	2,67	Ti ₂ Ni	3	3	1	70	34,51	2,60	01-072-2818
NiTi_TC18_579	36,10	2,49	R	1	0	-2	15	38,80	2,44	01-072-3504
NiTi_TC18_579	38,50	2,34	B19'	1	1	0	144	38,36	2,35	03-065-0365
NiTi_TC18_919	39,60	2,27	B19'	0	0	2	146	39,39	2,29	03-065-0365
NiTi_TC18_959	41,60	2,17	Ti ₂ Ni	5	1	1	999	41,57	2,17	01-072-2818
NiTi_TC18_979	42,70	2,12	R	3	0	0	999	42,55	2,12	01-072-3504
NiTi_TC18_839	45,30	2,00	B19'	1	1	1	834	45,32	2,00	03-065-0365
NiTi_TC24_533	29,60	3,02	R	1	1	1	24	29,89	3,00	01-072-3504
NiTi_TC24_295	30,20	2,96	Ti ₂ Ni	4	0	0	7	31,59	2,83	01-072-2818
NiTi_TC24_343	33,90	2,64	Ti ₂ Ni	3	3	1	70	34,51	2,60	35042-2818
NiTi_TC24_381	37,00	2,43	R	1	2	0	9	37,33	2,41	01-072-3504
NiTi_TC24_999	39,40	2,29	B19'	0	0	2	146	39,39	2,29	03-065-0365
NiTi_TC24_561	40,10	2,25	B19'	1	1	-1	260	40,93	2,20	03-065-0365
NiTi_TC24_685	41,40	2,18	Ti ₂ Ni	5	1	1	999	41,57	2,17	35042-2818
NiTi_TC24_714	42,80	2,11	R	3	0	0	999	42,55	2,10	01-072-3504
NiTi_TC24_476	45,00	2,01	B19'	0	1	2	317	44,99	2,01	03-065-0365