



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Yuri Rocha de Souza

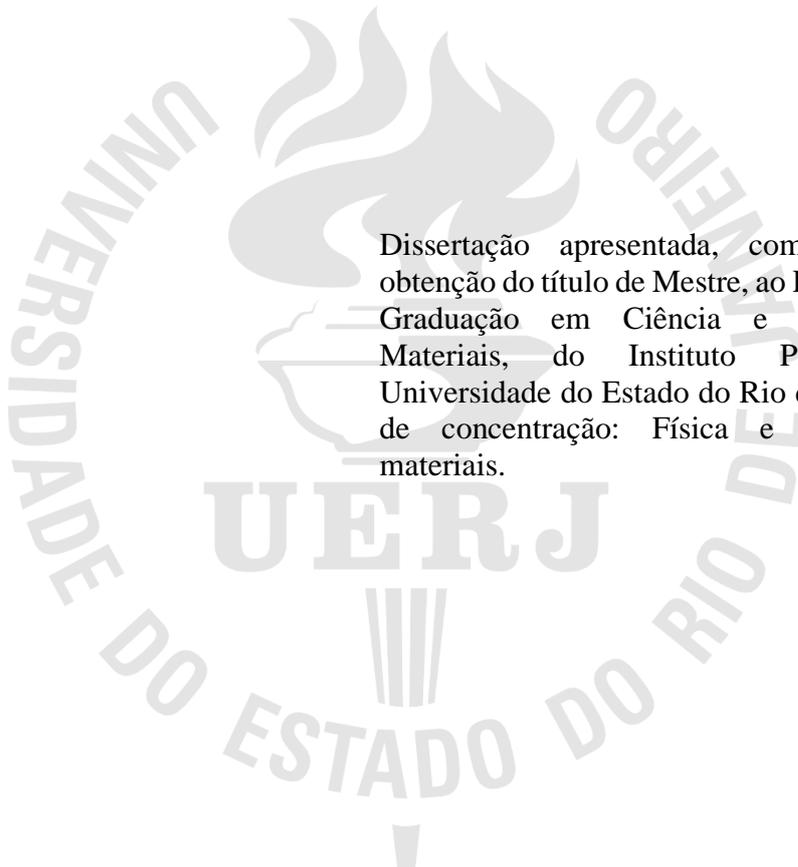
**Processamento e caracterização estrutural de ligas NiTi com adição de
cobre**

Nova Friburgo

2021

Yuri Rocha de Souza

Processamento e caracterização estrutural de ligas NiTi com adição de cobre



Dissertação apresentada, como requisito a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S729 Souza, Yuri Rocha de.
Processamento e caracterização estrutural de ligas NiTi com
adição de cobre / Yuri Rocha de Souza. – 2021.
99 f. : il.

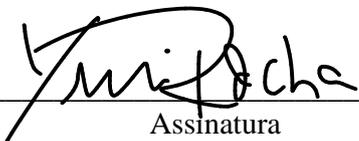
Orientador: Luis César Rodríguez Aliaga.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Ligas (Metalurgia) – Teses. 2. Tratamento térmico - Teses. 3.
Transformações martensíticas – Teses. I. Rodríguez Aliaga, Luis
César. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
Politécnico. III. Título.

CDU 669.018

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura

17/11/2021

Data

Yuri Rocha de Souza

Processamento e caracterização estrutural de ligas NiTi com adição de cobre

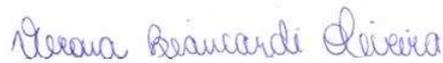
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Metalurgia Física.

Aprovada em 25 de agosto de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ



Prof.^ª Dr.^ª Verona Biancardi Oliveira
Instituto Politécnico – UERJ

**João Batista
Fogagnolo**

Assinado de forma digital por João
Batista Fogagnolo
Dados: 2021.11.19 16:52:05 -03'00'

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

Ao meu avô, Gildasio Rocha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por ter me dado o privilégio de ter nascido em uma família que sempre me proporcionou amor, conforto e educação de qualidade;

Agradeço a minha mãe Adelaide e ao meu pai Armando, por todo apoio e por tudo que fizeram e fazem por mim.

Agradeço ao meu irmão Igor, por todo apoio e incentivo.

Agradeço a minha namorada Roberta, pelo incentivo incondicional no desenvolvimento deste trabalho.

À Luis César Rodríguez Aliaga – meu orientador e amigo, a presença segura, competente e estimulante a cada etapa deste trabalho.

Aos professores Joaquim Teixeira de Assis, Marcelino José dos Anjos e Hamilton Santos Gama Filho – pelos ensinamentos nas técnicas de fluorescência de raios-X e difração de raios-X, cumplicidade profissional e excelente profissionalismo.

À Rodrigo Dias dos Santos – por toda ajuda e boa vontade em me auxiliar no manuseio no microscópio eletrônico de Varredura.

Aos professores do IPRJ – pela confiança, apoio e reflexões críticas.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais por proporcionar a chance de ter um ensino e uma pesquisa de qualidade;

Aos amigos que fiz durante esse curso e todos aqueles que me acompanharam este trabalho;

À FAPERJ, pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

SOUZA, Yuri Rocha de. Processamento e caracterização estrutural de ligas NiTi com adição de cobre. 2021. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Neste trabalho foram avaliados e comparados aspectos do comportamento microestrutural das ligas binárias NiTi e ternárias NiTiCu em distintas composições químicas e tratamentos térmicos, através da caracterização microestrutural. Pelo processo de fundição em forno a arco elétrico, foram sintetizadas ligas tendo como base a composição quase equiatômica NiTi e ligas com adição de 5,0 e 10,0% at. Cu. As ligas binárias e ternárias, em diversas condições, foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX). As ligas Ni₅₁Ti₄₉, (NiTi)₉₀Cu₁₀ e (NiTi)₉₅Cu₅ foram submetidas a 3 diferentes tratamentos térmicos, sendo as ligas de uma das condições submetidas a microscopia óptica (MO). Os resultados mostram que o tratamento térmico influencia fortemente a microestrutura e, as fases formadas dependem principalmente da taxa de resfriamento imposta, onde as fases martensíticas são formadas somente quando o resfriamento é realizado em água e gelo. As ligas binárias e ternárias, quando submetidas a resfriamento em água e envelhecidas em temperaturas em torno de 400 °C, apresentam microestrutura predominantemente austenítica não evidenciando a presença de fases martensíticas. A liga com 10 % de cobre, mesmo submetida a resfriamento rápido em água e gelo apresentou uma fase matriz predominantemente austenítica, evidenciando que a adição do alto teor de cobre diminui a temperatura de transformação martensítica para temperaturas muito baixas ou inibindo a formação de martensita totalmente. Entretanto, a liga ternária com 5 % de cobre, resfriada rapidamente, apresentou uma transformação intermediária pré-martensítica B19.

Palavras-chave: Composição equiatômica. Ligas com memória de forma. Transformações de fases. Transformações martensíticas.

ABSTRACT

SOUZA, Yuri Rocha de. Processing and structural characterization of NiTi alloys with copper addition. 2021. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

In this work, aspects of the microstructural behavior of the binary NiTi and ternary NiTiCu alloys in different compositions and thermal treatments were taken and compared, through microstructural characterization. By using arc melting process alloys were synthesized based on an almost equiatomic NiTi composition and with the addition of 5.0 and 10.0% at. Cu. Binary and ternary alloys, under different conditions, were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The alloys Ni₅₁Ti₄₉, (NiTi)₉₀Cu₁₀ and (NiTi)₉₅Cu₅ were subjected to 3 different heat treatments, and alloys in one of the conditions were subjected to optical microscopy (OM). The results show that the heat treatment strongly influences the microstructure and the phases formed depend mainly on the imposed cooling rate, where the martensitic phases are formed only when cooling is carried out in water and ice. Binary and ternary alloys, when subjected to cooling in water and aged at temperatures around 400 °C, present a predominantly austenitic microstructure, not evidencing the presence of martensitic phases. The alloy with 10% copper, even subjected to rapid cooling in water and ice, presented a predominantly austenitic matrix phase, showing that the addition of high copper content decreases the martensitic transformation temperature to very low temperatures or inhibits the formation of martensite entirely. However, the ternary alloy with 5% copper, rapidly cooled, showed an intermediate pre-martensitic B19 transformation.

Keywords: Equiatomic composition. Shape memory alloys. Phase transformations. Martensitic transformations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo simplificado da transformação martensítica.	21
Figura 2 – Transformação de austenita para martensita em uma perspectiva bidimensional.	22
Figura 3 – Mecanismos de acomodação.	23
Figura 4 – Visão microestrutural e esquemática de um contorno de macla.	24
Figura 5 – Visão esquemática do processo de demaclação.	24
Figura 6 – Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e reversa.	25
Figura 7 – Representação esquemática da TM induzida por tensão.	27
Figura 8 – Curvas esquemáticas ilustrando as relações lineares entre tensão crítica para indução de martensita versus temperatura; e tensão crítica para escorregamento da austenita versus temperatura de uma liga NiTi.	27
Figura 9 – Caminhos de transformações de fases para as ligas à base de Ni-Ti.	30
Figura 10 – Modelo unificado para expressar a evolução da microestrutura B2 por diferentes tempos de envelhecimento e concentração de níquel.	31
Figura 11 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Ti.	32
Figura 12 – Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômica.	33
Figura 13 – Representação da estrutura cristalina CCC (B2).	36
Figura 14 – Representação da estrutura monoclinica (B19').	37
Figura 15 – Representação esquemática da mudança de rede de B2 (CCC) para fase R (romboédrica).	37
Figura 16 – Diagrama de fases em equilíbrio NiTiCu proposto por Van Loo, Bastin e Leenen (1978).	41
Figura 17 – Variância da temperatura Ms em relação a porcentagem de cobre.	42
Figura 18 – Efeito do teor de Cu nas temperaturas de transformação para a liga Ti50Ni50 – xCu.	44
Figura 19 – Lingotes produzidos por fundição VAR e cortados por eletroerosão.	46
Figura 20 – Micrografias da liga binária NiTi (L1), obtida por MEV no modo de BSE.	54
Figura 21 – Micrografias de ligas NiTi obtidas por MEV com aumento de 1000X.	55
Figura 22 – Espectro de EDS obtido da região geral da amostra da liga L1.	55
Figura 23 – Difratoograma obtido na liga L1 à temperatura ambiente.	56
Figura 24 – Micrografias da liga L2, obtida por MEV no modo BSE.	57

Figura 25 – Micrografia de MEV da liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2) obtida a uma magnificação de 5000X, utilizada para análise composicional das fases por EDS.....	58
Figura 26 – Espectro de EDS obtidos nas diversas fases presentes na microestrutura da liga L2.	59
Figura 27 – Difratoograma obtido na liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2).....	60
Figura 28 – Micrografias da liga L3, obtidas por MEV no modo BSE.....	61
Figura 29 – Micrografia de MEV da liga L3 obtida a uma magnificação de 5000X, utilizada para análise composicional das fases por EDS.	62
Figura 30 – Difratoograma obtido na liga L3.....	63
Figura 31 – Micrografias da liga binária L1', obtida por MEV no modo BSE.....	65
Figura 32 – Comparação de microestruturas de ligas NiTi tratada termicamente.	66
Figura 33 – Difratoograma obtido na liga binária L1'.	67
Figura 34 – Micrografias da liga L2', obtida por MEV no modo BSE.....	68
Figura 35 – Microestrutura da liga L2' obtida por MEV com aumento de 5000X utilizada para análise de EDS.....	69
Figura 36 – Difratoograma obtido na liga L2'.	70
Figura 37 – Micrografias da liga L3', obtida por MEV no modo BSE.....	71
Figura 38 – Micrografia da liga L3' obtida por MEV no modo BSE com aumento de 5000X, utilizada para análise das fases presentes.	72
Figura 39 – Difratoograma obtido na liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3').	73
Figura 40 – Micrografias da liga binária L1'', obtida por MEV no modo BSE.	74
Figura 41 – Comparação microestrutural de ligas NiTi tratadas termicamente.	75
Figura 42 – Difratoograma obtido na liga L1''.	76
Figura 43 – Micrografias da liga L2'', obtida por MEV no modo BSE.....	77
Figura 44 – Micrografia da liga L2'' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 5000X.	77
Figura 45 – Padrão de DRX obtido na liga L2''.	78
Figura 46 – Micrografias da liga L3'', obtida por MEV no modo BSE.....	79
Figura 47 – Micrografia da liga L3'' obtida por MEV no modo BSE, com aumento de 5000X, utilizada para análise química das fases presentes.	80
Figura 48 – Difratoograma obtido na liga L3''.	81
Figura 49 – Micrografias da liga binária L1''', obtida por MEV no modo BSE.	82
Figura 50 — Micrografias de ligas NiTi tratadas termicamente.	83
Figura 51 – Análise difratográfica e microestrutural da liga binária L1'''.	84

Figura 52 – Micrografias da liga L2''' obtida por MEV no modo BSE.	85
Figura 53 – Micrografia da liga L2''' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 5000X.	86
Figura 54 – Análise difratográfica e microestrutural da liga ternária L2'''.	88
Figura 55 – Micrografias da liga L3'', obtida por MEV no modo BSE.	89
Figura 56 – Micrografia da liga L3''' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 1500X.	90
Figura 57 – Difratograma obtido na liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3'').	90
Figura 58 – Micrografias da liga L3''' obtida por meio da MO com aumento de 100X.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ligas com efeito de memória de forma.	19
Tabela 2 – Composição, símbolo de Pearson e grupo espacial das fases do diagrama de fase Ti-Ni, por J. L. Murray, 1991.	35
Tabela 3 – Metais utilizados na fabricação das ligas ternárias.	45
Tabela 4 – Composição química das ligas estudadas.	47
Tabela 5 – Tratamentos térmicos utilizados.	47
Tabela 6 – Composição química média de cada fase presente na microestrutura da liga L2 determinada pela técnica de microanálise pontual por EDS.	59
Tabela 7 – Composição química média das fases presentes na liga L3 determinada por EDS.	62
Tabela 8 – Composição química média das fases presentes na liga L2' determinada por EDS.	69
Tabela 9 – Composição química média de cada fase presente na liga L3' determinada por EDS.	72
Tabela 10 – Composição química média das fases presentes na liga L2'' determinada por EDS.	78
Tabela 11 – Composição química média das fases presentes na liga L3'' determinada por EDS.	80
Tabela 12 – Composição química média de cada fase da liga L2''' determinada por EDS.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>A</i>	Austenita
<i>A_s</i>	Temperatura inicial da transformação de fase austenítica
<i>A_f</i>	Temperatura final da transformação de fase austenítica
a, b e c	Parâmetro de rede (arestas)
α, β e γ	Ângulos entre os eixos de rede cristalina (em graus)
α	Fase matriz da liga NiTi estável em baixa temperatura
<i>a_R</i> e <i>c_R</i>	Parâmetros de rede da fase intermediária <i>R</i>
<i>B19'</i>	Martensita com estrutura monoclinica das ligas a base de NiTi
<i>B19</i>	Martensita com estrutura ortorrômbica das ligas a base de NiTi
<i>B2</i>	Austenita com estrutura cúbica das ligas a base de NiTi
β	Fase matriz da liga NiTi estável em alta temperatura
λ	Comprimento de onda de raios-X incidentes
BR	Brasil
BSE	Elétrons restroespalhados
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CH ₃ COOH	Ácido acético
CIF	Crystallography Open Database
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difração de raios-X
<i>d</i>	Distância interplanar dos planos cristalográficos
EBM	Electron beam melting
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EMF	Efeito de memória de forma
EUA	Estados Unidos da América
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IPRJ	Instituto Politécnico Do Estado Do Rio De Janeiro

LIETA	Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas
LMF	Ligas com memória de forma
L1	Liga binária NiTi sem tratamento térmico
L1'	Liga binária NiTi tratamento térmico referente ao grupo 2
L1''	Liga binária NiTi tratamento térmico referente ao grupo 3
L1'''	Liga binária NiTi tratamento térmico referente ao grupo 4
L2	Liga ternária (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ sem tratamento térmico
L2'	Liga ternária (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ tratamento térmico referente ao grupo 2
L2''	Liga ternária (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ tratamento térmico referente ao grupo 3
L2'''	Liga ternária (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ tratamento térmico referente ao grupo 4
L3	Liga ternária (NiTi) ₉₅ Cu ₅ sem tratamento térmico
L3'	Liga ternária (NiTi) ₉₅ Cu ₅ tratamento térmico referente ao grupo 2
L3''	Liga ternária (NiTi) ₉₅ Cu ₅ tratamento térmico referente ao grupo 3
L3'''	Liga ternária (NiTi) ₉₅ Cu ₅ tratamento térmico referente ao grupo 4
<i>M</i>	Martensita
<i>M_s</i>	Temperatura inicial da transformação de fase martensítica
<i>M_f</i>	Temperatura final da transformação de fase austenítica
<i>M_d</i>	Temperatura máxima em que a martensita pode ser induzida por tensão
MA	Massachusetts
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	Martensita induzida por tensão
MO	Microscopia Óptica
Nitinol	Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory
<i>n</i>	Número de ordem de reflexão
<i>θ</i>	Ângulo de difração
Pm3m	Grupo espacial da fase TiNi de alta temperatura
P31m	Grupo espacial da fase R
P21/m	Grupo espacial da fase TiNi metaestável
P3	Grupo espacial da fase R
<i>R</i>	Fase intermediária da transformação martensítica com estrutura trigonal das ligas a base de NiTi
<i>R_s</i>	Temperatura inicial da transformação de fase <i>R</i>
<i>R_f</i>	Temperatura final da transformação de fase <i>R</i>

SE	Superelasticidade
SE	Elétrons secundários
SP	São Paulo
T_d	Temperatura de deformação do material
Tecpol	Laboratório de tecnologia de polímeros
TM	Transformação martensítica
TMR	Transformação martensítica reversível
TTT	Transformação-Tempo-Temperatura
TT	Tratamento Térmico
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UFF	Universidade Federal Fluminense
VAR	Vaccum arc remelting
VIM	Vaccum induction melting
$V1$ e $V2$	Variantes martensíticas
τ	Tensão cisalhante
τ_1 , τ_2 e τ_4	Fases da liga NiTiCu representada pelo diagrama de Van Loo.
ΔT_0	Histerese Térmica
Vesta	Visualization for Electronic and Structural Analysis

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO DA LITERATURA	18
1.1	Ligas com Memória de Forma	18
1.2	Aplicações das Ligas Nitinol	19
1.3	As Ligas NiTi	20
1.4	Transformações Martensíticas em Ligas NiTi	20
1.5	Processo de Fabricação de Ligas NiTi	28
1.5.1	<u>Fusão/Lingotamento</u>	28
1.5.2	<u>Conformação de Fios</u>	28
1.5.3	<u>Tratamento Térmico ou Tratamento de Memória de Forma</u>	29
1.6	O Sistema NiTi	32
1.6.1	<u>Diagrama de Fases de Equilíbrio do Sistema NiTi</u>	32
1.6.2	<u>Fases Metaestáveis do Sistema Ti-Ni</u>	34
1.6.3	<u>Estrutura Cristalina da Fase Austenita B2</u>	36
1.6.4	<u>Estrutura Cristalina da Fase Martensita B19'</u>	36
1.6.5	<u>Estrutura Cristalina Fase R</u>	37
1.7	Comportamento Termomecânico das Ligas NiTi	38
1.8	Ligas Ternárias à Base de NiTi	39
1.9	Ligas NiTiCu	40
2	MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1	Materiais Utilizados	45
2.2	Fundição	45
2.3	Tratamento Térmico	47
2.4	Preparação Metalográfica das Amostras	48
2.5	Caracterização Estrutural do Material	49
2.6	Microscopia Óptica (MO)	50
2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
2.8	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	51
2.9	Difração de Raios-X (DRX)	51

3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1	Caracterização Estrutural	53
3.1.1	<u>Grupo 1: Amostras Sem Tratamento Térmico</u>	53
3.1.1.1	Liga NiTi (L1).....	53
3.1.1.2	Liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2).....	56
3.1.1.3	Liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3).....	60
3.1.2	<u>Grupo 2: Amostras com Recozimento a 850 °C por 20 Minutos e Envelhecimento a 450 °C por 2 Horas</u>	63
3.1.2.1	Liga NiTi (L1´).....	64
3.1.2.2	Liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2´).....	67
3.1.2.3	Liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3´).....	70
3.1.3	<u>Grupo 3: Amostras com Recozimento a 850 °C por 20 Minutos e Envelhecimento a 400 °C por 3 Horas e 30 Minutos</u>	73
3.1.3.1	Liga NiTi (L1´´).....	73
3.1.3.2	Liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2´´).....	76
3.1.3.3	Liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3´´).....	79
3.1.4	<u>Grupo 4: Recozimento a 850 °C por 1 hora e Resfriamento em Água e gelo</u>	81
3.1.4.1	Liga NiTi (L1´´´).....	81
3.1.4.2	Liga (NiTi) ₉₀ Cu ₁₀ (L2´´´).....	85
3.1.4.3	Liga (NiTi) ₉₅ Cu ₅ (L3´´´).....	88
	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS	94

INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF) constituem um grupo especial de materiais metálicos, cuja capacidade de recuperação de forma é atribuída as transformações martensíticas termoelásticas. As LMF possuem a capacidade de retornar a sua forma original ou tamanho previamente definido, quando submetidas a um tratamento térmico ou termomecânico apropriado. Dentre essas ligas, destacam-se as ligas NiTi de composição aproximadamente equiatômica, por apresentarem elevada resistência à corrosão, boa biofuncionalidade e ductilidade (LAGOUDAS, 2008) e boa biocompatibilidade. Entre as inúmeras aplicações comerciais das ligas NiTi, têm-se aplicações médicas em cateteres e *stents* utilizados em cirurgias cardiovasculares, os fios ortodônticos empregados em aparelhos ortodônticos para correção da arcada dentária, os instrumentos endodônticos acionados a motor, além das diversas aplicações industriais, como indústria naval, aeronáutica, nuclear e eletrônica (DUERIG; PELTON; STÖCKEL, 1999).

As ligas binárias NiTi são amplamente conhecidas por apresentarem as melhores propriedades relacionadas ao efeito memória de forma (EMF), que é a capacidade de o material recuperar grandes deformações não lineares (aproximadamente 8%) através da transformação reversa (TR), quando submetidas a um aquecimento acima de uma determinada temperatura crítica. A seleção apropriada da composição química e de um tratamento termomecânico faz com que as LMF apresentem outra propriedade especial, denominada superelasticidade (SE), onde a recuperação da forma se dá apenas com a retirada da tensão aplicada, sem necessidade de acréscimo de temperatura. Tanto o EMF quanto a SE estão diretamente relacionados com as transformações martensíticas, que pode ocorrer de duas maneiras, durante o resfriamento e também pela aplicação de uma tensão induzida em determinada faixa de temperatura (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

As propriedades mecânicas, químicas e de memória de forma das ligas binárias NiTi podem ser facilmente alteradas introduzindo elementos de ligas que são quimicamente semelhantes ao Ni ou ao Ti, em pequenas adições (1 – 5 % at.), tais como Co, Fe ou Cr que diminui a temperatura de transformação martensítica, de modo que o EMF da liga ocorra muito abaixo da temperatura ambiente. A adição de pequenas composições de cobre à liga de NiTi, têm a capacidade de diminuir a histerese, tanto por tensão como por temperatura, proporcionando características superelásticas mais estáveis (GIL; PALNELL, 1999). Outra vantagem adquirida pela inserção do cobre na liga binária NiTi, é a estabilização da temperatura

inicial de transformação martensita (M_s). Além disso, a liga ternária Ni-Ti-Cu martensítica apresenta uma reduzida resistência ao escoamento, um aumento potencial na resistência à fadiga e diminuição da citotoxicidade, sendo tais características extremamente benéficas em inúmeras aplicações, como medicina, ortodontia e atuadores mecânicos (MOBERLY; MELTON, 1990).

Conversas particulares com pesquisadores da área odontológica, evidenciaram a problemática que alguns pacientes, usuários dos fios ortodônticos nitinol, apresentam devido à possível sensibilidade ao níquel, sendo necessário incrementar a estabilidade termodinâmica das ligas binárias introduzindo um terceiro elemento. Neste contexto, o objetivo desta dissertação foi estudar o comportamento microestrutural da liga binária Ni₅₁Ti₄₉ e das ligas ternárias (NiTi)₉₀Cu₁₀ e (NiTi)₉₅Cu₅ em distintas condições de tratamentos térmicos. Como objetivos específicos tem-se o processamento e a caracterização estrutural, para observar a formação das fases martensíticas que permitiria o uso como fios ortodônticos.

De forma a entender integralmente todo o trabalho, desde o processamento das ligas binária e ternárias, até compreender os diferentes fenômenos envolvidos nas alterações causadas pelos diferentes tipos de tratamentos térmicos, a presente dissertação está dividida em 6 capítulos: No capítulo 1, é apresentada uma curta introdução do trabalho, relevância do estudo e os objetivos. No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica geral, o processo de fabricação e suas vertentes, os sistemas Ni-Ti e Ni-Ti-Cu, as transformações martensíticas, entre outros itens. No capítulo 3, materiais e métodos, faz uma abordagem dos experimentos utilizados em todo o trabalho, da técnica de processamento e das técnicas de caracterização. Já o capítulo 4, resultados e discussões, apresenta todos os resultados experimentais alcançados e analisados. No capítulo 5, extraem-se as conclusões, além disso, são evidenciadas questões da liga binária (NiTi) e ternária (NiTi)-Cu que não puderam ser elucidadas devido às limitações instrumentais e de tempo, portanto são sugeridas recomendações para eventuais trabalhos futuros. Por fim, o capítulo 6 exibe as referências bibliográficas utilizadas em todo trabalho.

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Ligas com Memória de Forma

O efeito de memória de forma (EMF) foi constatado pela primeira vez em 1932 pelo físico Sueco Arne Olander em seu estudo baseado em ligas compostas por Au-Cd, tal estudo foi capaz de verificar/comprovar o retorno da liga ao seu estado fundamental mediante um aquecimento. Esse fenômeno foi novamente demonstrado seis anos mais tarde por Greninger e Mooradian durante a pesquisa em ligas de Cu-Zn e Cu-Sn. A partir do estudo inicial com as ligas Au-Cd, várias outras ligas passaram a ser investigadas e esse fenômeno pode ser exibido por inúmeras ligas, tais quais, Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Zn, In-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Fe-Pd e Fe-Co-Ni-Ti, sendo as principais representantes as ligas Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e a liga Nitinol (BUEHLER; GILFRICH; RILEY, 1963). A Tabela 1 expressa as principais ligas com efeito de memória de forma, composição, faixas de temperatura e histerese térmica de transformação.

As ligas com memória de forma (LMF) pertencem um grupo específico de ligas que possuem a capacidade de recuperar sua forma original após sofrerem deformações. Em baixas temperaturas podem ser deformadas plasticamente como as outras ligas metálicas, mas esta deformação pode ser recuperada através de um aquecimento acima de uma determinada temperatura crítica (efeito memória de forma). Ademais, estas ligas são capazes de suportar alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas e grandes limites elásticos não lineares (superelasticidade) (SHAW; KYRIAKIDES, 1995). O comportamento de memória de forma é um efeito macroscópico da transformação de fase adifusional conhecida como transformação martensítica termoelástica (austenita → martensita), que pode ser induzida por tensões térmicas ou mecânicas (DUERIG et al., 1990; GIL; PLANELL, 1999). Em geral estas ligas apresentam alguns parâmetros importantes que as caracterizam, sendo estas as temperaturas A_s , A_f , M_s e M_f que correspondem a início e final de formação de austenita e martensita respectivamente e, serão definidas de forma explícita mais adiante.

As LMF estão entre os mais inteligentes e promissores materiais funcionais. Suas atuais e potenciais aplicações mecânicas, em diversificadas áreas tecnológicas e biomédicas, têm criado uma grande demanda por pesquisas, visando ampliar cada vez mais seus campos de atuação (LIANG; ROGERS, 1990; WADA; FANSON; CRAWLEY, 1990). A seguir são apresentadas algumas das importantes aplicações das ligas Nitinol.

Tabela 1 – Principais ligas com efeito de memória de forma.

Ligas	Composição	Faixa de temperaturas de transformação (°C)	Histerese térmica de transformação (°C)
Ag-Cd	44/49 at% Cd	-190 a -50	~15
Au-Cd	46,5/50 at% Cd	30 a 100	~15
Cu-Al-Ni	12/14,5% Al 3/4,5% Ni	-140 a 100	~35
Cu-Sn	~15 at% Sn	-120 a 30	
Cu-Zn	38,5/41,5% Zn	-180 a -10	~10
Cu-Zn-X (X= Si, Sn, Al)	alguns % de X	-180 a 200	~10
In-Ti	18/23 at% Ti	60 a 100	~4
Ni-Al	36/38 at% Al	-180 a 100	~10
Ni-Ti	49/51 at% Ni	-50 a 110	~30
Fe-Pt	~25 at% Pt	~ -130	~4
Mn-Cu	5/35 at% Cu	-250 a 180	~25
Fe-Mn-Si	32%Mn%Si	-200 a 150	~100

Fonte: WU; LIN, 2000.

1.2 Aplicações das Ligas Nitinol

Como mencionado anteriormente, as ligas Nitinol possuem diversas propriedades funcionais, tais como EMF, superelasticidade (SE) e capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas superiores em comparação com às demais ligas. Os campos de aplicações tecnológicas iniciaram-se em 1971 no acoplamento da tubulação hidráulica de titânio em uma aeronave Grumman F-14. A partir deste fato as ligas vêm sendo utilizadas em variados campos de aplicações, desde atuadores elétricos à *stents* cardiovasculares. As aplicações das ligas Nitinol podem-se dividir em três grandes campos: tecnológica, odontológica e médica (HUMBEECK, 1999). No campo tecnológico destacam as indústrias naval, aeronáutica, nuclear e eletrônica. No campo biomédico destacam-se as próteses ortopédicas, *stents*, fios

ortodônticos e instrumentos cirúrgicos como cateteres, agulhas, capilares, tubos guia, entre outros) (DUERIG; PELTON; STÖCKEL, 1999). Contudo, estudos mais recentes mostram que o alto teor de níquel nestas ligas pode ser prejudicial para pacientes com alta susceptibilidade a este elemento (SACHDEVA; MIYAZAKI; DUGHAISH, 2016).

1.3 As Ligas NiTi

A liga metálica denominada Nitinol é uma liga binária de composição equiatômica (50% Ni-50%Ti em % atômica) ou próxima a esta composição. Teve sua descoberta no início dos anos 1960 pelo Engenheiro Metalúrgico William F. Buehler e recebeu este nome devido ao laboratório onde foram desenvolvidas suas pesquisas e aos dois principais elementos da liga, o níquel (Ni) e o titânio (Ti). Sendo assim, Nitinol é um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* (BUEHLER; GILFRICH; RILEY, 1963). As ligas NiTi apresentam as propriedades de Efeito de Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE) (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

1.4 Transformações Martensíticas em Ligas NiTi

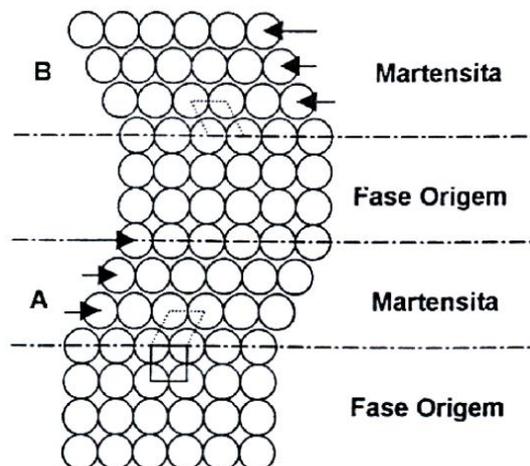
A transformação martensítica (TM), é uma transformação de fases adifusional, que ocorre nos sólidos quando uma rede cristalina se transforma em outra, através do movimento cooperativo dos átomos. Os movimentos atômicos são relativamente pequenos, da ordem de frações das distâncias interatômicas, ativados por um mecanismo de cisalhamento. A TM pode ocorrer tanto pela diminuição da temperatura quanto pela aplicação de tensão. A quantidade de martensita formada durante a transformação independe do tempo. A fase mãe ou fase de alta temperatura (austenita) é cúbica e a fase de baixa temperatura (martensita) possui uma menor simetria (tetragonal, monoclínica, romboédrica, entre outras estruturas cristalográficas) (MIYAZAKI; OTSUKA, 1982; REED HILL, 1982; OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Cristalograficamente uma célula unitária é definida por seis parâmetros de rede: o comprimento das três arestas a , b , c e os três ângulos entre os eixos α , β e γ . No sistema cúbico os parâmetros de rede são $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, conduzindo ao maior grau de simetria; já o sistema monoclínico com parâmetros de rede $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, possui menor grau simetria (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; OTSUKA; REN, 1999).

As TMs podem ser classificadas em duas categorias: termoelástica e não-termoelástica. As TMs termoelásticas caracterizam-se por apresentarem pequena força motriz para a transformação direta/reversa, evidenciada por uma pequena histerese térmica. As interfaces entre as fases austenítica/martensítica mostram grande mobilidade durante o resfriamento e aquecimento, sendo a transformação cristalograficamente reversível, de modo que a martensita reverte para a austenita com a mesma orientação original (SHAW; KYRIAKIDES, 1995). No entanto, as transformações não-termoelásticas caracterizam-se uma força motriz muito grande, evidenciada em grande histerese térmica. As interfaces entre as fases austenítica/martensítica são imóveis, uma vez que as placas de martensita crescem rapidamente até um determinado tamanho crítico, e a transformação reversa ocorre por renucleação da fase mãe, e desta forma a transformação não é cristalograficamente reversível. Vale salientar, que tanto o EMF quanto a SE são fenômenos relacionados à transformação martensítica termoelástica (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

A TM é mostrada de forma esquemática na Figura 1. Quando a temperatura é reduzida abaixo de um valor crítico, a TM surge por um mecanismo de cisalhamento. A partir de uma martensita com baixa simetria, diversas variantes podem ser desenvolvidas em uma mesma matriz. A martensita nas regiões A e B possuem a mesma estrutura cristalina, porém, tem orientações diferentes e são chamadas de variantes da martensita. Com o aumento da temperatura, acima de um valor crítico, a martensita fica instável e pode ocorrer a transformação reversa (TMR), onde a martensita retorna à fase original (austenita) (REED-HILL, 1982; OTSUKA; WAYMAN, 1998; CALLISTER, 2008).

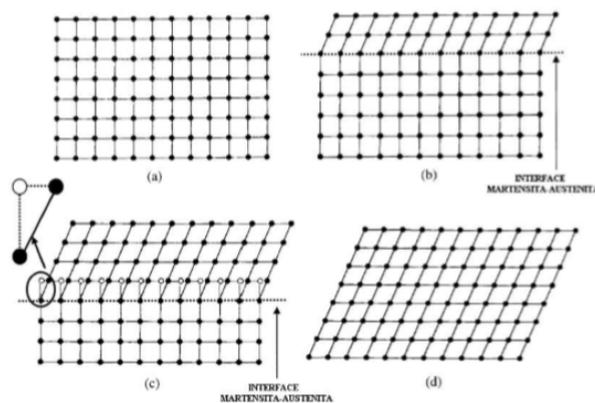
Figura 1 - Modelo simplificado da transformação martensítica.



Fonte: OTSUKA; WAYMAN, 1998.

Cristalograficamente, a transformação de austenita para martensita comumente ocorre em duas etapas: a deformação de “*Bain*” (do inglês *Bain strain*) e o cisalhamento invariante do reticulado cristalino (do inglês *lattice-invariant shear*). Através de uma perspectiva bidimensional a deformação de *Bain* ou deformação da rede cristalina, consiste do movimento atômico necessário para produzir uma nova estrutura a partir de uma estrutura original. A Figura 2 mostra a transformação de fases de austenita para martensita, partindo da estrutura totalmente austenítica (a), e a progressão da estrutura até a formação completa da martensita, podendo ser evidenciada de (b) até (d). A interface avança apenas uma camada por vez, cada átomo move-se apenas uma estreita distância (Figura 2(c)), via movimento totalmente coordenado que forma a nova estrutura martensítica. Tal arranjo/distorções das estruturas é denominada como deformação de *Bain* (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Figura 2 – Transformação de austenita para martensita em uma perspectiva bidimensional.



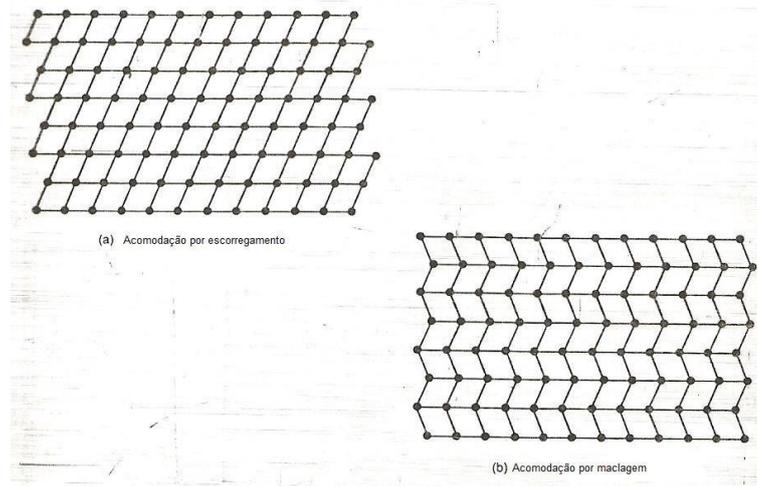
Legenda: (a) estrutura totalmente austenítica; (b) e (c) estrutura mista (austenita e martensita); (d) estrutura totalmente martensítica.

Fonte: WAYMAN; DUERIG, 1990.

A segunda etapa da transformação, o cisalhamento invariante da rede cristalina, é uma etapa de acomodação ou relaxação. A estrutura martensítica produzida na deformação de *Bain* apresenta forma e volume diferente que a estrutura austenítica, que a circunda. Normalmente há dois mecanismos de acomodação que são: escorregamento (do inglês *slip*) e maclação (do inglês *twinning*), ilustradas na Figura 3. O escorregamento é o mecanismo mais comum de acomodação, sendo este um processo totalmente irreversível, pois trata-se de um mecanismo que tem como princípio de funcionamento a quebra de ligações. Por outro lado, a maclação é incapaz de acomodar mudanças de volume, mas pode acomodar mudanças de forma e é um processo reversível. Para que o EMF ocorra é necessário que o mecanismo de acomodação

principal da transformação de fase seja totalmente reversível, por conseguinte, a maclação é o principal mecanismo de acomodação, pois este mecanismo permite que o material retorne ao seu arranjo atômico inicial (OTSUKA; WAYMAN, 1998; WAYMAN; DUERIG, 1990).

Figura 3 – Mecanismos de acomodação.

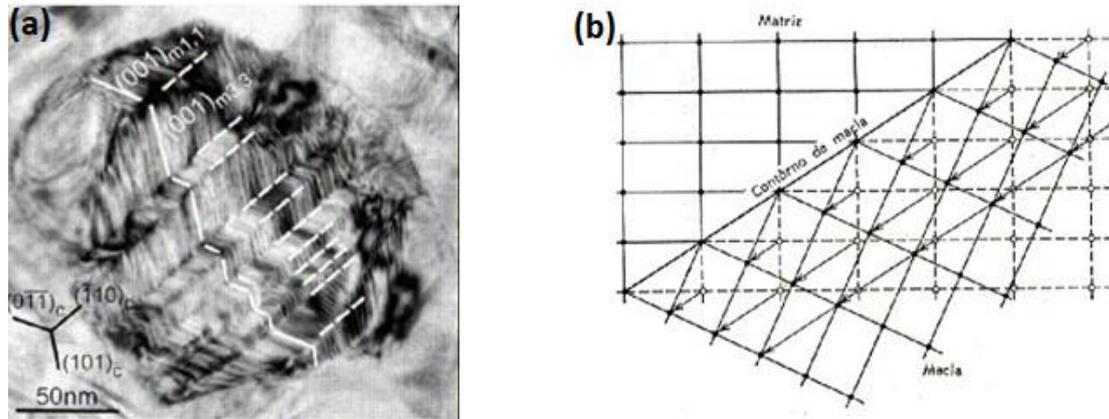


Legenda: (a) escorregamento, processo de acomodação totalmente irreversível; (b) maclagem, processo de acomodação reversível.

Fonte: WAYMAN; DUERIG, 1990.

Visto que a martensita possui menor simetria, quando a sua formação é induzida por queda da temperatura, ela é denominada martensita maclada e muitas variantes martensíticas podem ser formadas a partir da fase mãe. No caso das ligas NiTi 24 variantes são possíveis de se formar durante a transformação térmica da austenita para martensita (OTSUKA; WAYMAN, 1998). Ademais, diversas maclas podem ser formadas durante o processo de auto acomodação das placas e variantes martensíticas, como pode ser ilustrado na Figura 4(a). A microestrutura martensítica de ligas NiTi de composição equiatômica ou quase equiatômica, não deformadas, foram constatados cinco tipos de maclas resultantes da transformação martensítica: $\langle 011 \rangle$ tipo II, $\{11\bar{1}\}$ tipo I, $\{011\}$ tipo I, (001) e (100) compostas. Dentre estas, a mais observada foi: $\langle 011 \rangle$ tipo II, indicando que este tipo de macla é a principal deformação invariante de rede da transformação martensítica nas ligas NiTi (MIYAZAKI et al., 1989). Segundo Wayman e Duerig (1990), os contornos de maclas em geral se referem aos contornos entre as placas martensíticas, bem como aos contornos dentro das placas. Os contornos de macla configuram-se por possuírem baixa energia e por moverem-se facilmente com aplicação de uma respectiva tensão. A Figura 4(b) ilustra um contorno de macla.

Figura 4 – Visão microestrutural e esquemática de um contorno de macla.

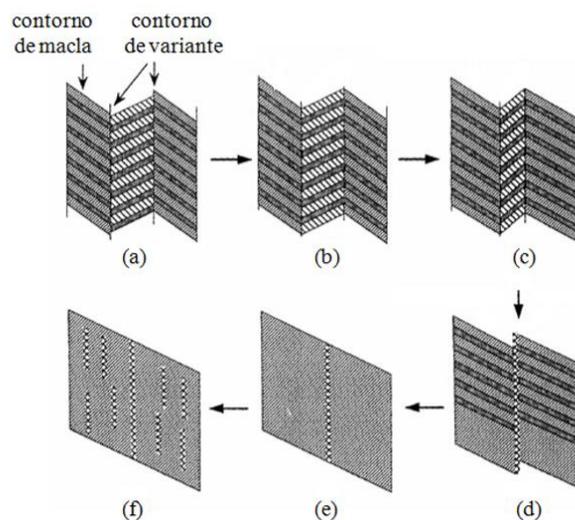


Legenda: (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando maclas da liga NiTi. (b) Ilustração esquemática de um contorno de macla.

Fonte: WAITZ, 2005; WAYMAN; DUERIG, 1990.

Segundo Shaw e Kyriakides (1995), a demaclação é o movimento dos contornos de macla quando se aplica uma dada tensão, resultando na mudança de orientação de uma variante em outra, para acomodar a tensão aplicada. A Figura 5 apresenta esquematicamente os passos do processo de demaclação e reorientação da martensita, resultantes da aplicação de tensão (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Figura 5 – Visão esquemática do processo de demaclação.

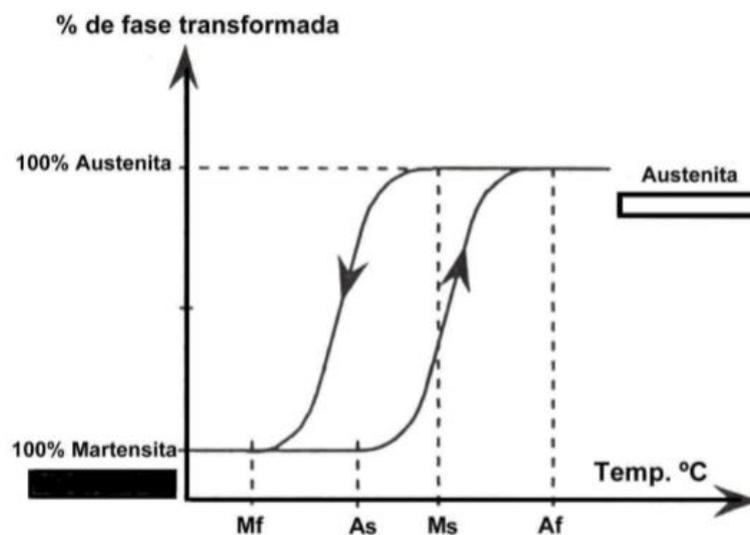


Legenda: (a) estado não deformado; (b) acomodação de maclas e formação de maclas compostas; (c) reorientação da martensita; (d) reorientação adicional e demaclação da martensita; (e) processo de demaclação; (f) geração de deslocações pela deformação.

Fonte: Adaptado de LIU et al., 1999.

Segundo Otsuka e Wayman (1998), há quatro temperaturas características na transformação martensítica (TM): M_s (do inglês *Martensite Start*), temperatura inicial da transformação da martensita; M_f (do inglês *Martensite Finish*), temperatura final da formação da martensita; A_s (do inglês *Austenite Start*), temperatura inicial da transformação da austenita; A_f (do inglês *Austenite Finish*) temperatura final da formação da austenita. A TM é uma transformação que não ocorre em uma temperatura específica, mas em um intervalo de temperaturas que é mutável para cada sistema de ligas. A Figura 6 representa as quatro temperaturas críticas da transformação martensítica e reversa.

Figura 6 - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e reversa.



Fonte: KUHN; TAVERNIER; JORDAN, 2001.

Sendo a fase de origem austenítica, caso resfriado, a fase martensítica começa a ser formada quando a temperatura M_s é atingida e finaliza na temperatura M_f , quando o material é completamente transformado em martensita. Se o material é aquecido até a temperatura A_s a fase austenítica começa a se formar, dando início a transformação martensítica reversa finalizando na temperatura A_f . Geralmente, essas temperaturas são diferentes, no aquecimento e no resfriamento, dando origem à histerese térmica. A histerese térmica retratada pelas transformações martensíticas está associada ao atrito gerado pelo movimento dos contornos de maclas e variantes da martensita, e pode ser interpretado como a energia dissipada pelo sistema durante o ciclo transformação martensítica e transformação reversa. Todavia, a histerese térmica gerada define em qual regime a LMF pode funcionar (FUNAKUBO, 1987). Em especial, as ligas NiTi, equiatômica ou quase equiatômica, com 49 a 51% at. de Ni, apresentam

temperaturas de transição (M_s) de -50 a 110 °C e histerese térmica de transformação ($A_f \rightarrow M_f$) de 30 a 55 °C (HOLTZ; SADANANDA; IMAM, 1999).

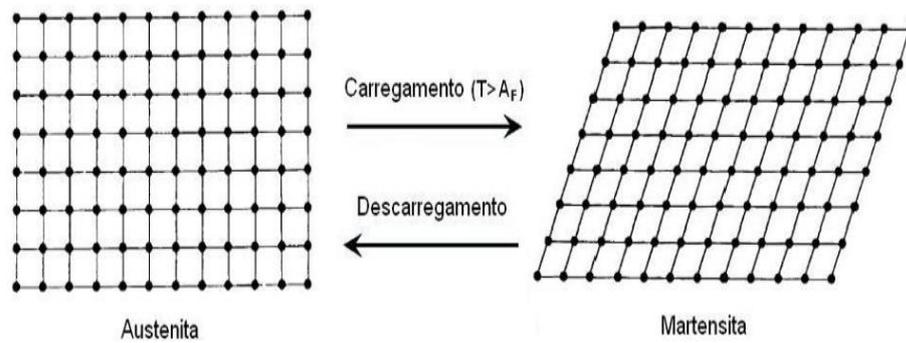
De acordo com Haskins e Lawson (2017), em alguns casos específicos, encontra-se a fase intermediária (R) que é uma variação da fase martensítica $B19'$. A fase R apresenta mais duas temperaturas características: a temperatura R_s (do inglês *R Start*) temperatura inicial da transformação da fase R e a temperatura R_f (do inglês *R Finish*) temperatura final da transformação da fase R . No intervalo de temperaturas entre R_s e R_f , as fases R e austenítica coexistem (TAMIYA et al., 1998; FUKUDA et al., 1992).

Estudos realizados recentemente mostram que as temperaturas de transformação de fase são sensíveis à composição. Mudanças da ordem de 1% atômico do teor de níquel, reduz a temperatura M_s em cerca de 225 °C (ADHARAPURAPU, 2007). Ademais, a adição de um terceiro elemento à liga NiTi conduz ao surgimento de precipitados ricos em Ni, coerentes com a matriz, acarretando em temperaturas de transformação martensíticas relativamente mais altas. No entanto, quando a composição da liga se afasta em mais do que 10% da composição da liga equiatômica, as transformações de fase martensíticas não são observadas, contudo, forma-se uma fase amorfa em pequenas faixas de composições (ALIAGA, 2007).

A TM não ocorre somente pela diminuição da temperatura. A martensita pode ser gerada também em temperaturas acima de M_s (ou A_f) se previamente determinada tensão é aplicada, no processo chamado de martensita induzida por tensão (MIT). Nesta faixa de temperatura, a MIT é estável somente sob aplicação de tensão. Portanto, com a retirada da tensão, a martensita torna-se instável, promovendo a TMR para a austenita estável nessas temperaturas. Nesta conjuntura, a energia cedida ao sistema para promover a TM não é mais térmica e sim mecânica. Contrariamente à TM induzida termicamente, onde variantes com diferentes orientações se auto acomodavam na estrutura, na MIT somente as variantes favoravelmente orientadas em relação à tensão irão crescer (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Na Figura 7 é esquematizada a TM induzida por tensão. Acima de M_s (ou A_f) a tensão crítica para a formação da martensita aumenta continuamente com o aumento da temperatura, visto que a austenita se torna cada vez mais estável a uma temperatura alta. O aumento da tensão crítica para a formação da martensita acontece até uma temperatura limite, chamada de M_d , em outras palavras, M_d é a temperatura máxima em que a martensita pode ser induzida por tensão. A partir dessa temperatura, a magnitude da tensão crítica, para a formação da martensita, se torna maior que a magnitude da tensão crítica para promover o escorregamento da austenita.

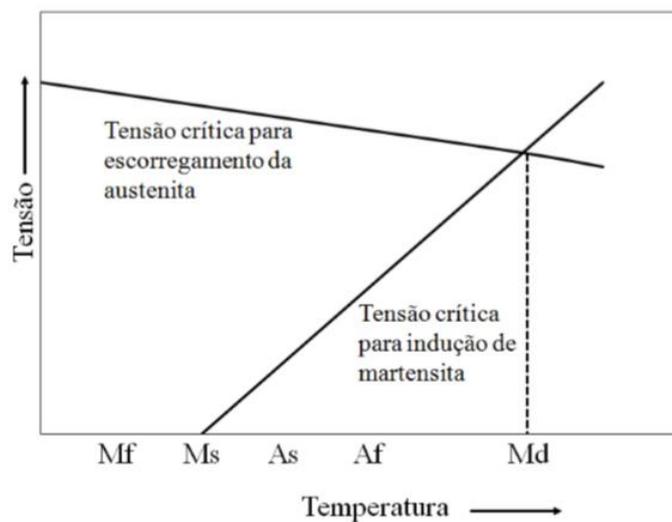
Figura 7 - Representação esquemática da TM induzida por tensão.



Fonte: WAYMAN; DUERIG, 1990.

Por conseguinte, acima de M_d não há formação de MIT e sim deformação plástica da austenita. Tal fato, fica claro se analisarmos o gráfico da Figura 8 que exhibe este comportamento em função do aumento da temperatura. (WAYMAN; DUERIG, 1990; OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Figura 8 - Curvas esquemáticas ilustrando as relações lineares entre tensão crítica para indução de martensita versus temperatura; e tensão crítica para escorregamento da austenita versus temperatura de uma liga NiTi.



Fonte: DIAS, 2005.

A microestrutura da MIT é diferente da microestrutura da martensita termoelástica. A MIT consiste de apenas uma única variante orientada preferencialmente na direção da tensão aplicada, já a martensita termoelástica consiste de um composto aleatório formado por várias variantes. Como somente uma variante martensítica é formada na MIT, existe uma mudança de

forma que é completamente recuperada após a remoção da tensão aplicada. No entanto, na martensita térmica ocorre uma auto-acomodação das várias variantes de martensita que foram formadas pelo resfriamento, não ocasionando assim a mudança da forma original (DIAS, 2005).

1.5 Processo de Fabricação de ligas NiTi

O uso das ligas NiTi nas aplicações tecnológicas vem crescendo substancialmente, principalmente em dispositivos médicos, odontológicos e mecânicos. Deste modo é importante compreender os processos de fabricação das ligas Nitinol (RUSSEL; PELTON, 2001). O processo de fabricação das ligas NiTi é um processo bastante complexo e consiste das seguintes etapas: a) Fusão / lingotamento; b) Forjamento e laminação a quente; c) Conformação a frio; d) Tratamento térmico para obter o efeito de memória de forma ou superelasticidade (SASHIHARA, 2007).

1.5.1 Fusão / Lingotamento

O processo de fundição é a primeira etapa da fabricação e requer um cuidado minucioso em relação à pureza da matéria prima e a contaminação de elementos indesejáveis na liga. A fusão da liga deve garantir a mistura completa do material, a homogeneidade e uniformidade nas propriedades finais do lingote (RUSSEL; PELTON, 2001). Em geral a atmosfera de fusão é inerte ou em vácuo para garantir a baixa reatividade do titânio contido na liga Nitinol (WIGGERS, 2007). Para minimizar a contaminação por carbono e oxigênio, aconselha-se a fundição em cadinhos de CaO ou de alumina e magnésio (RAMAIAH; SAIKRISHNA; BHAUMIK, 2005). As técnicas utilizadas para a fabricação do Nitinol são: VIM (*Vacuum Induction Melting*), VAR (*Vacuum Arc Remelting*) e EBM (*Electron Beam Melting*) (WIGGERS, 2007).

1.5.2 Conformação de fios

Os fios de ligas Nitinol, são obtidos por processos termomecânicos tais como forjamento e laminação a quente e a frio. Nos processos de forjamento e laminação a quente, os lingotes são deformados aproveitando a alta ductilidade da liga em altas temperaturas, permitindo o refinamento da microestrutura e a diminuição da área de seção transversal dos lingotes.

Contudo, o material carece das propriedades de memória de forma e superelasticidade (RAMAIAH; SAIKRISHNA; BHAUMIK, 2005; WIGGERS, 2007).

A liga Nitinol é geralmente trabalhada em temperaturas próximas a 800 °C (SUZUKI, 1998). No estado final da laminação a quente, há uma mudança microestrutural, representada pelo surgimento de precipitados de Ti_3Ni_4 que influenciam diretamente as temperaturas de transformação de fases e o comportamento mecânico dos fios (FRICK et al., 2005). No estágio final as ligas NiTi são laminadas ou extrudadas a frio para reduzir a secção transversal e obter o produto final.

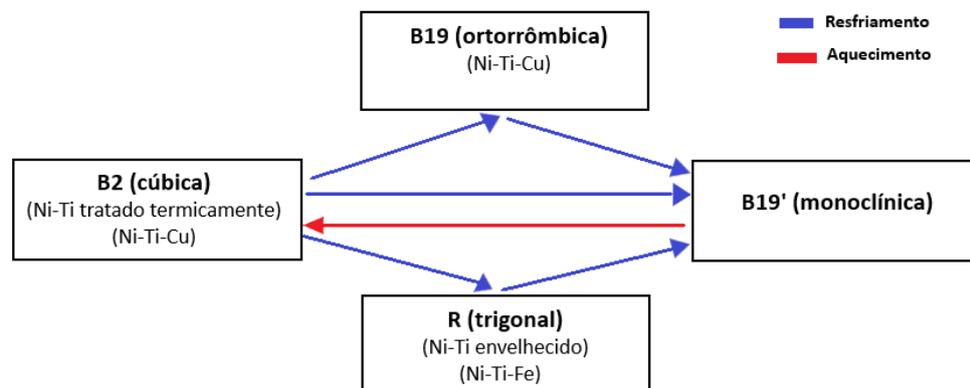
1.5.3 Tratamento térmico ou tratamento de memória de forma

O processamento de fios da liga Nitinol, requer etapas sucessivas de conformação mecânica, que implicam em grandes deformações no material, conduzindo a endurecimento considerável e perda de grande parte das suas propriedades intrínsecas, como sua capacidade de recuperar deformações (RUSSEL; PELTON, 2001). O tratamento térmico refere-se ao conjunto de operações realizadas no estado sólido e, compreende aquecimento, permanência em determinadas temperaturas e subsequente resfriamento, realizados com a finalidade de conferir ao material determinadas características, ou propriedades (ASM HANDBOOK, 2016). O tratamento térmico em uma liga Nitinol compreende duas etapas: 1ª etapa recozimento de solubilização onde o material é imposto a elevadas temperaturas a um tempo relativamente curto. 2ª etapa envelhecimento, o material é exposto a temperaturas médias ou baixas por longo tempo de aplicação. O tratamento térmico das ligas NiTi requer experiência e conhecimento para determinar o número de ciclos necessários e os perfis ideais de aquecimento / resfriamento que atingirão a forma desejada sem perder as propriedades mecânicas especiais.

O processo de recozimento proporciona à liga os fenômenos de memória de forma e superelasticidade. Segundo Otsuka e Wayman (1998), a superelasticidade e o efeito de memória de forma podem ser obtidos através da utilização de ligas ricas em Ni submetidas a tratamento térmico entre as temperaturas de 600 a 900 °C, seguidos por um processo de envelhecimento a baixa temperatura em torno de 400 °C (WU, 2001). Em uma condição de resfriamento lento a partir de altas temperaturas provenientes do tratamento térmico, as ligas NiTi ($TiNi$) com mais de 50,5 % de Ni, em porcentagem atômica, se decompõem formando $TiNi_3$ em coexistência com a matriz. A formação de $TiNi_3$ é a fase de equilíbrio, que é comumente precedida pela formação de fases metaestáveis Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 .

As fases *R* e *B19'* se nucleiam próximo aos precipitados de Ti_3Ni_4 e em seguida crescem na matriz de modos diferentes. A martensita *R* (trigonal) cresce na matriz sem interrupções aparentes, enquanto que a martensita *B19'* (monoclínica) se nucleia em explosões abruptas e cresce repentinamente, carecendo de um superresfriamento adicional antes de consumir por completo a matriz. A formação das fases depende diretamente do tempo e da temperatura de envelhecimento. No início do tratamento térmico de envelhecimento a concentração de Ni da matriz altera-se somente em regiões próximas às partículas e a maior parte da matriz não sofre nenhum tipo de alteração. Após tempos intermediários de envelhecimento, a concentração de Ni varia consideravelmente em relação à localização entre as partículas e após longos tempos, todo o excesso de Ni é consumido pela matriz e a estrutura de duas fases alcança equilíbrio termodinâmico. Para uma dada liga NiTi existem três caminhos possíveis de transformação martensítica que dependem da composição da liga e do tratamento termomecânico utilizado, como é esquematizado do diagrama da Figura 9.

Figura 9 – Caminhos de transformações de fases para as ligas à base de Ni-Ti.



Fonte: Adaptado de OTSUKA; REN, 2005.

As ligas se transformam a partir da fase matriz austenita *B2* para a fase martensita *B19'* mediante resfriamento (SABURI, 1998). A transformação no aquecimento, de martensita para austenita, e o ciclo reverso austenita para martensita não ocorrem à mesma temperatura, dando origem à histerese térmica.

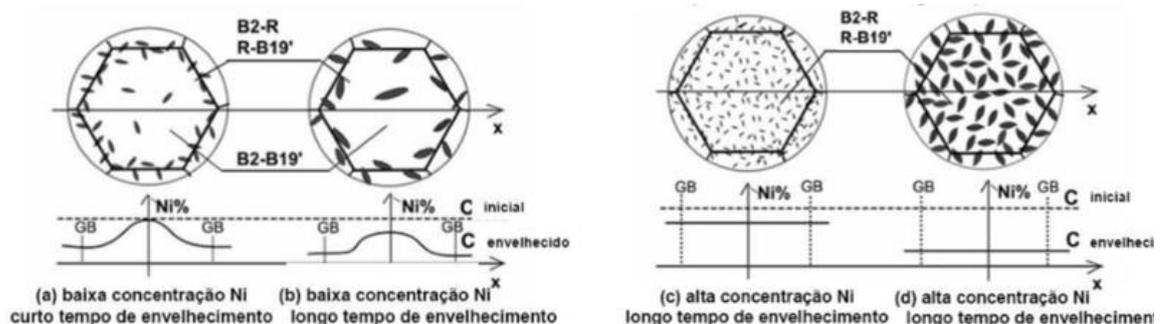
Por outro lado, durante o aquecimento há apenas um caminho possível ($B19' \rightarrow B2$), não sendo observadas fases intermediárias (COELHO; GOMES; MELO, 2016). Em geral, nas ligas binárias NiTi com o auxílio de resfriamento, a transformação ocorre em uma única etapa

($B2 \rightarrow B19'$). A transformação em duas etapas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) ocorre em ligas NiTi binárias ricas em níquel e envelhecidas em uma temperatura relativamente baixa, em ligas quase equiatômicas, que receberam tratamento termomecânico apropriado, assim como em ligas ternárias (Ni-Ti-Fe) após resfriamento. No envelhecimento de ligas NiTi, ricas em Ni, há a precipitação de partículas de Ti_3Ni_4 na matriz $B2$. Em diversos casos, tal arranjo, conduz a transformação em dois estágios. Na primeira etapa ocorre a transformação de fases $B2$ para R e posterior transformação para a fase $B19'$. Todavia, a inexistência de precipitados de Ti_3Ni_4 na matriz $B2$, inibe a transformação em duas etapas, impulsionando a liga à uma transformação direta de $B2$ para $B19'$ (OTSUKA; REN, 2005).

A segunda transformação em duas etapas ($B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$) ocorrem quando o Ni é substituído por Cu em uma liga binária NiTi, e as transformações ocorrem por resfriamento contínuo. Na primeira etapa ocorre a transformação de fases $B2$ para $B19$ (ortorrômbica) e na segunda etapa a transformação de $B19$ em $B19'$. No entanto, dependendo da composição da liga e do tratamento térmico, a liga NiTiCu pode exibir uma transformação martensítica de forma direta ($B2 \rightarrow B19'$). Vale salientar que diversos autores, designam a fase intermediária $B19$ como uma fase pré-martensítica, assim como a fase R , entretanto, alguns estudos mostram que a fase R e a fase $B19$ são equivalentes (OTSUKA; REN, 2005).

Um aumento no teor de Ti nas ligas NiTi, ou pela substituição parcial do Ti, e mediante tratamentos térmicos adequados é possível introduzir precipitados finos de Ti_3Ni_4 na matriz $B2$, permitindo que as transformações $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ ocorram (FAN et al., 2004). A Figura 10 apresenta esquematicamente a inserção dos precipitados na matriz $B2$ por longos / curtos tempos de envelhecimento e alta / baixa concentração de níquel.

Figura 10 – Modelo unificado para expressar a evolução da microestrutura $B2$ por diferentes tempos de envelhecimento e concentração de níquel.



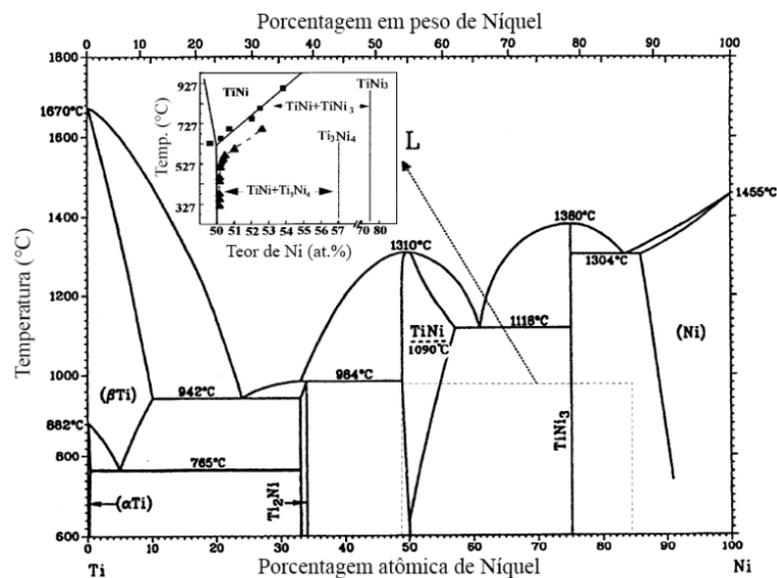
Fonte: FAN et al., 2004.

1.6 O Sistema NiTi

1.6.1 Diagrama de Fases de Equilíbrio do Sistema NiTi

Esta dissertação estuda as ligas binárias NiTi quase equiatômica também como a influência da adição do cobre, portanto, é importante entender o diagrama de fases em equilíbrio (DFE) do sistema Ni-Ti. O DFE apresenta em princípio todas as fases formadas e as possíveis transformações que podem ocorrer em condições de equilíbrio termodinâmico, isto é, em taxas de transformação muito baixas. É também de essencial importância no controle da microestrutura da liga, pelo qual as propriedades físicas e mecânicas da mesma são capazes de ser melhoradas (OTSUKA; REN, 1999, SABURI, 1998). O diagrama de fases Ni-Ti foi alvo de grande contradição por mais de trinta anos até ser determinado um consenso a seu respeito (OTSUKA; REN, 2005; KOSKIMAKI; MARCINKOWSKIK; SASTRI, 1969). Atualmente, o diagrama de fases do sistema Ni-Ti mais exato é o publicado por Massalski et al. (1990) com a presença da reação eutetóide a 630 ± 10 °C, esquematizado através da Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Ti.



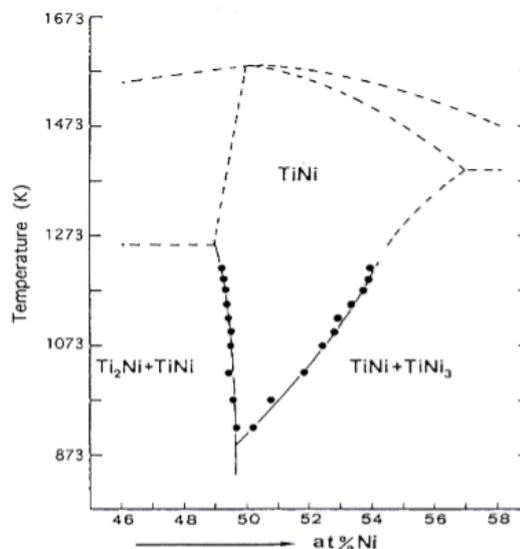
Fonte: MASSALSKI et al., 1990 apud OTSUKA; REN, 2005.

No diagrama de fases Ni-Ti, próximo da composição equiatômica, nota-se a existência de uma faixa triangular intitulada “*TiNi*”, sendo nesta pequena faixa onde a liga NiTi apresenta o melhor potencial de suas propriedades mecânicas / EMF, sendo limitada pelas fases Ti_2Ni e

$TiNi_3$. Esta fase exibe uma estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), para temperaturas acima de 1090 °C e para temperaturas abaixo de 1090 °C apresenta estrutura cúbica ordenada (B2) (CRONEMBERGER, 2018). No ponto eutético, a 1391K (~1118 °C), o domínio da fase B2 se estende da composição de 49,5 a 57 % at. de Ni. Observa-se que a extremidade pobre em Ni apresenta uma linha reta, praticamente perpendicular ao eixo de concentração atômica do diagrama de fases. Em contrapartida, a extremidade rica em Ni do campo proveniente da fase B2 apresenta uma inclinação positiva, refletindo em uma diminuição na solubilidade do Ni na fase B2, a medida em que decresce a temperatura (FRENZEL et al., 2010). Para Fuentes, Gümpel e Strittmatter (2002), a faixa de concentração de maior interesse técnico é entre 49 – 52 % at. de Ni.

A Figura 12 apresenta o diagrama de fases Ni-Ti, onde se observa em detalhe o campo de formação da fase NiTi equiatômica. Do lado rico em Ti a posição de homogeneidade da fase TiNi praticamente não depende da temperatura e coincide com a composição equiatômica (POOPLE; HUME-ROTHERY, 1954; OTSUKA; WAYMAN, 1998) e, a uma temperatura elevada sofre a decomposição formando o composto Ti_2Ni (MARGOLIN et al., 1953; PURDY; PARR, 1961; WASILEWSKI, 1971). Ademais, o composto Ti_2Ni se estabiliza com oxigênio e nitrogênio como elementos de impurezas e podem ser observados mesmo nas ligas enriquecidas em Ni (WASILEWSKI, 1971).

Figura 12 – Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômica.



Fonte: OTSUKA; WAYMAN, 1998.

De acordo com Otsuka e Wayman, (1998), as ligas Ni-Ti, que apresentam percentuais atômicos superiores a 50,5 % Ni, são consideradas ligas ricas em Ni e as que possuem percentuais atômicos inferiores a 50,5 % Ni, são consideradas pobres em Ni. Nesta conjuntura, a região de homogeneidade da fase TiNi se desloca a região rica em Níquel e se estende em 1000 °C a aproximadamente 8 % at. diminuindo fortemente a temperaturas inferiores, como por exemplo a 800 °C é de apenas 3 % at. (POOPLE; HUME-ROTHERY, 1954).

Por outro lado, para as ligas com composições próximas à equiatômica, um incremento no percentual de Ni possibilita um endurecimento por precipitação da fase estável $TiNi_3$. Entretanto, um pequeno enriquecimento de Ti não permite a formação de precipitados uma vez que a linha Solvus é praticamente vertical. No entanto, outras fases como a Ti_3Ni_4 aparecem em curtos tempos e baixas temperaturas de envelhecimento. A fase Ti_3Ni_4 , precipita em finas plaquetas, sendo muito importante para melhorar as características do efeito de memória de forma e a superelasticidade da liga (SABURI, 1998).

1.6.2 Fases Metaestáveis do Sistema Ti-Ni

À medida que as transformações de fases são induzidas por variações na temperatura, as condições de equilíbrio são mantidas somente se as taxas de aquecimento ou o arrefecimento são excessivamente lentas, sendo inviável a nível metalúrgico. Para resfriamentos fora de equilíbrio as transformações de fase são realocadas para temperaturas inferiores daquelas indicadas no diagrama de fases. Ademais, no aquecimento, as transformações de fases ocorrem em temperaturas mais elevadas daquelas do diagrama de fases, devido a inércia térmica. Assim sendo, para as ligas tecnologicamente relevantes, a fase estimada é a termodinamicamente metaestável.

Segundo Callister (2012), a transformação martensítica é uma transformação de fases no estado sólido, adifusional para uma fase metaestável, decorrente de um deslocamento coordenado e / ou cooperativo entre os átomos da fase matriz / mãe, para a fase produto, com modificação da estrutura cristalina. A privação de difusão na fase matriz ou na fase produto para que a reação prossiga se deve ao fato de não existir mudança composicional quando o reticulado da matriz se transforma na fase produto (REED-HILL, 1982). De acordo com Darjan (2007), a transformação martensítica acontece quando a taxa de resfriamento é extremamente rápida, o bastante para coibir a difusão atômica. À medida que a interface se movimenta, os átomos provenientes da fase matriz se realinham no reticulado da fase martensítica.

A Tabela 2 representa as principais fases correspondentes ao diagrama Ti-Ni com suas respectivas composições atômicas, símbolo de Pearson e grupo espacial. Observa-se que a fase $TiNi'$ (fase martensítica) com composição correspondente a Ti-(54-58) % de Ni (composição entre, 54 e 58 % em peso de Ni) é classificada como uma fase metaestável com grupo espacial correspondente a $P2_1/m$ e cuja estrutura trata-se de uma monoclinica $B19'$. Por outro lado, a fase $TiNi$ (fase austenítica) com composição equivalente a Ti-(54,6-62) % de Ni (composição entre, 54,6 e 62 % em peso de Ni) contém um grupo espacial correspondente a $Pm\bar{3}m$, cuja a estrutura é uma CCC ordenada $B2$ (ASM HANDBOOK, 1992).

Tabela 2 - Composição, símbolo de Pearson e grupo espacial das fases do diagrama de fase Ti-Ni, por J. L. Murray, 1991.

Fase	Composição, % de Ni (em peso)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial
$\beta(Ti)$	0 - 12	$c/2$	$lm\bar{3}m$
$\alpha(Ti)$	0 - 0.3	$hP2$	$P6_3/mmc$
$\omega(a)$	~ 10	$hP3$	$P6/mmm$ ou $P\bar{3}m1$
Ti_2Ni	38	$cF96$	$Fd\bar{3}m$
$TiNi'(a)$	~ 54 - 58	$mP4$	$P2_1/m$
$TiNi$	54.6 - 62	$cP2$	$Pm\bar{3}m$
$TiNi_3$	79	$hP16$	$P6_3/mmc$
(Ni)	88.4 - 100	$cF4$	$Fm\bar{3}m$

a: Metaestável

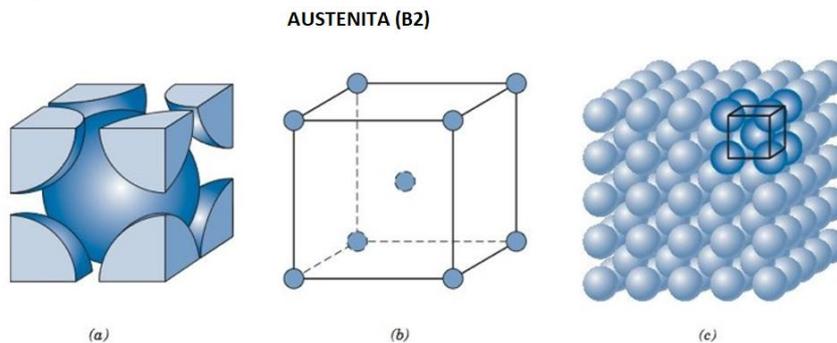
Fonte: ASM HANDBOOK, 1992.

Alguns estudos mostram uma reação de precipitação da fase Ti_3Ni_4 , a partir da solução sólida Ti-Ni supersaturada. A fase Ti_3Ni_4 é classificada como uma fase metaestável, em comparação com o precipitado em equilíbrio $TiNi_3$, o qual é altamente estável em temperaturas inferiores a 600 °C. Sob condição normal de envelhecimento, observa-se exclusivamente a fase Ti_3Ni_4 (OTSUKA; REN, 2005).

1.6.3 Estrutura cristalina da fase austenita **B2**

A fase austenítica (*B2*) na liga equiatômica Ni-Ti apresenta uma estrutura cristalina do tipo Cúbica de Corpo Centrado (CCC) a temperatura ambiente (25 °C) em circunstâncias de resfriamento em equilíbrio, como ilustrado na Figura 13. A fase originada é nomeada de fase β e somente é estável em altas temperaturas. Em virtude da fase austenita *B2* possuir exclusivamente uma única variante (plano de hábito), a mesma apresenta um único parâmetro de rede para a estrutura CCC. Para uma liga Ni – 49,75 % de Ti o parâmetro de rede é $a = 3,015 \text{ \AA}$ (MCNEESE, 2000).

Figura 13 – Representação da estrutura cristalina CCC (**B2**).

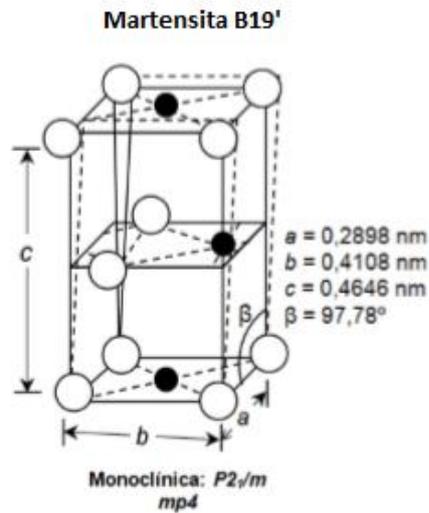


Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2012.

1.6.4 Estrutura cristalina da fase martensita **B19'**

Segundo Otsuka e Wayman (1998), a fase martensítica *B19'* apresenta estrutura monoclinica ordenada, de simetria inferior da austenita e faz parte do grupo espacial $P2_1/m$. Os parâmetros de rede da estrutura monoclinica *B19'* (a, b, c e β) são dependentes da composição química da liga. Para a liga Ti – 49,2 % at. de Ni, são: $a = 0,2898 \text{ nm}$, $b = 0,4108 \text{ nm}$, $c = 0,4646 \text{ nm}$ e $\beta = 97,78^\circ$. A célula unitária monoclinica da fase *B19'* mostrada na Figura 14 é alongada em torno de 10 % em relação à fase matriz (*B2*) ao longo da orientação $[223]_{B2}$, e este alongamento define a mudança máxima de forma recuperável nessa direção. A fase martensítica originada é nomeada de fase α e apenas é estável em baixas temperaturas e / ou quando aplica-se uma tensão e sua estrutura pode apresentar até vinte e quatro variantes (plano de hábito) (OTSUKA; REN, 1999).

Figura 14 – Representação da estrutura monoclinica (**B19'**).

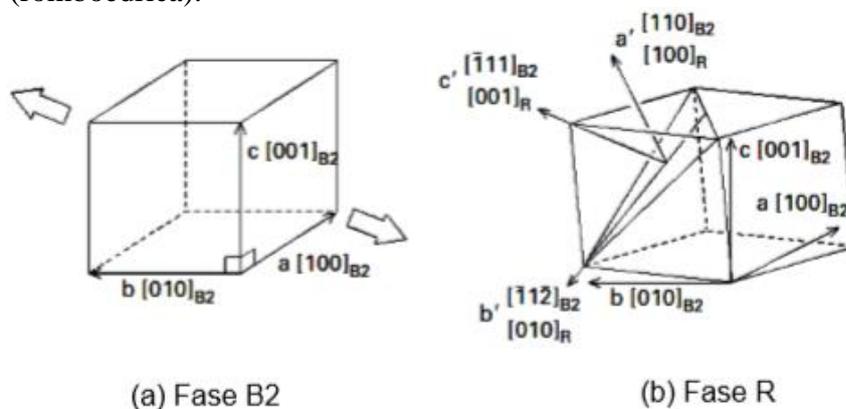


Fonte: Adaptado de HUANG; ACKLAND; RABE, 2003; OTSUKA; REN, 2005; SABURI, 1998.

1.6.5 Estrutura cristalina da fase R

A fase martensítica *R*, considerada intermediária entre as fases *B2* e *B19'*, apresenta estrutura cristalina romboédrica. Origina-se por nucleação heterogênea via resfriamento ou aplicação de tensão. A estrutura corresponde à distorção da rede cúbica *B2*, em uma das diagonais principais onde a rede *R* é alongada em 0,94% na direção $[111]$ da fase *B2*, como ilustra a Figura 15. A distorção da rede se intensifica à medida que a temperatura diminui, dando origem à formação da martensítica (*B19'*) à temperatura M_s (OTSUKA; REN, 1999).

Figura 15 – Representação esquemática da mudança de rede de **B2** (CCC) para fase **R** (romboédrica).



Legenda: Os eixos a' , b' e c' representam os eixos principais dessa deformação da rede.

Fonte: MIYAZAKI, 2009.

Os parâmetros de rede da fase R (a_R e c_R) são $a_R = 0,738 \text{ nm}$ e $c_R = 0,532 \text{ nm}$ (FUKUDA et al., 1992; SABURI, 1998). Hara et al. (1997), em seu trabalho, expressa que a estrutura cristalina trigonal da fase R pertence ao grupo espacial $P3_1m$. Contudo, recentemente, foi reportado que a estrutura cristalina da fase R pertence ao grupo espacial $P3$ (SABURI, 1998; MIYAZAKI, 2009).

1.7 Comportamento Termomecânico das Ligas NiTi

Os comportamentos provenientes da deformação dos materiais que exibem TM termoelásticas são intensamente dependentes da relação entre a temperatura de deformação do material (T_d) e as temperaturas de transformação. Fundamentalmente, quatro regimes de temperatura são destacados (MIYAZAKI; OTSUKA; SUZUKI, 1981; MELTON; MERCIER, 1979):

1° Regime ($T_d < M_f$). Neste evento apresenta-se uma estrutura martensítica maclada, composta de diversas variantes com orientações distintas. A deformação da liga embaça-se no movimento dos contornos entre as placas e maclas de martensita (demaclação), ocasionando na reorientação da martensita, com o desenvolvimento de uma variante martensítica melhor orientada em relação à tensão aplicada, às custas de uma variante martensítica vizinha, orientada inadequadamente.

2° Regime ($M_s < T_d < A_s$). Neste caso têm-se no carregamento a formação de MIT, que, por ser estável neste espaço de temperaturas, permanece até após a remoção da carga aplicada.

3° Regime ($A_f < T_d < M_d$). Material encontra-se no estado austenítico. A deformação acontece a partir da formação de MIT, que, com a retirada da carga, torna-se instável e retorna à fase austenítica.

4° Regime ($T_d > M_d$). Neste intervalo de temperaturas ocorre a deformação plástica da austenita antes que ocorra a formação de MIT. A tensão crítica para formação de martensita torna-se superior que a tensão necessária para germinar a deformação plástica através do movimento de deslocações.

Contudo, caso o evento de deformação aconteça em um intervalo de temperatura de $M_f < T_d < M_s$, o comportamento do material será uma mesclagem do 1° e 2° regimes.

1.8 Ligas Ternárias à Base de NiTi

Como foi apresentado, as ligas NiTi com EMF geralmente, consistem em ligas binárias com concentrações de Ni e Ti próximas à composição equiatômica. Contudo, as propriedades de memória de forma das ligas NiTi podem ser modificadas pela adição de elementos secundários quimicamente similares ao Ni ou ao Ti. As modificações ocasionadas pela adição desses elementos implicam na melhora das propriedades mecânicas, modificação nas temperaturas de transformação de fase, alterações significativas na tensão de escoamento e aumento na radiopacidade da liga. Uma desvantagem da utilização das ligas binárias NiTi para aplicações biomédicas é a baixa radiopacidade da liga, o que dificulta a visualização do dispositivo médico através das imagens de raios-X (ES-SOUNI; ES-SOUNI; FISCHER-BRANDIES, 2001; KASSAB, 2013).

Neste contexto, a adição de pequenos teores de um terceiro elemento modifica diversas propriedades da liga binária. Por exemplo, a substituição do Ti por vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn) e alumínio (Al) reduz consideravelmente a temperatura de transformação de fases. A substituição do Ni por cobalto (Co) ou ferro (Fe) também diminui a temperatura de transformação martensítica, deste modo, o EMF acontece bem abaixo da temperatura ambiente. Por outro lado, a adição de 1 – 2 % at. de Co conduz a uma excelente ductilidade e conformabilidade, já o Fe proporciona uma boa estabilidade térmica ao tratamento térmico de envelhecimento. Comumente, mantém-se a proporção de titânio na liga e substitui-se uma porcentagem de níquel por ferro, Ti(Ni+Fe), pois a adição de níquel reduz significativamente a ductilidade da liga. Ademais o Fe, na liga NiTi, conduz à transformação de fases em duas etapas ($B2 - R - B19'$) (OTSUKA; WAYMAN, 1998; DUERIG; PELTON; TREPANIER, 2012).

A adição de paládio (Pd) entre 2,5 e 20 % at. confere às ligas de NiTi um aumento na radiopacidade sem alterar as propriedades superelásticas da liga, entretanto, reduz consideravelmente a histerese da curva tensão - deformação, além de reduzir a tensão no platô de superelasticidade. Estas características permitem que o sistema transportador do *stent* possa ser confeccionado com paredes mais finas, elevando a flexibilidade do dispositivo. Além disso, a adição de Pd proporciona um aumento nas temperaturas de transformação de fases, abrindo a possibilidade de aplicações em áreas específicas de engenharia, como por exemplo, na engenharia aeronáutica (OTSUKA; REN, 2005).

Adição de Nb às ligas NiTi conduz ao EMF bidirecional, ou seja, apresentam recuperação de forma tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Ademais, proporciona um aumento expressivo da histerese térmica, (superior a 140 °C). Como material estrutural, a liga

deve manter-se no estado austenítico, pois o limite de elasticidade da martensita é inferior ao da austenita. Ademais, o Nb confere as ligas elevada estabilidade térmica e uma excelente resistência à corrosão localizada, aumentando a capacidade protetora do filme passivo formado na superfície das ligas. Comercialmente a liga ternária contendo um teor de 9 % at. de Nb é a mais utilizada (UCHIDA et al., 2007; KUSAGAWA; NAKAMURA; ASADA, 2001; PIAO; MIYAZAKI; OTSUKA, 1992).

Por outro lado, alguns estudos reportam que a adição de cobre (Cu) na liga NiTi diminui a histerese térmica das transformações de fases e reduz a tensão de escoamento da fase martensita e potencialmente melhora a biocompatibilidade. Além disso, impurezas como oxigênio (O) e o carbono (C) modificam as temperaturas de transformação de fase e degradam as propriedades mecânicas da liga, sendo necessária sua minimização quanto possível (SILVA, 2009; VILLARINHO et al., 2010). Devido a que neste trabalho é estudado o efeito do cobre na microestrutura das ligas NiTi, as ligas NiTiCu serão analisadas em maior detalhe no seguinte item.

1.9 Ligas NiTiCu

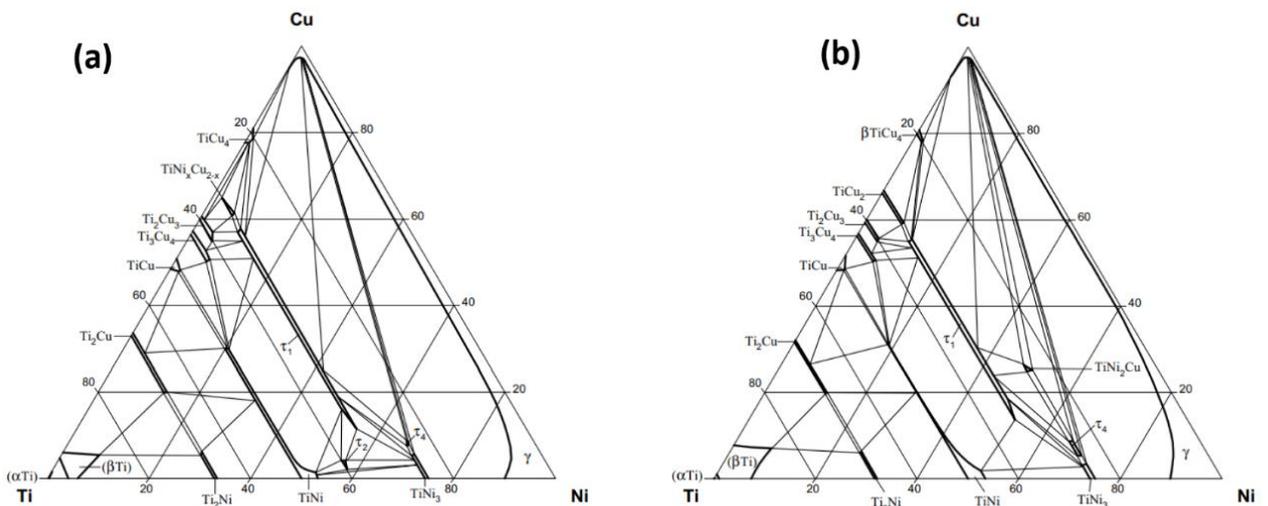
As propriedades mecânicas, químicas e de memória de forma das ligas NiTi podem ser facilmente modificadas adicionando elementos ternários que são quimicamente semelhantes ao Ni ou ao Ti, o que fica manifesto pela adição de pequenas adições (1 – 3 % at.) de elementos como Co, Fe ou Cr que demonstram diminuir a temperatura de transformação martensítica, de modo que o efeito de memória de forma da liga ocorra muito abaixo da temperatura ambiente. Por outro lado, é reportado que a substituição de Ni por até 30% at. de Cu, estabiliza a austenita até temperaturas próximas à do ambiente permitindo a observação do EMF próximo à temperatura ambiente (MOBERLY; MELTON, 1990; OTSUKA; REN, 2005).

A Figura 16 apresenta os diagramas de fases de equilíbrio da liga NiTiCu às temperaturas de 1073 K (800 °C) e 1143 K (870 °C), proposto por Van Loo, Bastin e Leenen em 1978. Importante ressaltar que estes diagramas são os mais aceitos para o sistema ternário NiTiCu, e tem sido elaborado em base a grandes tempos de recozimento de diversas ligas, confirmando assim o equilíbrio termodinâmico das fases. Pode ser observado, nos diagramas, a fase $Ti_2(Ni_{1-x}Cu_x)_3 (h)$ ($x = 0,0583$), (τ_2), formada por uma reação em estado sólido abaixo da temperatura de 850 °C. Deste modo, Van Loo, Bastin e Leenen (1978) observaram a primeira diferença entre os diagramas de fases NiTiCu de 800 °C (a) e 870 °C (b). A fase (τ_2) somente

foi percebida em ligas temperadas a partir de 800 °C, no entanto, a fase (τ_2) não foi observada em ligas temperadas a partir de 870 °C, com similares composições. A fase $Ti(Ni_{1-x}Cu_x)_2$, (τ_1), presente em ambos diagramas, representada pela composição TiNiCu funde congruentemente a uma temperatura de 1190 °C, entretanto a fase $Ti_5Ni_{14}Cu$, (τ_4), apresenta-se na faixa de temperaturas de 700 à 1090 °C. A fase $TiNi_2Cu$ (tipo $TiAl_3$) encontra-se em equilíbrio termodinâmico apenas em ligas temperadas à temperatura de 870 °C, mas não em ligas temperadas a partir de temperaturas de 800 °C (CACCIAMANI; SCHUSTER, 2006; VAN LOO; BASTIN; LEENEN, 1978).

De acordo com o diagrama de Van Loo, Bastin e Leenen (1978), a fase austenita, B2, permanece como uma única fase até a composição de 30 % at. de Cu. No entanto, diversos autores constaram que o Cu dissolvesse na fase B2 (austenita) em concentrações superiores a 30 % at. de Cu. Em contrapartida, as soluções sólidas de NiTiCu superiores a 10 % at. de Cu caracteriza-se por uma baixa formabilidade limitando suas aplicações, conduzindo a que as ligas comerciais normalmente apresentem uma faixa de 5 a 10 % at. de Cu (OTSUKA; WAYMAN, 1998; GIL; PLANELL, 1999).

Figura 16 – Diagrama de fases em equilíbrio NiTiCu proposto por Van Loo, Bastin e Leenen (1978).



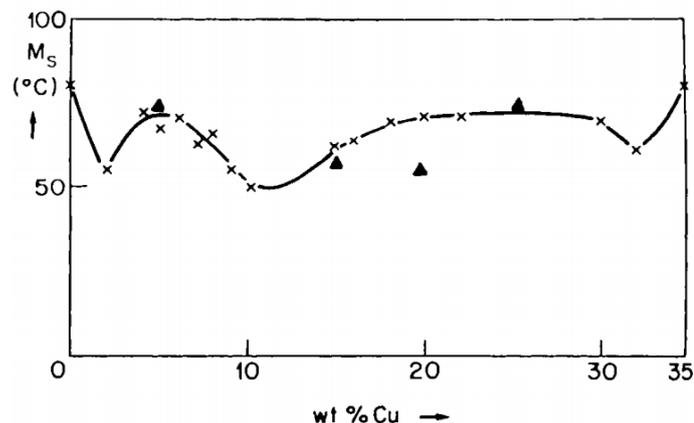
Legenda: (a) diagrama de fase NiTiCu isotérmica de 800 °C e (b) diagrama de fase NiTiCu isotérmica de 870 °C.
Fonte: CACCIAMANI; SCHUSTER, 2006.

A adição de cobre à liga de NiTi conduz à diminuição na histerese térmica e a redução da histerese mecânica no regime pseudoelástico. Outra vantagem adquirida se relaciona à estabilização da temperatura M_s em relação à variação da composição de Ni e Ti, favorecendo

o controle das propriedades da memória de forma. Além disso, a liga ternária apresenta uma reduzida resistência ao escoamento martensítico, um aumento na resistência à fadiga e diminuição da citotoxicidade, sendo tais características benéficas em inúmeras aplicações, como ortodontia e atuadores mecânicos (MOBERLY; MELTON, 1990). Importante mencionar que a citotoxicidade pode estar relacionada à liberação de íons de níquel, que a partir de um determinado estímulo podem ocasionar danos as células e tecidos humanos.

É sabido que pequenas alterações na composição produzem grandes variações nas temperaturas de transformação de fases das ligas NiTi. Por exemplo, uma variação na composição de 0,6 % at. de Ni (liga 6: $Ni_{62,4}Ti_{37,6}$ e liga 7: $Ni_{63}Ti_{37}$) resulta em uma alteração na temperatura M_s de 11,2 °C (liga 6: $M_s = 23,6$ °C e liga 7: $M_s = 12,4$ °C). No entanto, a substituição de grandes concentrações de Cu não altera significativamente as temperaturas de transformação de fase das ligas ternárias, assim, uma variação na composição de 0,6 % at. de Ni (liga 1: $Ni_{49}Ti_{45,6}Cu_{5,4}$ e liga 4: $Ni_{49,6}Ti_{45}Cu_{5,4}$) provoca uma irrisória alteração na temperatura M_s de apenas 0,8 °C (liga 1: $M_s = 18,7$ °C e liga 4: $M_s = 17,9$ °C). Apesar da temperatura M_s ser insensível à substituição de Ni por Cu, esta diminui consideravelmente à medida que o Cu substitui o Ti. Logo se, considera que a presença de Cu também torna a temperatura M_s menos sensível a variações na relação Ni-Ti (GIL et al., 2004). A Figura 17 apresenta a temperatura M_s em função do teor de Cu para uma concentração constante de Ti, nota-se que a temperatura M_s é aproximadamente a mesma em todas as ligas.

Figura 17 – Variância da temperatura M_s em relação a porcentagem de cobre.



Legenda: Os triângulos correspondem às medidas de calorimetria diferencial de varredura e os cruzamentos, em x, às medidas de resistividade.

Fonte: MELTON; MERCIER, 1979.

À medida que aumenta o teor de cobre na liga, há uma diminuição na histerese de transformação. A adição de 10 % at. de Cu à liga NiTi condiz a diminuição na histerese térmica de aproximadamente 30 K (GIL; PLANELL, 1999; OTSUKA; WAYMAN 1998). As medidas calorimétricas realizadas por Gil et al., (2004), indicam que as ligas com cobre têm uma histerese substancialmente mais estreita que a liga binária. Os valores de histerese (ΔT_0), são medidos por intermédio da diferença de temperatura entre os picos nas curvas calorimétricas após aquecimento e resfriamento. A título de exemplo, uma liga binária (liga 7: $Ni_{63}Ti_{37}$) em média apresenta um $\Delta T_0 = 11,2 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, uma liga ternária (liga 1: $Ni_{49}Ti_{45,6}Cu_{5,4}$) apresenta uma histerese térmica estreita de aproximadamente $\Delta T_0 = 4,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, ligas com maior teor de Cu, em sua composição, apresentam uma ligeira diminuição na histerese, por exemplo uma liga com 5,7 % de Cu exibe um valor de histerese térmica de apenas $3,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

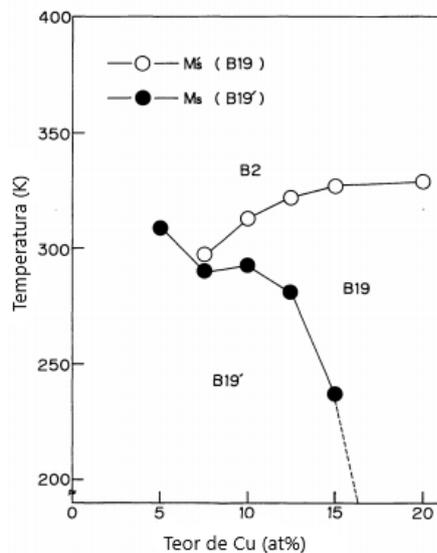
Além disso, a dureza das ligas ternárias NiTiCu é fortemente influenciada pelo teor de cobre. O aumento do teor de Cu até 10 % at. implica na diminuição acentuada na dureza, como esperado nas ligas CuNi, entretanto para teores superiores a 10 % atômico nota-se um aumento progressivo da dureza em relação a porcentagem de Cu inserido na liga (CAMPOS et al. 2015)

Uma longa vida em fadiga é essencial para diversos componentes e em inúmeras aplicações de múltiplos ciclos. Portanto, um componente com bom comportamento em fadiga deve apresentar uma temperatura M_s constante, independentemente da quantidade de ciclos a que o componente é submetido. Em segundo lugar, a quantidade de mudança de forma efetivamente recuperada (ou deformação) também deve ser independente do número de ciclos. Qualquer ausência dessas propriedades implica ao material uma vida em fadiga substancialmente reduzida. Portanto, caracteriza-se que a estabilidade da temperatura M_s confere ao componente uma maior vida em fadiga.

Pode se identificar que as transformações martensíticas na liga ternária NiTiCu estão intimamente relacionadas ao teor de cobre na liga, como evidenciado pela Figura 18. Tendo como base a liga $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$, onde (x) é a quantidade de cobre inserida na liga, pode se observar que para teores de cobre entre 5 e 7,5 % at. de Cu ($5 \leq x \leq 7,5$), a transformação martensítica ocorrem em um único estágio $B2 \rightarrow B19'$, entretanto, para teores levemente superior ao 7 % at. de Cu a transformação pode ocorrer em dois estágios ($B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$). Contudo, o último estágio da transformação ($B19 \rightarrow B19'$) ocorre repentinamente, sendo em muitos casos difícil de se observar a formação da fase $B19'$ que se encontra em pequena quantidade. No entanto, diversos autores relatam que ligas com 5 a 7,5 % at. de Cu, exibem uma transformação de fase direta $B2 \rightarrow B19'$. Por outro lado, para teores de cobre entre 7,5 e

15 % at. a liga ternária também expressa uma transformação em duas etapas. Inicialmente, durante o resfriamento, a fase austenita $B2$ se transforma em martensita $B19$ e, conforme o processo de resfriamento evolui, a martensita $B19$ se transforma em martensita $B19'$. No entanto, com o aumento do teor de cobre, superior a 16 % at., a liga exibe uma transformação direta de $B2 \rightarrow B19$, suprimindo a martensita $B19'$. Todavia, a histerese de transformação de $B2 \rightarrow B19$ em ligas Ni-Ti-Cu é muito menor do que a transformação $B2 \rightarrow B19'$ em ligas binárias. Esta pequena histerese está relacionada com a facilidade do movimento das interfaces durante a transformação (OTSUKA; REN, 2005).

Figura 18 – Efeito do teor de Cu nas temperaturas de transformação para a liga $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$.



Legenda: Onde M'_s (temperatura inicial da transformação da martensita B19) e M_s (temperatura inicial da transformação da martensita B19').

Fonte: Adaptado de OTSUKA; REN, 2005.

A martensita $B19'$, nas ligas ternárias, apresenta uma microestrutura maclada semelhante à da liga binária. Contudo, em ligas com alto teor de Cu a microestrutura é composta por martensita $B19$, e menor quantidade de maclas (MOBERLY, 1989). O alto teor de Ni nas ligas NiTi pode gerar sérios riscos na saúde, devido ao processo de lixiviação (SACHDEVA, MIYAZAKI e DUGHAISH, 2016), especialmente em pacientes com alta sensibilidade ao Ni. Portanto, diversos estudos realizam a adição de um terceiro elemento, como por exemplo, o cobre, que aumenta significativamente a entropia do material e confere uma maior estabilidade às fases em comparação com a liga Nitinol, diminuindo o processo de lixiviação de níquel.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

Foram produzidas ligas metálicas ternárias a partir de metais eletrolíticos Ni, Ti e Cu com purezas apresentadas na Tabela 3. Ademais, as ligas binárias NiTi foram obtidas na forma de fios ortodônticos termoativados modelo Flexy NiTi Thermal 35° de diâmetro 0,016” (0,4064mm) da marca Orthometric® Soluções em Ortodontia, Marília, SP, BR. De acordo com o fabricante os fios ortodônticos NiTi apresentam composição quase equiatômica de 51%at. de Ni – 49%at. de Ti. Todas as amostras dos fios foram obtidas pré-formados para o arco inferior. Para as ligas ternárias foram utilizados elementos puros de Ni, Ti e Cu. O Ti e Ni foram fornecidos em formato de barras. Já o cobre foi obtido na forma de pellets com diâmetro médio de 8 mm. Todos os materiais utilizados na fabricação das ligas ternárias foram fornecidos pela empresa Alfa Aesar.

Tabela 3 – Metais utilizados na fabricação das ligas ternárias.

Material	Pureza (massa %)
Ni	99,9
Ti	99,9
Cu	99,9

Fonte: Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific, 2020; Orthometric® Soluções em Ortodontia, 2020.

2.2 Fundição

Lingotes das ligas (NiTi)₉₀Cu₁₀ e (NiTi)₉₅Cu₅ foram produzidos por fusão em forno a arco elétrico no laboratório de materiais amorfos e nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os elementos puros foram cortados e pesados de acordo com a composição de cada liga. Os cálculos para pesagem dos elementos foram realizados de maneira a se obter as razões Ni/Ti constantes e iguais a 1,00, variando-se o teor de Cu em 5% e 10% atômico. Para base de comparação foi utilizada a liga binária NiTi proveniente dos fios ortodônticos.

As matérias primas foram submetidas inicialmente ao procedimento de decapagem com ácidos específicos para cada elemento sendo a base das soluções o ácido nítrico para retirada de óxidos e impurezas superficiais. Posteriormente foi realizado o ajuste preciso da massa de cada componente, até que se atingisse a massa desejada para a realização da fundição.

Os elementos foram então colocados na câmara do forno e fundidos utilizando-se a técnica de fundição VAR onde previamente foi fundido o *getter* de titânio puro com a finalidade de remover o oxigênio residual da câmara do forno. No início do processo realiza-se uma limpeza a vácuo na câmara de fusão, por meio de uma bomba mecânica até aproximadamente uma pressão de 10^{-2} *mbar* e posteriormente utiliza-se uma bomba turbomolecular para atingir o patamar de alto vácuo. Em seguida, a válvula da linha de vácuo é fechada, a câmara de fusão é totalmente preenchida com argônio, equaliza-se a pressão da câmara de fusão com a pressão atmosférica, evitando a contaminação do material processado (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011).

No processo de obtenção dos lingotes foi utilizado uma pressão à vácuo na câmara de fusão de aproximadamente 10^{-5} *mbar* e, em seguida a câmara foi preenchida com argônio até que a pressão interna se iguale à pressão atmosférica. Após a equalização das pressões, o arco elétrico foi aplicado aos elementos de liga até a formação do lingote metálico. Para se obter adequada homogeneidade química, os lingotes foram girados 5 vezes em relação ao eixo horizontal. Ao final do processo de fusão a liga foi mantida na câmara do forno para seu resfriamento e extração da câmara de fusão. Finalmente os lingotes obtidos foram lixados superficialmente, e na sequência cortados por eletroerosão, com massas de aproximadamente 10 gramas. A Figura 19 exibe a geometria parcial de dois lingotes após o corte realizado.

Figura 19 – Lingotes produzidos por fundição VAR e cortados por eletroerosão.



Fonte: O autor, 2020.

Na Tabela 4 são apresentadas as composições químicas em porcentagem atômica e em massa das três ligas utilizadas neste estudo.

Tabela 4 – Composição química das ligas estudadas.

Ligas	Composição % Atômica	Composição % Massa
L1	$Ni_{51}Ti_{49}$	$Ni_{55,91}Ti_{44,09}$
L2	$(NiTi)_{90}Cu_{10}$	$Ni_{48,63}Ti_{39,67}Cu_{11,70}$
L3	$(NiTi)_{95}Cu_5$	$Ni_{51,83}Ti_{42,26}Cu_{5,91}$

Fonte: O autor, 2020.

2.3 Tratamento Térmico

As ligas a base de NiTi apresentam diferentes tipos de microestrutura em função dos parâmetros de processamento. Deste modo as ligas foram submetidas a duas condições diferentes de tratamentos térmicos, tendo em conta estudos realizados por Wu (2002) e colaboradores que relatam que a SE e EMF em ligas a base de NiTi podem ser obtidas através do recozimento na faixa de temperaturas de 600 a 900 °C, seguidos por um processo de envelhecimento em temperaturas em torno de 400 °C. Portanto, as 3 ligas foram divididas em 4 grupos de tratamentos térmicos, cada grupo com os seus respectivos parâmetros de tratamento térmico (TT), além da condição inicial das amostras, isto é, como produzidas. A Tabela 5 apresenta as 4 condições de estudo, incluindo a condição como produzida.

Tabela 5 – Tratamentos térmicos utilizados.

Grupos	Ligas	Procedimento
1	L1, L2 e L3	Sem tratamento térmico
2	L1', L2' e L3'	Recozimento a 850 °C por 20 minutos e Envelhecimento a 450 °C por 120 minutos
3	L1'', L2'' e L3''	Recozimento a 850 °C por 20 minutos e Envelhecimento a 400 °C por 210 minutos
4	L1''', L2''' e L3'''	Recozimento a 850 °C por 60 minutos

Fonte: O autor, 2020.

O grupo 1, representa a condição inicial, como produzida. Nesta condição as ligas (L1, L2 e L3) não utilizaram nenhum tipo de TT. Após a etapa de corte dos lingotes obtidos, as amostras foram imediatamente preparadas metalograficamente e caracterizadas.

No grupo 2, as 3 ligas foram submetidas ao processo de TT dividido em dois estágios: 1º estágio – Processo de recozimento ou solubilização a 850 °C por 20 minutos. O 2º estágio – Processo de envelhecimento a 450 °C por 120 minutos. Após o término de cada estágio foi realizado um resfriamento do tipo têmpera em água a uma temperatura ambiente se obtendo as amostras nomeadas como L1', L2' e L3'.

Para o grupo 3, as 3 ligas foram submetidas ao processo de TT em dois estágios: 1º estágio – Processo de recozimento ou solubilização a 850 °C por 20 minutos. O 2º estágio – Processo de envelhecimento a 400 °C por 210 minutos. Assim como no grupo 2, após o término de cada estágio foi realizado um resfriamento do tipo têmpera em água a uma temperatura ambiente se obtendo as amostras nomeadas como L1'', L2'' e L3''.

Por outro lado, no grupo 4, as 3 ligas foram submetidas ao processo de TT em um único estágio. As ligas foram solubilizadas a 850 °C por 60 minutos, seguidas de têmpera em água com gelo, se obtendo as amostras nomeadas como L1''', L2''' e L3'''.

Os processos de TT foram realizados em um forno tipo mufla modelo EDG 3P-S 1800 disponível no Laboratório de Corrosão do IPRJ. No processo de recozimento, com a finalidade de obter uma maior homogeneização térmica o material foi inserido com o forno ainda desligado. Ao ligar o forno e atingir a temperatura pré estabelecida do recozimento, o material foi mantido por um tempo de 20 minutos (grupo 2 e 3) e 60 minutos (grupo 4). Na segunda etapa do TT para os respectivos grupos 2 e 3, o processo de envelhecimento, o material foi submetido a temperaturas intermediárias e longo tempo de aplicação. Vale salientar que em todas as etapas do TT, o forno foi programado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, taxa relativamente baixa que permite uma melhor cinética do que taxas mais elevadas.

2.4 Preparação Metalográfica das Amostras

A preparação metalográfica das ligas foi realizada seguindo as etapas

1. Corte – Nas ligas ternárias foi realizado por meio de eletroerosão ao passo que na liga binária o corte foi realizado por meio de alicate de corte. Ambos os processos foram utilizados por não induzir espontaneamente a MIT por efeito de deformação;

2. Embutimento – Nesta etapa, as amostras foram embutidas em resina de poliéster de cura a frio por um tempo de aproximadamente uma hora;

3. Lixamento – Neste processo, as amostras foram lixadas em lixas d'água com diferentes granulometrias de 150, 220, 320, 400, 500, 600, 1200, 1500, 2000 e 2500 mesh. A cada troca de lixa a amostra foi lavada e girada em 90° para garantir a retirada dos riscos do lixamento anterior;

4. Polimento – O polimento foi realizado em politriz utilizando pano e abrasivos de emulsão de Alumina (Al_2O_3) com granulometria de (1 μ e 0,3 μ);

5. Ataque Químico – Finalizada a etapa de polimento foi realizado imediatamente o ataque químico para a revelação das fases presentes na microestrutura. As composições das soluções utilizada nos ataques químicos foram:

a. 34 ml de H_2O , 2 ml de ácido fluorídrico (HF) e 4 ml de ácido nítrico (HNO_3), a amostra foi imersa durante um tempo de 30 segundos;

b. 50 ml de ácido nítrico (HNO_3) e 50 ml de ácido acético (CH_3COOH), a amostra foi imersa durante um tempo de 20 segundos;

Em seguida, as amostras foram lavadas em água corrente, água destilada e secadas com o auxílio do secador com ar frio. No entanto, os ataques químicos com esses reagentes não foram muito satisfatórios para a ligas em estudo. Portanto, os procedimentos de lixamento e polimento foram realizados novamente e foi realizado um novo tipo de ataque químico, com outra solução:

c. 20 ml de ácido nítrico (HNO_3), 4 ml de ácido fluorídrico (HF) e 20 ml de ácido acético (CH_3COOH), a amostra foi imersa durante um tempo de 12 segundos;

Portanto, após o terceiro ataque químico, as imagens obtidas foram capazes de auxiliar nas análises microestruturais das 3 ligas em estudo.

2.5 Caracterização Estrutural do Material

A caracterização das ligas foi dividida em duas etapas. 1ª etapa – Antes do TT, as caracterizações microestruturais das ligas foram realizadas por meio de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises químicas foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). 2ª etapa – Após os tratamentos térmicos (TT), as técnicas de caracterização da microestrutura e as análises químicas foram repetidas. Contudo, vale salientar que além dos procedimentos de caracterizações microestruturais realizados anteriormente, foi realizada a técnica de microscopia óptica (MO) exclusivamente nas 3 ligas

pertencentes ao grupo 4, com o objetivo de analisar de forma mais generalista a microestrutura das respectivas amostras.

2.6 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica é um método amplamente utilizado na caracterização dos materiais com o objetivo de obter imagens ampliadas das microestruturas, sendo baseada em vários fenômenos resultantes da interação da luz visível com a superfície das amostras adequadamente preparadas. No presente trabalho, as analisadas foram feitas utilizando o microscópio da marca Olympus CX 31 com fonte de luz Olympus TH4-10 e câmera acoplada Olympus SC30. O ensaio metalográfico foi realizado no Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – IPRJ UERJ. Previamente as amostras foram atacadas com uma solução composta da mistura ácida ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{CH}_3\text{COOH}$), como mencionada acima. Após os procedimentos metalográficos, as microestruturas das amostras com aumento de 100X, foram processadas pelo programa computadorizado analySIS getIT 5.1 e analisadas posteriormente.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é amplamente utilizado na caracterização microestrutural dos materiais. Em dependência do modo de obtenção das imagens, via elétrons secundários (SE) ou elétrons restroespalhados (BSE), é possível obter imagens de diversas características específicas da amostra. O modo SE fornece contraste topográfico enquanto que o modo BSE fornece um contraste químico das fases presentes no material. O contraste químico depende da composição da fase e está relacionada ao número atômico de cada elemento de liga.

A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 7100F, acoplado a um detector de EDS (*energy dispersive spectrometry*) da marca EDAX, modelo ApolloX, disponível no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL) do IPRJ-UERJ. Os ensaios em MEV e EDS foram realizados à temperatura ambiente, sob a tensão de 15 *KeV*. Para cada liga, foram realizadas diversas capturas de imagens com aumentos de 500 à 5000X.

2.8 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As composições químicas das amostras foram analisadas semi-quantitativamente através da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A análise por EDS apresenta como principal função a detecção rápida de elementos químicos com número atômico maior ou igual a 5 (Eliades; Brantley, 2000). No entanto, a profundidade da detecção por EDS é de aproximadamente 1 μm e o limite de detecção é de 0,1% em peso. Para cada amostra foram analisadas várias regiões escolhidas aleatoriamente, em média (10 áreas distintas), e a seguir calculada a média composicional.

2.9 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é de amplo uso na caracterização qualitativa e quantitativa dos materiais. Possibilita a identificação das fases e, em determinados casos a determinação das porcentagens volumétricas presentes. Consiste na irradiação da amostra por um feixe colimado de raios-X, com comprimento de onda, λ , que se espalham nos planos cristalográficos da rede cristalina, interferem construtivamente entre si e reforçam a amplitude numa determinada direção. A condição de difração de raios-X é dada pela equação de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Onde:

n = Número de ordem de reflexão, em geral adota-se o valor de 1 (adimensional);

d = Distância interplanar dos planos cristalográficos, representada em (m);

θ = Ângulo de difração, representado em ($^\circ$);

As amostras das ligas foram submetidas a DRX, à temperatura ambiente, em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser 2^a Geração, disponível no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Nos ensaios de DRX foi utilizada a radiação Cu-K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e cristal monocromador de grafita; passo angular de $0,01^\circ$ e tempo por passo de 1 segundo; varredura em ângulo duplo 2θ na faixa de 20 a 90° . Para a identificação das fases utilizou-se os arquivos CIF em conjunto com a ferramenta *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (Vesta), que é um programa específico de visualização 3D para modelos

estruturais. Para uma identificação mais assertiva das fases presentes na liga, diversos padrões do banco de dados *Crystallography Open Database* foram utilizados, entre eles os modelos para as fases martensítica B19' B19, e R, também como da fase austenítica B2, e das fases intermetálicas Ni₃Ti, NiTi₂ e Ni₄Ti₃, entre outras. Pela comparação entre os picos teóricos provenientes dos arquivos CIF com os picos obtidos nos experimentos, a identificação da fase foi obtida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Estrutural

É amplamente conhecido que a caracterização estrutural é fundamental no entendimento das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais, neste caso as fases austenítica e martensíticas. Neste item são apresentados os resultados da aplicação das técnicas de caracterização estrutural utilizadas, sendo estas: MEV, EDS, DRX e MO, respectivamente.

3.1.1 Grupo 1: Amostras Sem Tratamento Térmico

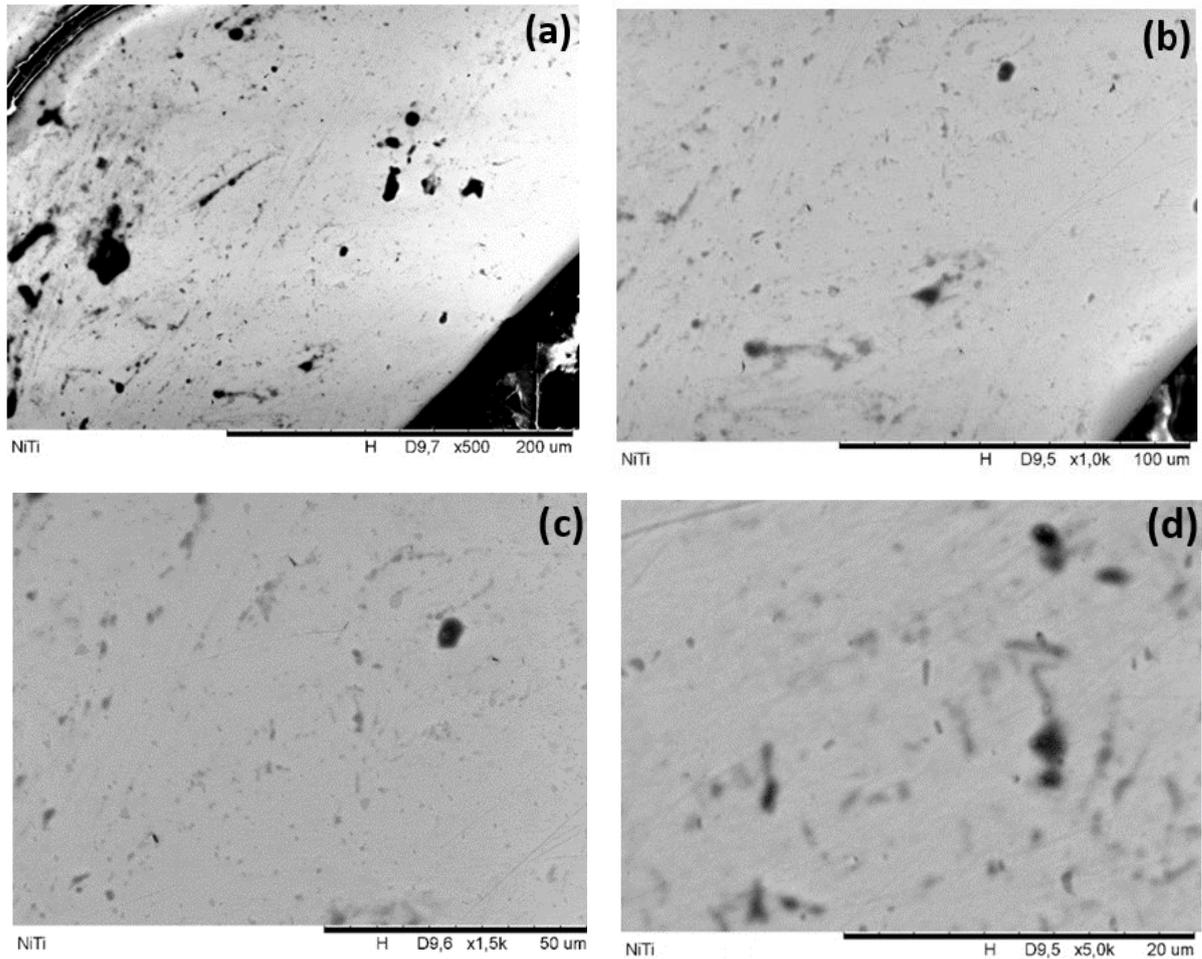
3.1.1.1 Liga NiTi (L1)

A Figura 20 apresenta diversas micrografias da liga NiTi, obtidas por MEV, no modo (BSE), de diversas regiões da amostra. Pode-se observar pela imagem em baixo aumento, Fig. 20(a), que há uma grande quantidade de porosidade além de pequenas partículas de fases secundárias na cor cinza escuro e cinza clara distribuídas ao longo da matriz, provavelmente austenita B2. Essas fases secundárias são mais evidentes nas micrografias obtidas em aumentos maiores como se observa nas Figs. 20(b-d), respectivamente.

Importante ressaltar que estas imagens correspondem as micrografias obtidas a partir de um fio de liga fornecida por Orthometric®. Para se ter um melhor entendimento da microestrutura das ligas e de forma a complementar as imagens de MEV, as composições químicas das amostras foram analisadas semi-quantitativamente através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises correspondem a identificação dos elementos químicos e sua distribuição em diferentes regiões e fases das amostras.

A análise química por EDS, realizada com o auxílio do MEV, em 10 diferentes regiões da amostra da liga binária (NiTi), mostrou uma composição química média, em porcentagem atômica, de aproximadamente 51% Ni e 49% Ti (56% de Ni – 44% de Ti em peso). De acordo com o fabricante, os fios ortodônticos termoativados modelo Flexy NiTi Thermal 35° da marca Orthometric® Soluções em Ortodontia apresentam uma composição química em porcentagem atômica de Ni₅₁Ti₄₉, em bom acordo com a composição química determinada.

Figura 20 – Micrografias da liga binária NiTi (L1), obtida por MEV no modo de BSE.

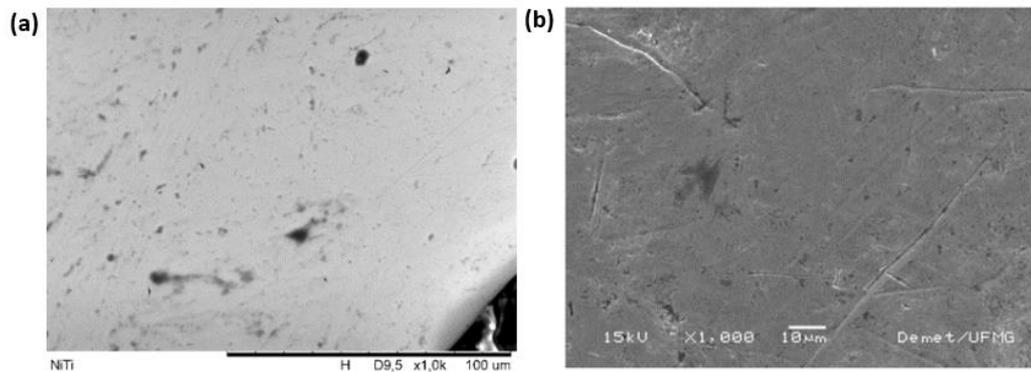


Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 21 apresenta micrografias de uma liga NiTi sem tratamento térmico (L1). A Fig. 21(a) mostra a microestrutura com aumento de 1000X, onde pode-se observar a baixa qualidade da imagem devido ao pequeno tamanho da amostra dificultando a área de contato elétrico entre a amostra e o porta-amostras, limitando a análise. Vale salientar, que diversas tentativas de análises foram realizadas sendo que em muitos dos casos o contato elétrico foi reforçado com tinta prata para aumentar a condutividade elétrica e melhorar a visibilidade da microestrutura, contudo, as análises não foram bem sucedidas. A Fig. 21 (b) apresenta a microestrutura da liga $Ni_{51}Ti_{49}$ fornecida por Souza (2006), para efeito de comparação e representação da microestrutura experimental. Da análise comparativa de ambas as micrografias, pode-se observar que ambas as amostras apresentam similaridades de diversos defeitos e fases secundárias imersos na matriz de NiTi, respectivamente.

Figura 21 – Micrografias de ligas NiTi obtidas por MEV com aumento de 1000X.

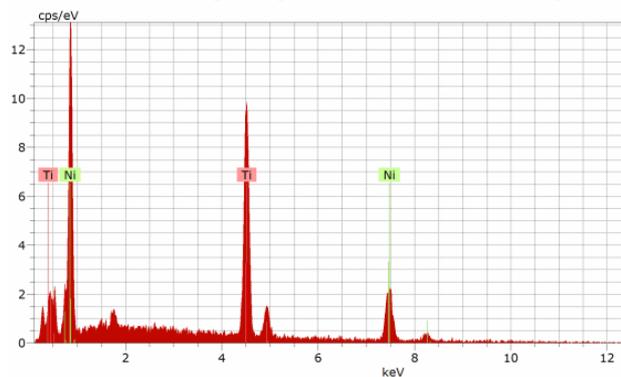


Legenda: (a) microestrutura da liga L1 e (b) microestrutura de comparação, liga Ni₅₁Ti₄₉ isenta de tratamento térmico, obtida de Souza (2006).

Fonte: O autor, 2021; Souza, 2006.

A Figura 22 apresenta o espectro de emissão característica de raios-X da liga L1, determinada a partir de superfície geral da amostra, onde se pode observar a presença dos picos espectrais correspondentes aos elementos Ni e Ti. É importante ressaltar que devido as limitações do equipamento de EDS, por não apresentar uma alta capacidade de focalização, não foi possível determinar a composição química das pequenas fases secundárias dispersas na matriz austenítica.

Figura 22 – Espectro de EDS obtido da região geral da amostra da liga L1.

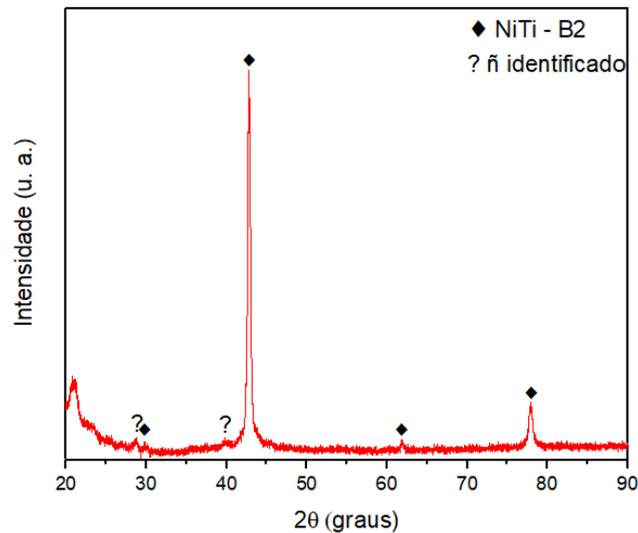


Fonte: O autor, 2021.

Para a verificação das fases presentes na liga foi utilizado DRX. A Figura 23 mostra o padrão de DRX da liga binária L1 evidenciando que a amostra é constituída pela fase matriz predominantemente austenítica e alguma fração de fase secundária devido picos de baixa intensidade não identificados, localizados nas regiões de 29 e 40°. Entretanto, o resultado ratifica o obtido por Kuhn, Tavernier e Jordan (2001), que mostram que a liga NiTi em

temperatura ambiente, apresenta a fase matriz austenítica. Portanto, pode-se dizer que os resultados obtidos no MEV+EDS encontram-se parcialmente alinhados com a DRX.

Figura 23 – Difratoograma obtido na liga L1 à temperatura ambiente.



Fonte: O autor, 2021.

3.1.1.2 Liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ (L2)

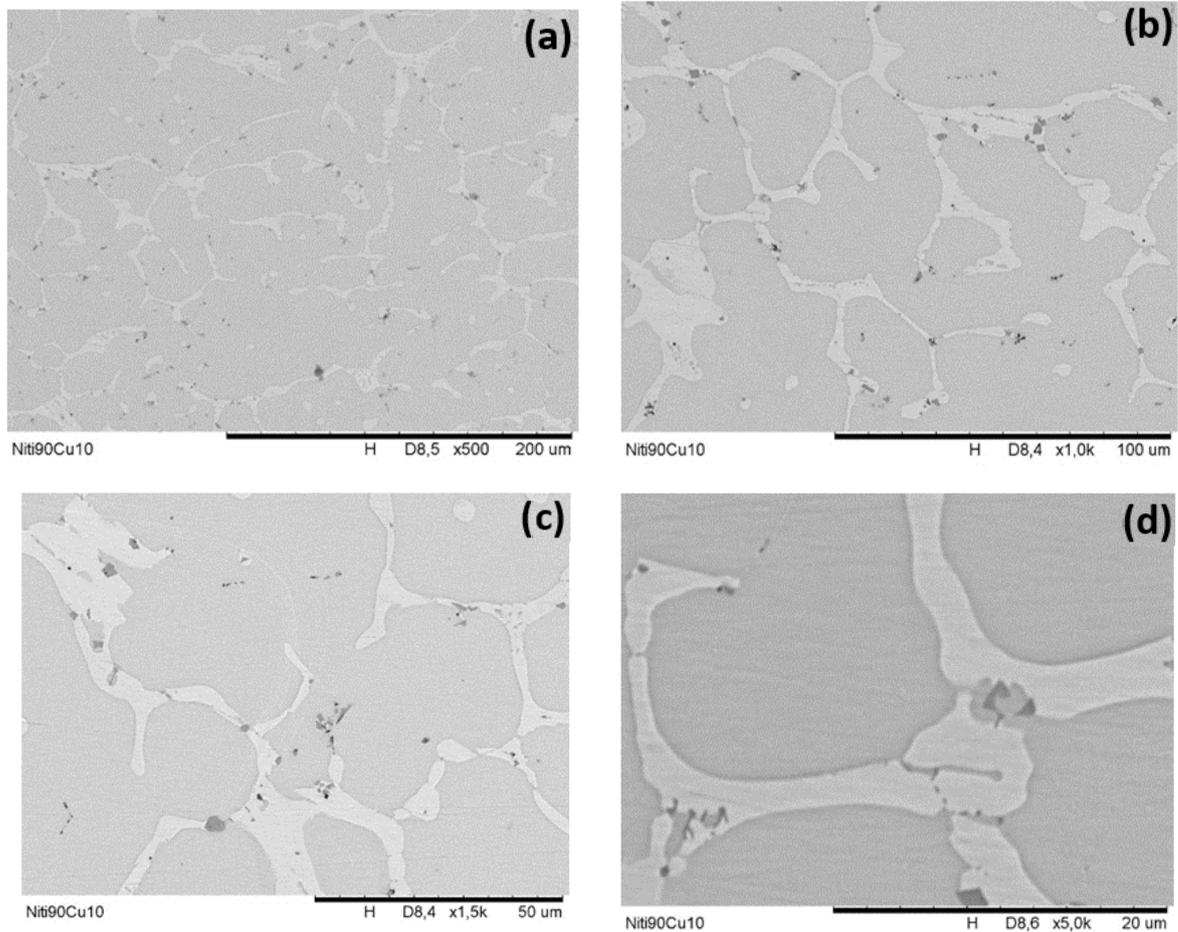
Estudos recentes mostram que as ligas binárias apresentam, em determinados ambientes agressivos, a liberação de íons de Ni em geral nocivos para a saúde humana. Portanto, pequenos teores de elementos de liga, com maior biocompatibilidade, às ligas binárias são adicionados com a finalidade de se obter maior estabilidade química das ligas. Neste trabalho é explorada a adição de cobre para substituir frações equiatômicas de Ni e Ti.

As micrografias de MEV, no modo BSE, apresentadas na Figura 24 correspondem a diversas regiões da amostra com adição de 10 % at. de cobre. Pode-se observar na imagem de menor aumento, Fig. 24(a) com aumento de 500X, que a liga como processada apresenta três diferentes fases, em função da tonalidade de cinzas da imagem. Deste modo pode se identificar a matriz e duas fases secundárias, tendo a fase majoritária uma tonalidade de cinza claro e a fase minoritária a tonalidade cinza escuro. Estas diferenças de cor das fases evidenciam sua diferença composicional e fica mais evidente nas imagens de maior aumento, Fig. 24(b-d).

Considerando o diagrama de fases do sistema Ni-Ti, pode-se inferir que a matriz corresponde a fase austenítica B2 e as fases secundárias possivelmente são fases intermetálicas à base de Ni, Ti com alguma fração de Cu. Embora as transformações de fases martensíticas não dependam diretamente da difusão, é bem sabido que a formação de precipitados nas ligas

é influenciada pela difusão atômica, conduzindo as mudanças significativas nas temperaturas de transformação de fases (NISHIDA; WAYMAN; HONMA, 1986; MIYAZAKI; OTSUKA; SUZUKI, 1981).

Figura 24 – Micrografias da liga L2, obtida por MEV no modo BSE.



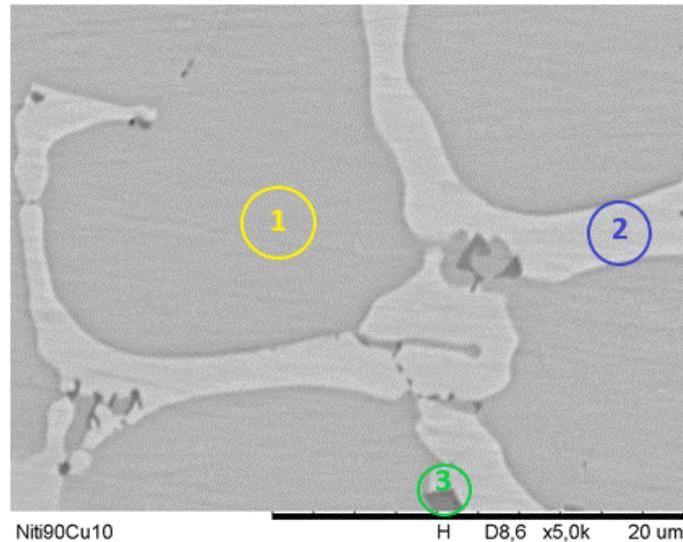
Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

De forma similar ao realizado na amostra binária, medidas de EDS em diferentes regiões da amostra L2 foram realizadas. A composição química média, em porcentagem atômica, da amostra foi de 43,36% de Ni, 46,90% de Ti e 9,74% de Cu. A composição química determinada é um tanto diferente da composição nominal que foi de 45-45-10 para Ni, Ti e Cu, respectivamente. Contudo, a composição química está dentro da faixa de erro experimental, ademais é bem conhecido que a análise de EDS é semiquantitativa, que pode apresentar erro de até 5 %, respeito do valor real. Portanto, pode-se concluir que as amostras da liga $(\text{NiTi})_{90}\text{Cu}_{10}$ apresentam composição química média equivalente à composição nominal.

A Figura 25 exibe a micrografia de MEV, no modo BSE, da liga L2, com aumento de 5000X. Pode-se observar, em detalhe, que existem três bem definidas fases diferentes. A fase matriz em cinza escuro (1), uma fase secundária em cinza claro com alta fração volumétrica (2) e, uma fase na cor gris com geometria regular e pequena fração volumétrica (3).

Figura 25 – Micrografia de MEV da liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ (L2) obtida a uma magnificação de 5000X, utilizada para análise composicional das fases por EDS.



Fonte: O autor, 2021.

A análise composicional das fases, realizada por EDS, identificou a composição química da matriz, ponto 1, em porcentagem atômica de 42,04% de Ni, 52,24% de Ti e 5,72% de Cu. No ponto 2 a composição química é de 35,99%Ni–45,64%Ti–18,37%Cu em porcentagem atômica, e no ponto 3 a composição química média, em porcentagem atômica, é de 30,04% de Ni, 65,37% de Ti e 4,59% de Cu, respectivamente. A Tabela 6 apresenta resumidamente a composição química média de cada uma das fases presentes na liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ determinada pela técnica de EDS. Pode-se observar que as três fases presentes nas amostras apresentam os três elementos de liga sendo o composto intermetálico correspondente a fase secundária majoritária, detentor do maior conteúdo de Cu, entretanto a fase secundária minoritária apresenta alto teor de Ti. Já o teor de Cu na fase matriz é relativamente baixo inferior ao teor nominal da liga.

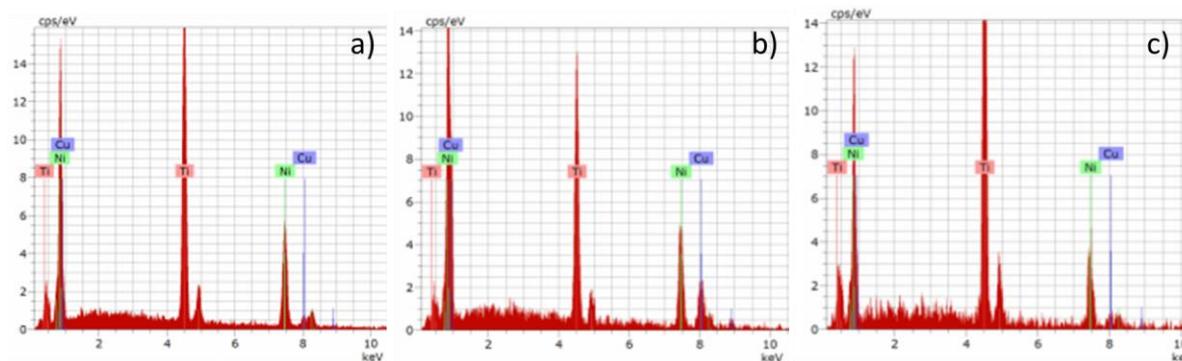
Tabela 6 – Composição química média de cada fase presente na microestrutura da liga L2 determinada pela técnica de microanálise pontual por EDS.

Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	42,04	46,27
	Ti	52,24	46,91
	Cu	5,72	6,82
2	Ni	35,99	38,65
	Ti	45,64	39,98
	Cu	18,37	21,37
3	Ni	30,04	34,01
	Ti	65,37	60,36
	Cu	4,59	5,63

Fonte: O Autor, 2021.

A Figura 26 apresenta os espectros de EDS das fases da amostra L2. Na Fig. 26(a) pode-se observar o espectro da fase matriz, ponto 1 da Figura 25. A Fig. 26(b) apresenta o espectro da fase secundária majoritária, ponto 2, evidenciando o alto teor de Cu e, a Fig. 26(c) mostra o espectro da fase secundária minoritária, ponto 3, evidenciando o maior teor de Ti na fase.

Figura 26 – Espectro de EDS obtidos nas diversas fases presentes na microestrutura da liga L2.



Legenda: (a) ponto 1; (b) ponto 2 e (c) ponto 3.

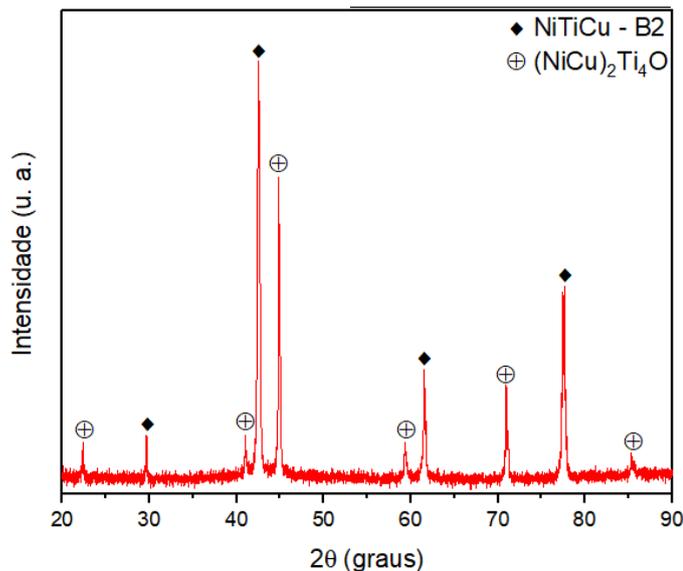
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 27 apresenta o padrão de DRX da liga L2. Pode-se observar a presença da fase B2 e de uma fase intermetálica com uma leve fração de oxigênio em sua composição $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$. Vale destacar, que a fase secundária referente ao ponto 3 não foi identificada no

DRX, provavelmente por se tratar de uma fase com pequena fração volumétrica, inferior a limite imposto pela técnica.

Por outro lado, nota-se que o intermetálico $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$ está presente na amostra, mesmo sem nenhum tipo de tratamento térmico, indicando que a liga obteve uma pequena porção de oxigênio em sua composição, que pode estar associado ao oxigênio residual na câmara do forno, ou como solução sólida intersticial no titânio que é extremamente reativo na temperatura de fusão, onde a absorção do oxigênio foi iminente. Além disso, a alta concentração de cobre na liga, impulsiona a absorção do oxigênio. Portanto, pode-se constatar que os resultados obtidos no MEV+EDS, assim como na liga binária NiTi (L1), encontram-se parcialmente alinhados com os resultados obtidos no respectivo DRX.

Figura 27 – Difratoograma obtido na liga $(\text{NiTi})_{90}\text{Cu}_{10}$ (L2).



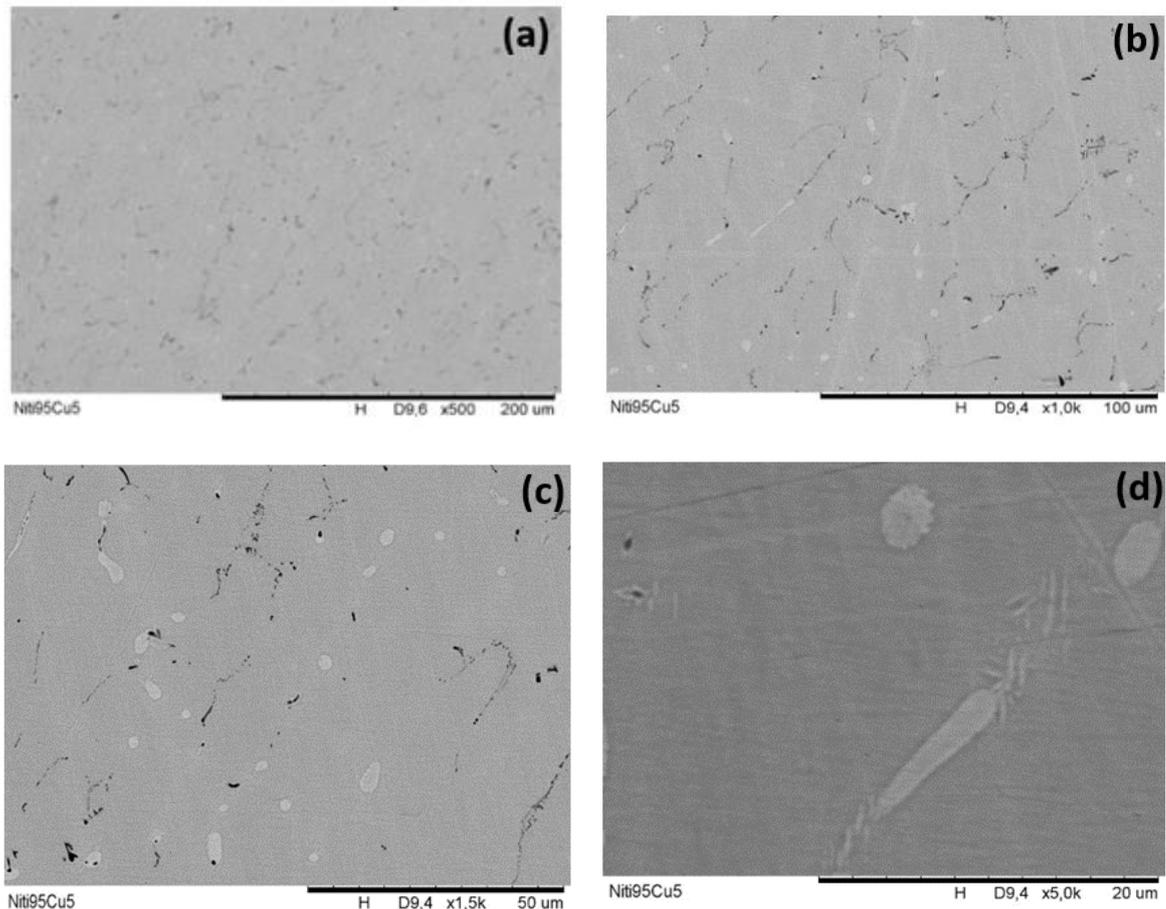
Fonte: O autor, 2021.

3.1.1.3 Liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ (L3)

Para observar a influência do teor de cobre na liga NiTi, amostras com 5 % atômico de cobre foram produzidas. A Figura 28 apresenta micrografias de MEV, no modo BSE, da liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$, como processada. Pode-se observar que com respeito à microestrutura da liga L2, com 10 % de cobre, a liga L3 apresenta uma microestrutura diferente evidenciando que o Cu influencia fortemente a formação das fases presentes. Nesta liga se observa que a fase secundária em cor preta está distribuída homogeneamente na matriz, Fig. 28(a), em cinza

escura. Também, existe uma segunda fase secundária na cor cinza claro, com partículas que oscilam em tamanho entre 1 a 5 μm em formato de ilhas distribuída na matriz, como se observa nas Fig. 28(b-d)

Figura 28 – Micrografias da liga L3, obtidas por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

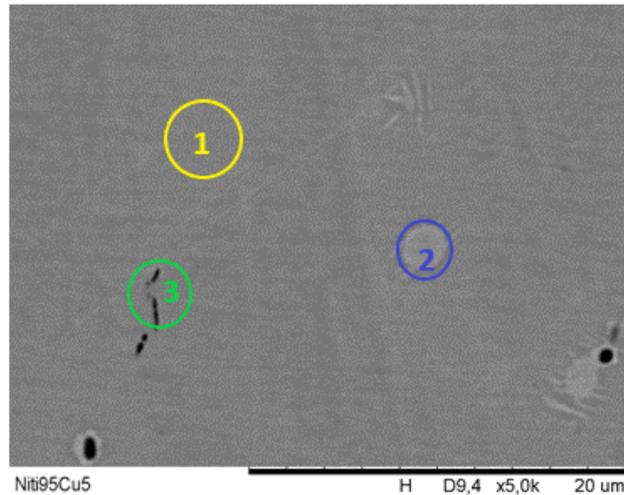
Fonte: O autor, 2021.

De forma similar às ligas L1 e L2, a liga L3 também foi analisada por EDS. A composição química média, determinada em porcentagem atômica, foi de 44,92% de Ni, 49,86% de Ti e 5,22% Cu. Portanto, pode-se concluir que a liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ apresentou uma composição química média equivalente à composição química nominal utilizada no processo de fundição da liga.

A Figura 29 apresenta a micrografia da liga L3, obtida por MEV, em modo BSE, com aumento de 5000X, utilizada para determinar as fases presentes na amostra. Pode se observar, em função das tonalidades de cinza, três fases diferentes, sendo a fase matriz expressa em cinza

escuro (1), uma fase secundária em cinza claro com alta fração volumétrica (2) e, uma fase na cor gris com geometria regular e pequena fração volumétrica (3).

Figura 29 – Micrografia de MEV da liga L3 obtida a uma magnificação de 5000X, utilizada para análise composicional das fases por EDS.



Fonte: O autor, 2021.

As análises composicionais por EDS para as três fases são apresentadas na Tabela 7. Pode-se inferir que as amostras L2 e L3 nas quais o cobre substituiu, hipoteticamente, as mesmas frações atômicas de Ni e Ti apresentam fases similares com diferentes níveis de cobre, o que não era esperado devido a solubilidade sólida extensiva do cobre no níquel e vice-versa.

Tabela 7 – Composição química média das fases presentes na liga L3 determinada por EDS.

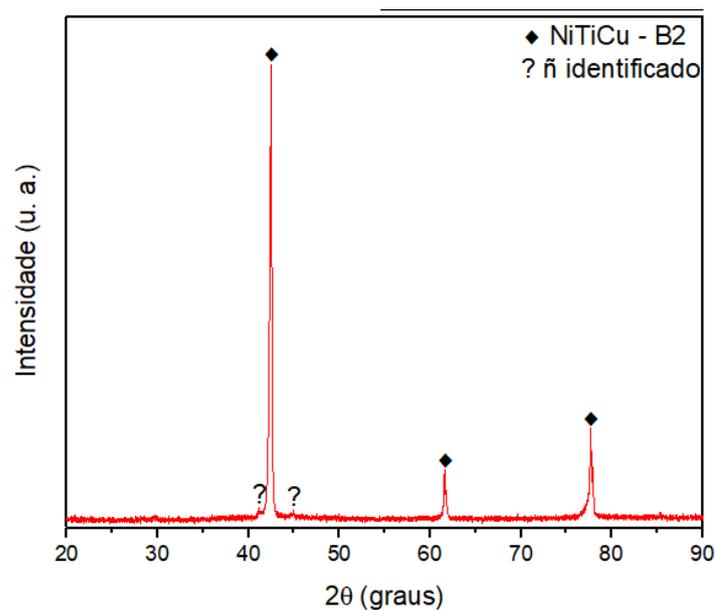
Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	49,08	53,64
	Ti	47,64	42,48
	Cu	3,28	3,88
2	Ni	39,26	42,79
	Ti	49,73	44,22
	Cu	11,01	12,99
3	Ni	43,78	48,27
	Ti	52,29	47,03
	Cu	3,93	4,70

Fonte: O Autor, 2021.

Importante destacar que embora a análise de EDS apresente suas limitações devido a possíveis erros acumulados nas medições, tais como falhas de focalização nas fases, calibração dos equipamentos, entre outros, foi possível identificar diferenças composicionais entre as fases das ligas. Contudo, não foi possível identificar as fases encontradas com as fases estáveis reportadas na literatura (ZHU; DUARTE; LEINENBACH, 2014), desta forma é necessário complementar com outras técnicas de difração para ter uma melhor compreensão do material.

O padrão de DRX apresentado na Figura 30 mostrou que a liga L3 é constituída basicamente pela fase matriz austenítica, não sendo possível a identificação precisa de outras fases secundárias. Entretanto, existem pequenos picos não identificados, localizados nas regiões próximas de 41 e 45° possivelmente devidos as fases secundárias observadas no MEV, sendo estes intermetálicos metaestáveis do sistema NiTiCu. Importante destacar que os resultados de DRX encontram-se um tanto incompatíveis com os resultados obtidos no MEV, sendo necessário outros estudos para um melhor entendimento.

Figura 30 – Difratoograma obtido na liga L3.



Fonte: O autor, 2021.

3.1.2 Grupo 2: Amostras com Recozimento a 850 °C por 20 minutos e Envelhecimento a 450 °C por 2 horas

É sabido que nas ligas NiTi com memória de forma, as transformações de fases podem ser dadas de forma direta da fase B2 para B19' ou de forma indireta passando por uma fase

martensítica metaestável R ou por uma fase pré-martensítica B19. De forma geral, nos estudos experimentais a formação da fase R nem sempre é obtida na liga equiatômica. Contudo, alguns trabalhos indicam que a formação desta fase depende do tratamento térmico a qual as amostras são submetidas, embora não há consenso neste quesito.

Na tentativa de se obter e observar a formação da fase R nas ligas binárias e a formação da fase B19 nas ligas ternárias, três tipos de tratamentos térmicos recomendados foram realizados, nas três ligas em estudo. O primeiro TT corresponde a recozimento a 850 °C por 20 minutos e envelhecimento a 450 °C por 2 horas, o segundo tratamento corresponde a recozimento a 850 °C por 20 minutos e envelhecimento a 400 °C por 3,5 horas e, o terceiro tratamento corresponde a recozimento 850 °C por 1 hora, respectivamente. Para estes casos as amostras foram agrupadas nos grupos II, III e IV e nomeadas como L1', L2' e L3' para o primeiro grupo, L1'', L2'' e L3'' para o segundo grupo e L1''', L2''' e L3''' para o terceiro grupo de TT, respectivamente.

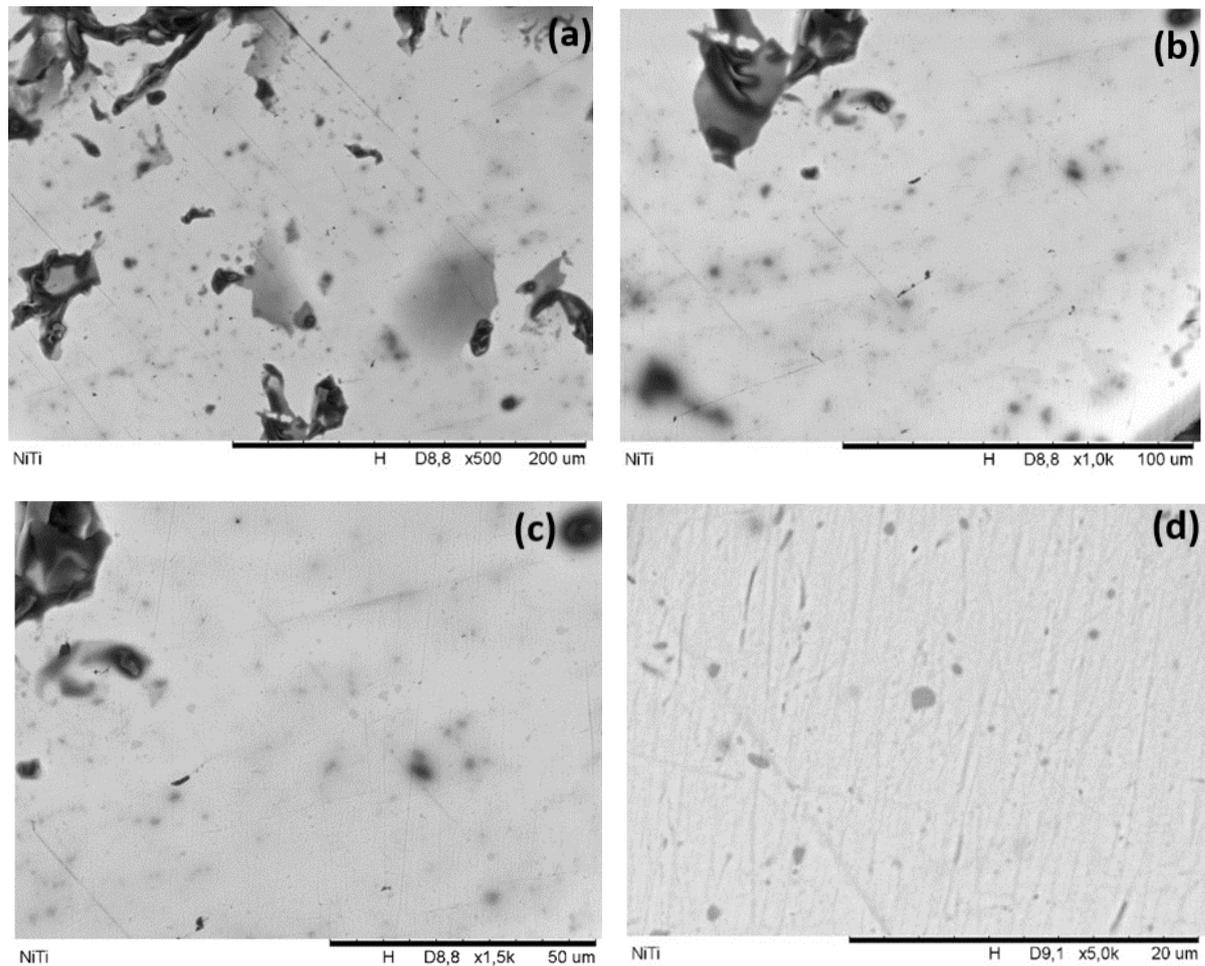
3.1.2.1 Liga NiTi (L1')

A Figura 31 apresenta micrografias de MEV, no modo BSE, da liga binária TT na condição II. Pode-se observar nas imagens, Fig. 31(a-c), grande quantidade de defeitos e fases secundárias que não foram observadas nas amostras anteriores. Estas fases que se apresentam na cor preta, em grandes regiões da superfície da amostra, estão relacionadas a formação de óxidos devido ao maior tempo de exposição da amostra a atmosfera convencional da câmara do forno em temperatura relativamente alta no TT de envelhecimento.

Por outro lado, a micrografia de maior aumento permite observar a presença de fases secundárias na cor cinza escuro, relacionadas a formação de alguns precipitados intermetálicos. Além disso, pode-se observar na Fig. 31(d), a presença de supostos precipitados em duas formas distintas, o primeiro em uma forma mais alongada e o segundo em um formato mais circular..

Para a liga binária L1' a análise química por EDS mostrou que a liga apresenta uma composição química média de aproximadamente 51%at. de Ni e 49%at. de Ti, similar à liga sem tratamento térmico, o que já era esperado considerando que, embora pode haver mudanças de estrutura cristalina das fases envolvidas, o tratamento térmico não induz mudanças composicionais nas amostras.

Figura 31 – Micrografias da liga binária L1', obtida por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

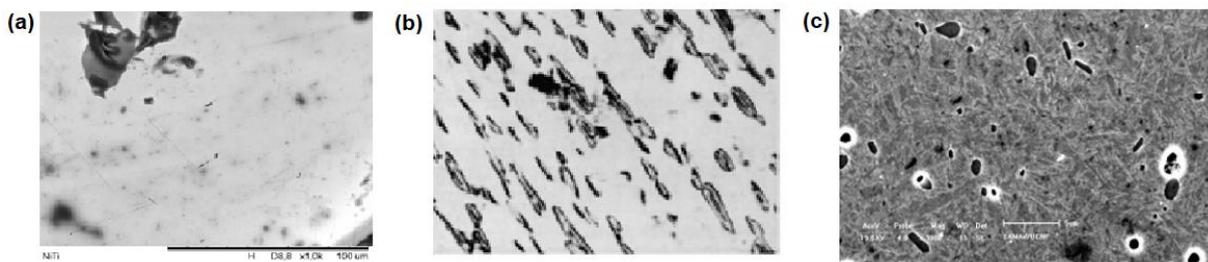
Fonte: O autor, 2021.

Para fins comparativos a Figura 32 apresenta diferentes microestruturas de ligas binárias NiTi. A Fig. 32(a) mostra a microestrutura da liga L1', onde pode se observar uma imagem de baixa qualidade que está relacionada a pouca área de contato elétrico da amostra com o porta amostras do microscópio. Contudo, é possível observar que a amostra apresenta na fase matriz uma quantidade substancial de óxido e, diversos precipitados, possivelmente intermetálicos Ni_4Ti_3 e/ou Ni_3Ti imersos na matriz. A Fig. 32(b), obtida de Otsuka e Ren (2005), apresenta a microestrutura da liga $Ni_{51}Ti_{49}$ submetida ao trabalho a frio e posterior TT de recozimento a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e envelhecimento a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente. Pode-se observar que as fases secundárias apresentam determinada textura imposta pela deformação plástica a frio. Por sua vez, a Fig. 32(c), obtida de Pessanha (2012), mostra a microestrutura da liga $Ni_{51}Ti_{49}$, submetida a TT de envelhecimento a $450\text{ }^\circ\text{C}$

por 1 hora e resfriada ao ar, onde se observa que a fase matriz está imersa numa rede fina de alguma fase intermetálica secundária.

Vale destacar, que tanto o preparo das amostras quanto o tipo de TT são distintos nos 3 casos, no entanto, se observa que todas as amostras apresentam alta porosidade, além de fases secundárias que seguem diferentes tipos de arranjos topológicos. As Figs. 32(b) e 32(c) representam os exemplos mais próximos encontrados na literatura em relação ao tipo de TT e tempo de permanência proposto na liga NiTi para observar a fase R. No entanto, por estas micrografias não foi possível evidenciar se a fase R foi obtida com sucesso.

Figura 32 – Comparação de microestruturas de ligas NiTi tratada termicamente.



Legenda: (a) liga NiTi (L1') em estudo; (b) liga Ni₅₁Ti₄₉ obtida de Otsuka e Ren (2005) e (c) liga Ni₅₁Ti₄₉ fornecida de Pessanha (2012).

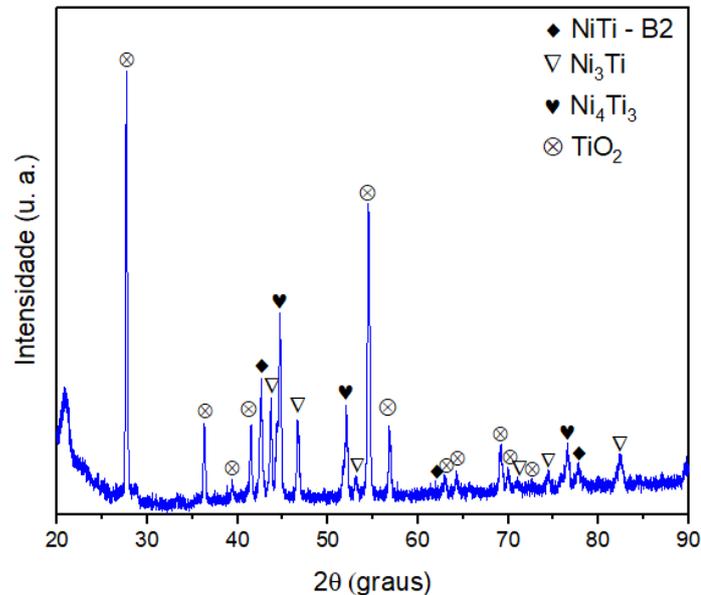
Fonte: O autor, 2021; Otsuka; Ren, 2005; Pessanha, 2012.

Importante destacar que os precipitados contribuem para a transformação martensítica do material, pois comportam-se como regiões preferenciais para a nucleação (SITTNER et al., 2006). Deste modo, a transformação martensítica necessita de uma menor quantidade de energia externa (resfriamento), logo ocasiona um aumento na temperatura inicial da transformação martensítica M_s . Contudo, mesmo com a presença de precipitados, o resfriamento em água à temperatura ambiente, aproximadamente 22°C, foi ineficaz para o início da transformação martensítica. Pois, segundo Souza (2006), a liga Ni₅₁Ti₄₉ apresenta uma temperatura inicial de transformação martensítica bem inferior a 22°C, em torno de 8,31°C, logo, $M_s = 8,31^\circ\text{C}$.

Assim como, na liga L1 (sem tratamento térmico), devido às limitações do MEV, não foi possível a completa identificação e análise composicional das fases secundárias observadas no MEV. O resultado da análise de DRX evidenciado pela Figura 33 também constatou o que foi proposto anteriormente, que a liga binária L1' é constituída pela fase matriz austenítica, precipitados Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti e, o óxido TiO₂, devido ao grande tempo de exposição a altas temperaturas que a amostra foi submetida sem atmosfera controlada. Portanto, pode-se constatar que os resultados obtidos no MEV se encontram alinhados com os resultados obtidos

no DRX. Contudo, os resultados diferem das ligas binárias NiTi sem tratamento, onde o DRX apresentou apenas uma única fase, a fase B2. Logo, pode-se perceber que o tratamento térmico utilizado foi suficiente para o surgimento de 3 novas fases em comparação com a liga L1.

Figura 33 – Difratoograma obtido na liga binária L1'.



Fonte: O autor, 2021.

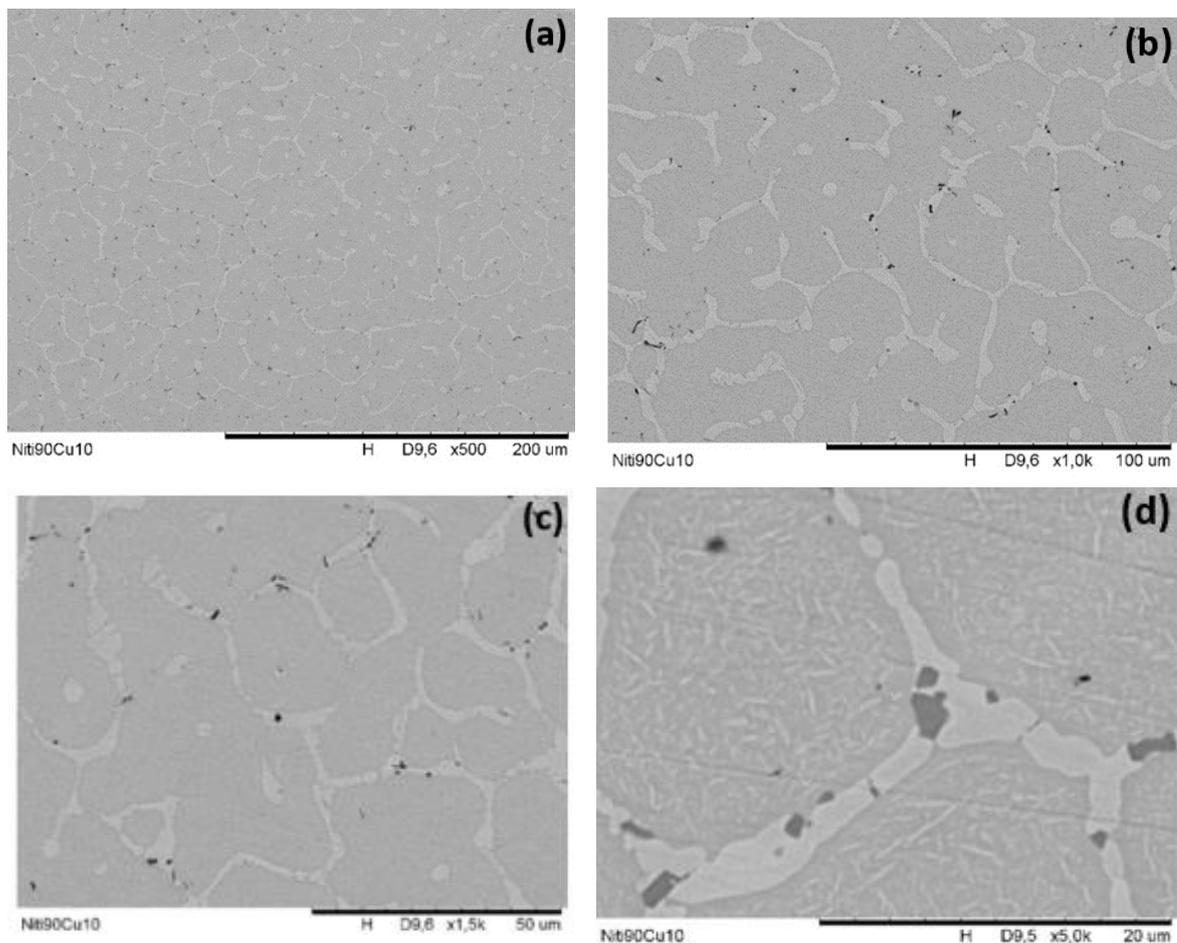
3.1.2.2 Liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ (L2')

As micrografias de MEV, no modo BSE, apresentadas na Figura 34 equivalem a diversas regiões da amostra com adição de 10 % atômico de cobre. Pode-se observar na imagem de menor aumento 500X, Fig. 34(a), que a liga L2' apresenta três fases distintas, em razão das tonalidades de cinzas da imagem. Deste modo pode se identificar a fase matriz em cinza escuro e duas fases secundárias tendo a fase majoritária uma tonalidade de cinza claro e a fase minoritária a tonalidade escura. Estes contrastes de cor das fases evidenciam sua diferença composicional e fica mais evidente nas imagens de maior aumento, Fig. 34(b-d).

Similar à liga L2, pode-se perceber que na liga L2', a fase matriz corresponde a fase austenítica B2 e as fases secundárias possivelmente se devem a diferentes fases intermetálicas a base de Ni, Ti com alguma fração de Cu. Em comparação com a liga L2, a liga L2' apresentou a presença de precipitados imersos na matriz, ao passo que a liga L2 sem TT não apresentou. Portanto, pode-se concluir que o tratamento térmico favoreceu o aumento da concentração e dispersão dos respectivos intermetálicos na matriz austenítica. A imagem de maior aumento,

Figura 34(d), mostra precipitados ovalados imersos na matriz B2, tratam-se de intermetálicos $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}_4$, que segundo Otsuka e Ren (2005), após tratamentos térmicos em torno dos 400 °C, a geometria de agulhas ovaladas imersas na matriz austenita é uma característica intrínseca do precipitado $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}_4$.

Figura 34 – Micrografias da liga L2', obtida por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

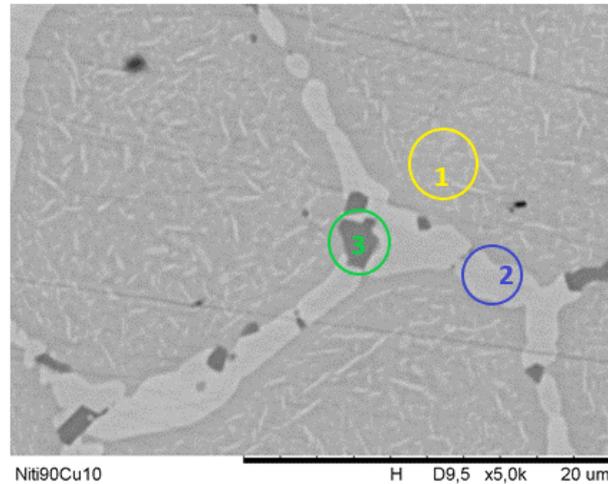
Fonte: O autor, 2021.

De forma similar à liga binária, esta liga foi TT nas mesmas condições descritas anteriormente. A análise química por EDS mostrou que a liga L2' tem similar composição química média da amostra L2 sem tratamento térmico, contudo, neste caso se observam mudanças significativas no arranjo das fases presentes na amostra.

A Figura 35 exhibe uma micrografia correspondente à liga L2' obtida por MEV no modo BSE com aumento de 5000X. A amostra apresenta três fases distintas, sendo a fase secundária principal (ponto 2) distribuída tanto nos contornos de grão quanto em forma de precipitados na

matriz (ponto 1). Ademais, pode-se observar outra fase secundária minoritária em cor cinza escuro, com geométrica regular (ponto 3), similar a amostra sem TT.

Figura 35 – Microestrutura da liga L2' obtida por MEV com aumento de 5000X utilizada para análise de EDS.



Fonte: O autor, 2021.

As análises semiquantitativas de cada fase presente na amostra L2' são apresentadas na Tabela 8. Pode-se observar que devido ao TT, foi gerada redistribuição de elementos de liga sendo possível identificar com maior facilidade as fases intermetálicas metaestáveis presentes no material.

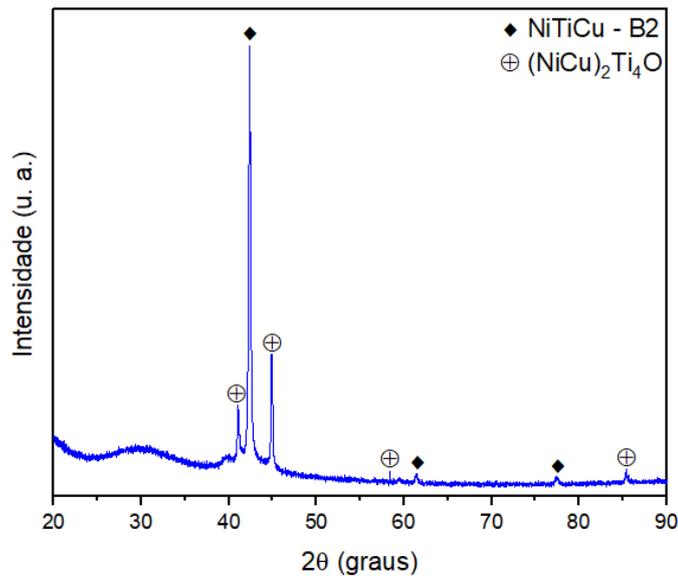
Tabela 8 – Composição química média das fases presentes na liga L2' determinada por EDS.

Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	46,01	49,91
	Ti	45,99	40,70
	Cu	8,00	9,39
2	Ni	39,52	41,71
	Ti	38,36	33,02
	Cu	22,12	25,27
3	Ni	35,62	39,72
	Ti	58,58	53,29
	Cu	5,80	6,99

Fonte: O autor, 2021.

O resultado da análise de DRX mostra que a liga L2' é constituída pela matriz austenítica B2 e o composto intermetálico $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, como ilustra o difratograma da Figura 36. Os resultados do MEV e DRX estão somente parcialmente alinhados. Contudo, de acordo com o MEV da Fig. 35(d) se observa que o TT permitiu a formação da fase intermetálica metaestável $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}_4$.

Figura 36 – Difratograma obtido na liga L2'.

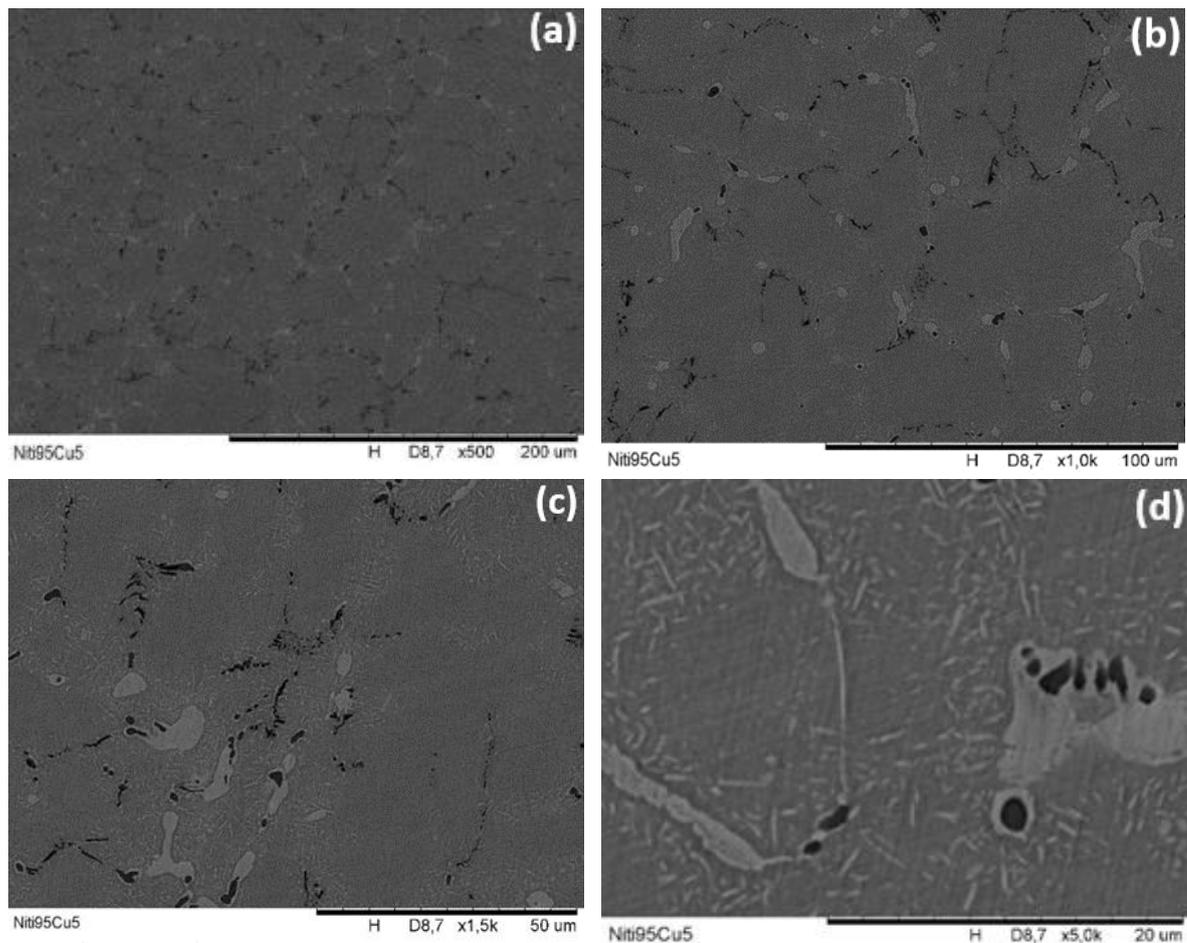


Fonte: O autor, 2021.

3.1.2.3 Liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ (L3')

As micrografias de MEV, no modo BSE, da liga com adição de 5 % atômico de cobre e termicamente tratada são apresentadas na Figura 37. Pode-se observar na imagem de menor aumento, 500X, da Fig. 37(a), que a liga L3', apresenta três fases distintas, em diferentes tonalidades de cinza da imagem. A fase matriz em cinza escuro e duas fases secundárias. A fase maioritária na tonalidade de cinza claro e a fase minoritária na tonalidade escura, como se observa nas imagens de maior aumento, Fig. 37(b-d). Em comparação com a liga L2', a liga L3' apresentou um decréscimo na concentração dos intermetálicos da fase secundária maioritária. Logo, a liga com 10% de cobre apresentará maior quantidade de fase secundária maioritária do que a liga com 5% de cobre.

Figura 37 – Micrografias da liga L3', obtida por MEV no modo BSE.



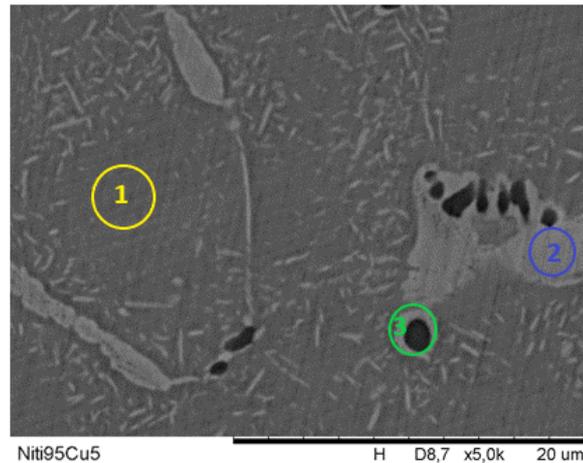
Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

A análise quimicamente por EDS da liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$, submetida a tratamento térmico, é em média de 43,71%at. Ni–52,01%at. Ti–4,28%at. Cu similar à liga sem tratamento térmico. Contudo, o arranjo microestrutural da fase secundária maioritária da Liga L3' sofreu significativas alterações em comparação com a liga L3, como pode ser observado na Fig. 37(d).

A Figura 38 apresenta a micrografia da liga L3' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 5000X. Pode-se observar que similar às ligas anteriores, a amostra apresenta três diferentes fases, uma matriz provavelmente B2 expressa na cor cinza escuro e duas fases secundárias, sendo a fase secundária majoritária (ponto 2) distribuída ao longo dos contornos de grão e em forma de precipitados imersos na fase matriz, em tanto que a fase secundária minoritária (ponto 3) mostra uma coloração totalmente preta.

Figura 38 – Micrografia da liga L3' obtida por MEV no modo BSE com aumento de 5000X, utilizada para análise das fases presentes.



Fonte: O autor, 2021.

A composição química semiquantitativa das fases presentes na amostra L3' é resumida na Tabela 9, tanto em porcentagem atômica quanto em porcentagem em peso.

Tabela 9 – Composição química média de cada fase presente na liga L3' determinada por EDS.

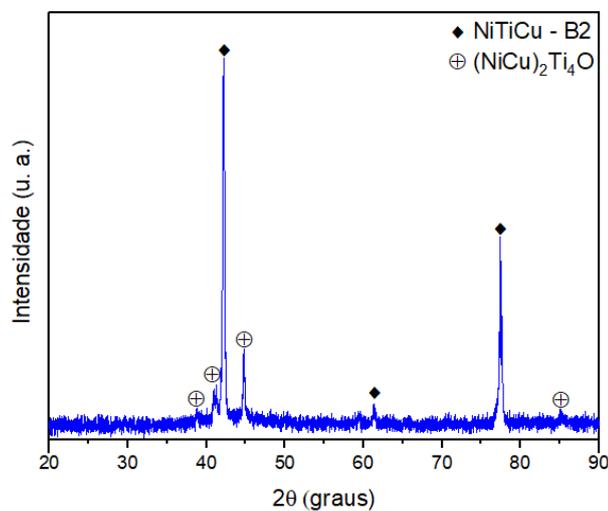
Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	53,78	58,26
	Ti	43,12	38,10
	Cu	3,10	3,64
2	Ni	45,59	48,93
	Ti	42,41	37,13
	Cu	12,00	13,94
3	Ni	45,73	50,21
	Ti	50,20	44,96
	Cu	4,07	4,83

Fonte: O autor, 2021.

De forma similar com o observado na liga anterior, a liga L3' apresenta fases com composição química média um pouco diferente das fases obtidas nas amostras como processadas, isto é, obtidas diretamente do processo de fundição. Este fato indica que o tratamento térmico permitiu a redistribuição do soluto (cobre) de forma a adquirir a composição química das fases em equilíbrio termodinâmico.

A análise de DRX mostra que a liga ternária L3' é constituída pela fase austenítica B2 e o intermetálico $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, como se observa no difratograma da Figura 39. Vale salientar, que diferentemente da liga ternária $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ sem TT, onde somente o MEV mostra a fase secundária enquanto que o DRX apenas mostra a fase matriz TiNiCu (B2), a liga L3' apresenta nitidamente a fase secundária intermetálica tanto no MEV quanto no DRX. Ademais, o TT impulsionou a formação da fase intermetálica $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, além de estimular uma alteração microestrutural no arranjo da fase intermetálica $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$.

Figura 39 – Difratograma obtido na liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ (L3').



Fonte: O autor, 2021.

3.1.3 Grupo 3: Amostras com Recozimento a 850 °C por 20 minutos e Envelhecimento a 400 °C por 3 horas e 30 minutos

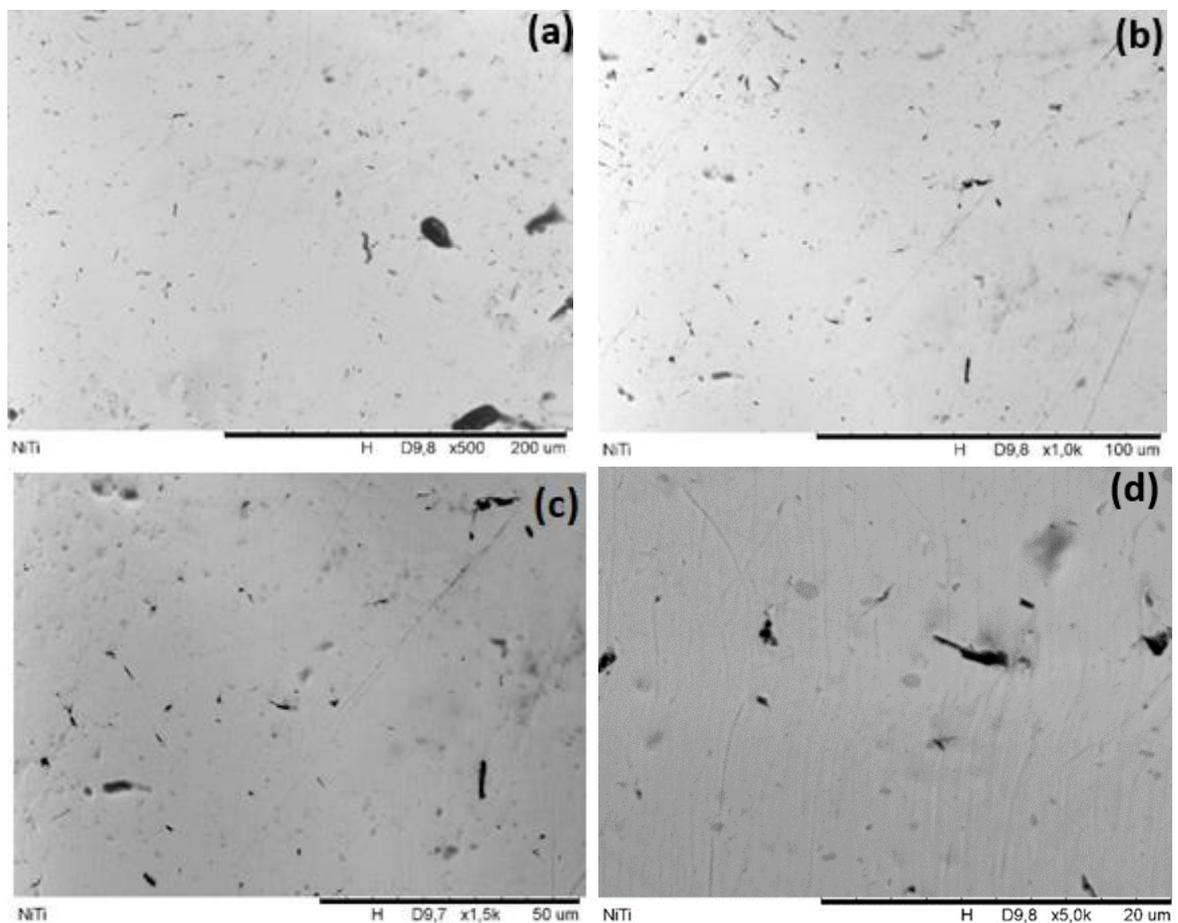
3.1.3.1 Liga NiTi (L1'')

A Figura 40 apresenta micrografias de MEV, no modo BSE, da liga binária TT como especificada no grupo 3. Pode se observar nas imagens, Fig. 40(a-c), assim como na liga L1', a liga L1'' também apresenta uma grande quantidade de defeitos e fases secundárias que não foram observadas na liga binária sem tratamento. As fases que se apresentam na cor preta, em grandes regiões da superfície da amostra, estão relacionadas a formação de óxidos devido ao grande tempo de exposição que a amostra foi submetida sem atmosfera controlada, no interior

da câmara do forno mufla, em uma temperatura relativamente alta no tratamento térmico de envelhecimento.

Vale salientar que a liga L1'' apresenta o mesmo comportamento da liga L1'. Como descrito anteriormente, na liga binária do grupo 2, a liga L1'' também apresenta fases secundárias na cor cinza escuro, relacionados à formação de precipitados intermetálicos possivelmente estáveis, entanto que a Fig. 40(d) expressa de forma clara e evidente a presença de dois intermetálicos, o primeiro com geometria lenticular e o segundo circular, provavelmente trata-se dos intermetálicos Ni_4Ti_3 e/ou Ni_3Ti . Contudo, tal suposição será esclarecida a partir da análise de DRX.

Figura 40 – Micrografias da liga binária L1'', obtida por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

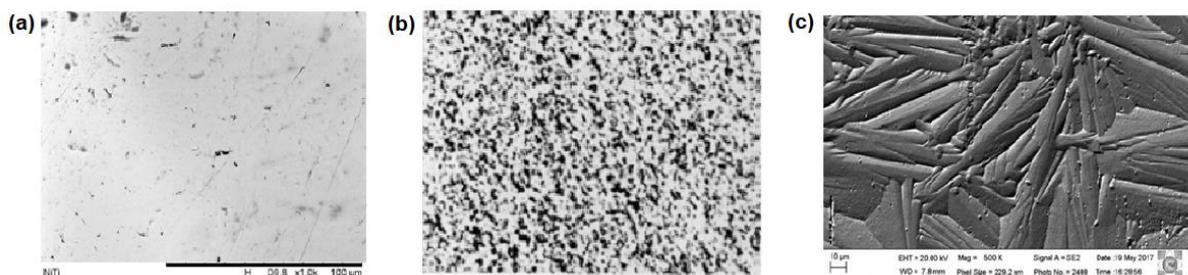
Fonte: O autor, 2021.

Como descrito anteriormente, os TT nas ligas binárias foram realizados na procura da obtenção da fase R. Para a liga NiTi, correspondente ao grupo 3 e nomeada como L1'', a análise

química por EDS, em diferentes regiões da amostra mostra que a composição química média é de aproximadamente 51%atNi–49%atTi sendo muito próxima àquelas das ligas L1 e L1´.

A Figura 41 apresenta três diferentes micrografias de ligas NiTi. A Fig. 41(a) mostra a microestrutura da liga L1´´. Observa-se uma imagem com baixa qualidade devido a área de contato com o porta amostras ser extremamente pequena. A Fig. 41(b), obtida de Otsuka e Ren (2005), mostra a microestrutura da liga Ni₅₁Ti₄₉ que foi submetida ao trabalho a frio seguida de recozimento a 1000 °C por 1 hora e envelhecimento a 400 °C por 1 hora e resfriamento em água à temperatura ambiente. Observa-se baixa qualidade da imagem dificultando a análise microestrutural. A sua vez, a Fig. 41(c), apresenta a microestrutura da liga Ni₅₁Ti₄₉, obtida de Paula (2006), submetida a um processo de recozimento a 850 °C por 20 minutos e envelhecimento a 400 °C por 3 horas e 30 minutos, similar ao tratamento térmico utilizado nas amostras do Grupo III deste estudo. Observa-se que a microestrutura é similar aquelas apresentadas pelas fases martensíticas sejam estas das ligas NiTi ou aços, entretanto não se pode afirmar que esta microestrutura corresponda a fase R.

Figura 41 – Comparação microestrutural de ligas NiTi tratadas termicamente.



Legenda: (a) liga NiTi (L1´´) em estudo; (b) liga Ni₅₁Ti₄₉ obtida de Otsuka e Ren (2005) e (c) liga Ni₅₁Ti₄₉ fornecida de Paula (2006).

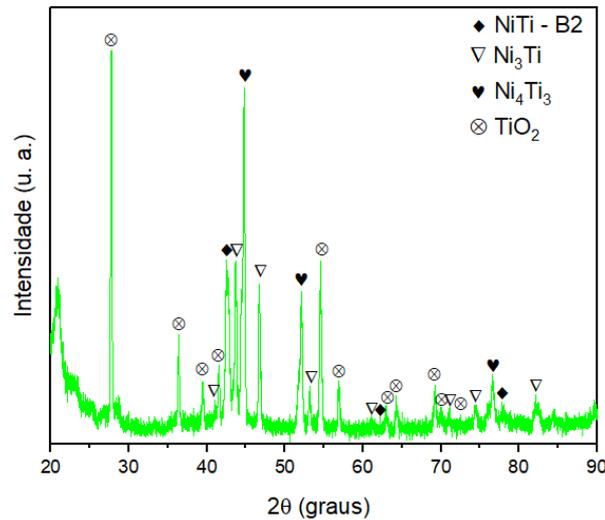
Fonte: O autor, 2021; Otsuka; Ren, 2005; Paula, 2006.

Similar a todas as ligas binárias discutidas anteriormente, na liga L1´´ também não foi possível a identificação da composição química das fases secundárias observadas no MEV, devido às limitações do equipamento.

Os resultados obtidos no DRX da liga binária L1´´, mostram matriz austenítica B2, e os precipitados Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti, além do óxido TiO₂ devido ao grande tempo de exposição que a amostra foi submetida ao forno mufla sem atmosfera controlada, como indica o difratograma da Figura 42. Portanto, pode-se constatar que os resultados obtidos no MEV+EDS também se encontra alinhados com os resultados obtidos no DRX. Além disso, pode-se constatar que a

mudança do tempo e temperatura do tratamento térmico não foi satisfatório para o surgimento de novas fases distintas.

Figura 42 – Difratoograma obtido na liga L1''.



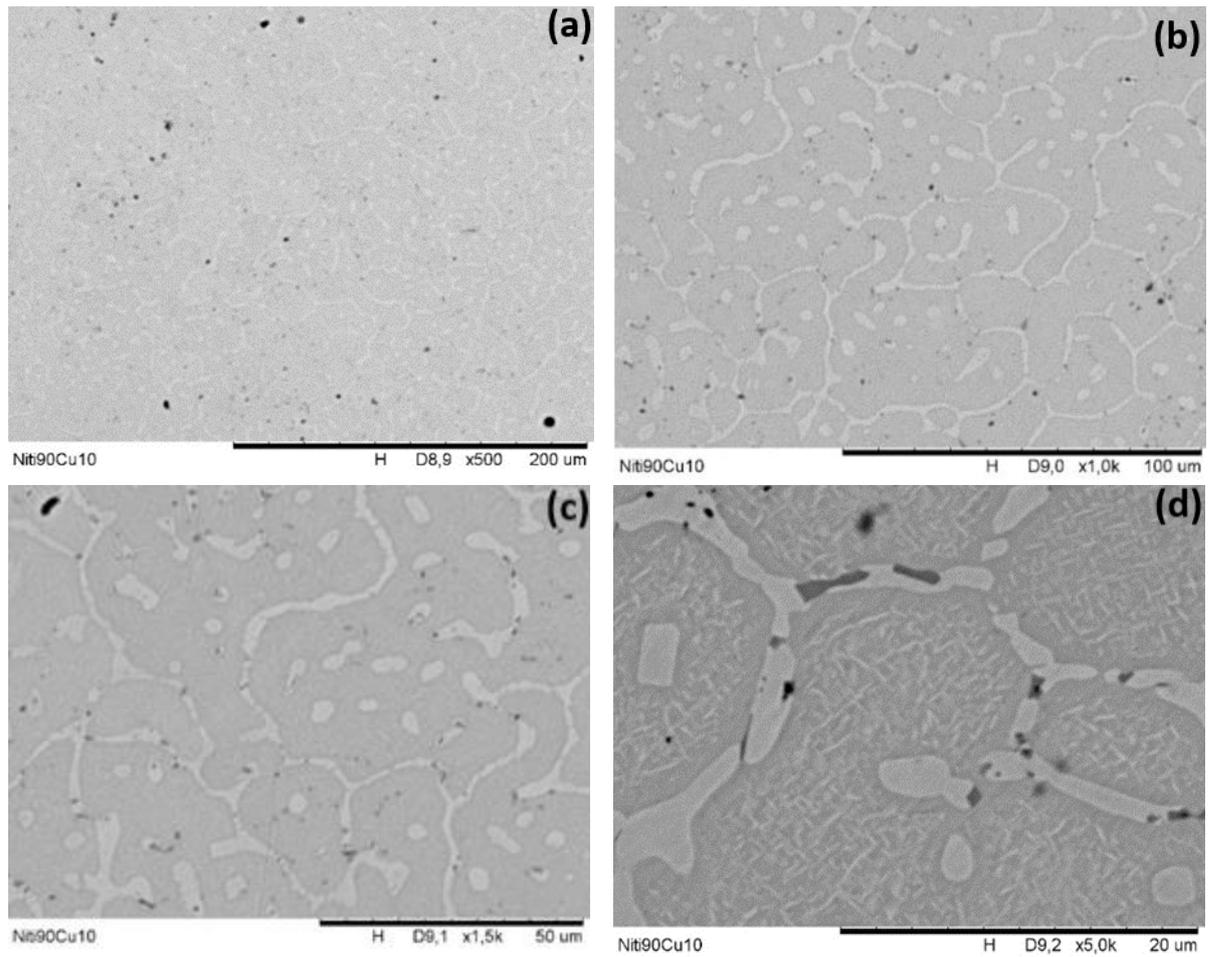
Fonte: O autor, 2021.

3.1.3.2 Liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ (L2'')

As micrografias de MEV, no modo BSE, apresentadas na Figura 43 representam as diferentes regiões da amostra com adição de 10 % atômico de cobre. Pode-se observar nas Figs. 43(a-b) com aumento de 500X e 1000X, que a liga tratada termicamente, L2'', também apresenta três fases distintas, em razão das tonalidades de cinzas da imagem. Deste modo pode-se identificar a fase matriz em cinza escuro e duas fases secundárias, tendo a fase majoritária uma tonalidade de cinza claro e a fase minoritária a tonalidade escura. Estes contrastes de cor das fases indicam a diferença composicional e fica mais evidente nas imagens de maior aumento, Fig. 43(b-d). Assim como nas ligas L2 e L2', a liga L2'' apresenta matriz austenítica B2 e diferentes fases secundárias, intermetálicas a base de Ni, Ti com alguma fração de Cu. Em comparação com a liga L2', a liga L2'' apresentou um aumento de concentração da fase secundária majoritária, dispersa na matriz austenítica. Pode-se constatar que o tratamento térmico favoreceu o aumento da concentração e dispersão dos respectivos intermetálicos.

No caso da liga L2'' a análise química por EDS mostra uma composição química média de 42,74%atNi,48,06%atTi e9,20%atCu similar à liga sem TT, respectivamente.

Figura 43 – Micrografias da liga L2'', obtida por MEV no modo BSE.

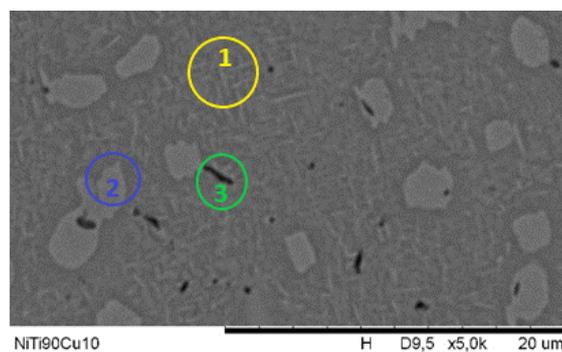


Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 44 mostra micrografia de MEV, da liga L2''. Observa-se a fase matriz em cinza escura, a fase secundária majoritária em cinza claro distribuída homogeneamente na matriz, além de ilhas com tamanhos em torno de 2 μ m e, uma fase secundária minoritária na cor preta.

Figura 44 – Micrografia da liga L2'' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 5000X.



Fonte: O autor, 2021.

Importante destacar que a fase preta pode ser confundida com porosidade, entretanto, o formato alongado difere do formato circular dos poros. A análise química semiquantitativa determinada por EDS nas fases presentes na amostra é apresentada na Tabela 10. A análise ratificou a presença dos 3 elementos Ni, Ti e Cu nas fases da amostra.

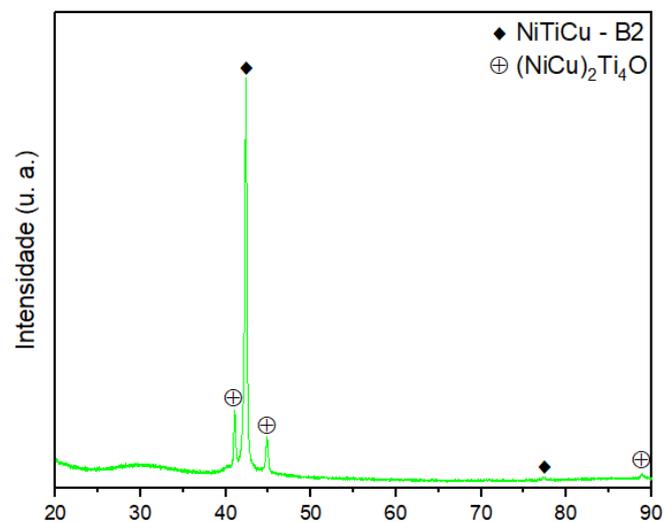
Tabela 10 – Composição química média das fases presentes na liga L2'' determinada por EDS.

Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	40,64	44,49
	Ti	50,84	45,41
	Cu	8,52	10,10
2	Ni	41,80	45,40
	Ti	47,72	42,27
	Cu	10,48	12,33
3	Ni	39,59	43,70
	Ti	53,89	48,52
	Cu	6,52	7,78

Fonte: O autor, 2021.

De maneira análoga aos resultados obtidos no DRX da liga ternária na condição L2', a liga na condição L2'' apresenta as mesmas fases, sendo estas a fase matriz austenítica e o intermetálico $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, como indica o difratograma da Figura 45.

Figura 45 – Padrão de DRX obtido na liga L2''.



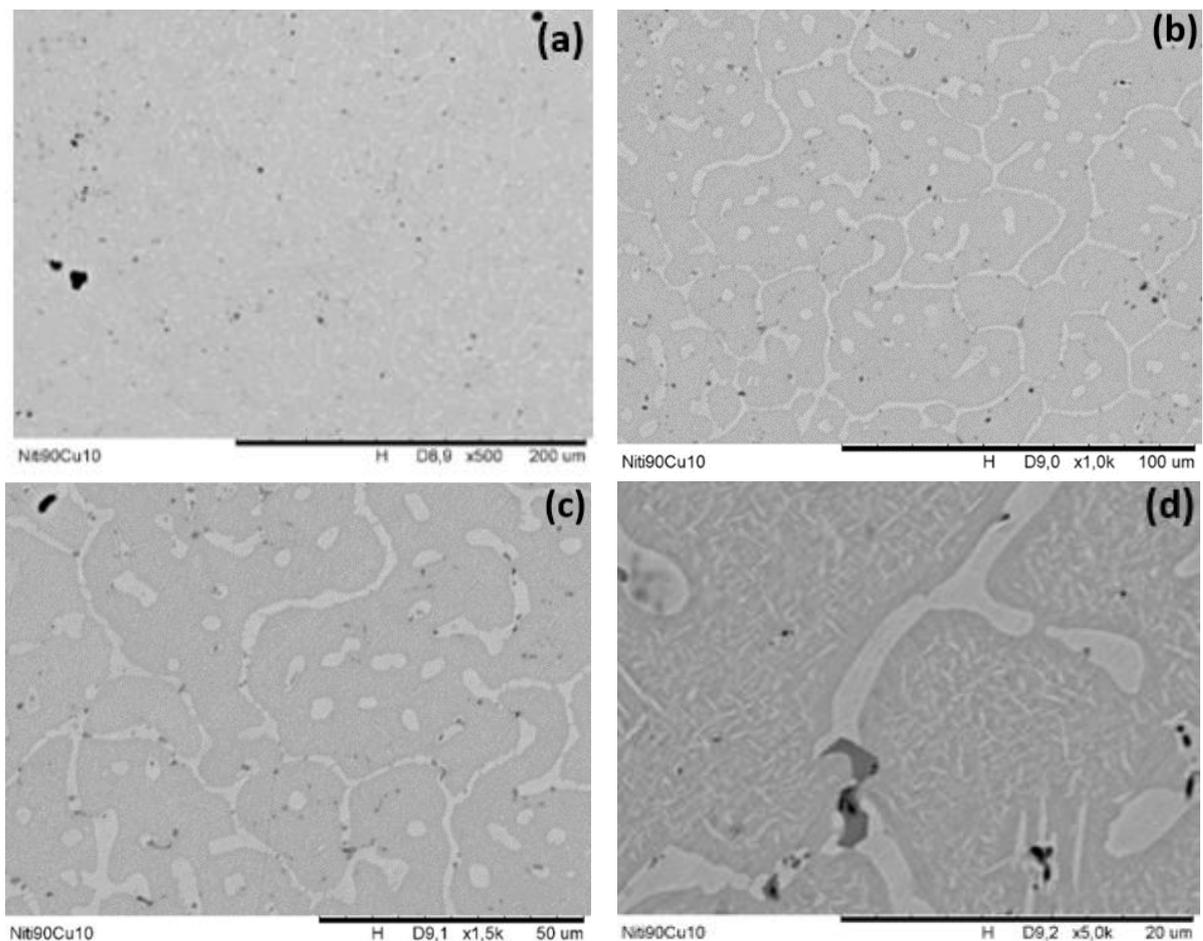
Fonte: O autor, 2021.

Pode-se constatar que os resultados obtidos no MEV estão parcialmente alinhados com o DRX. Além disso, pode-se corroborar que a mudança do tempo e temperatura do tratamento térmico não conduziram à formação de martensita na liga.

3.1.3.3 Liga (NiTi)₉₅Cu₅ (L3'')

As micrografias de MEV, no modo BSE, da liga L3'' do grupo 3 são apresentadas na Figura 46. Pode-se perceber nas imagens com aumentos de 500X e 1000X, Fig. 46(a-b), que a liga L3'' também apresenta três fases distintas. A fase matriz em cinza escuro, a fase secundária maioritária na tonalidade de cinza claro e a fase minoritária em tonalidade escura como se observa claramente na Fig. 46(d).

Figura 46 – Micrografias da liga L3'', obtida por MEV no modo BSE.



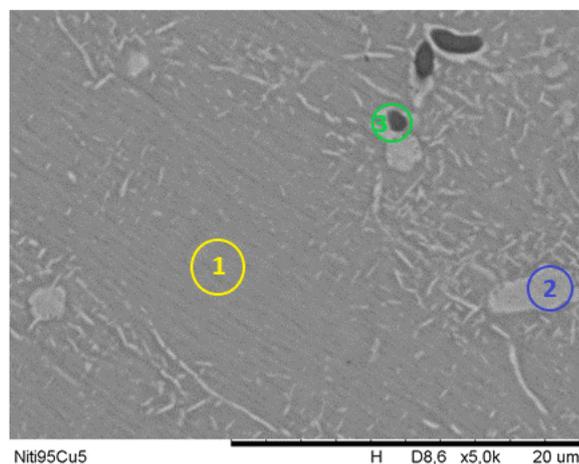
Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

A composição química média da liga L3'' em porcentagem atômica foi de 44,08% de Ni, 50,00% de Ti e 5,92% de Cu, mostrando a redistribuição de soluto.

A Figura 47 mostra a uma micrografia de MEV da liga L3'', no modo BSE, com aumento de 5000X. Similarmente com as amostras anteriores se observa a fase matriz na cor cinza escuro, e a fase secundária maioritária na cor cinza claro dispersa não homogeneamente na matriz. Além disso, é possível observar ilhas de uma fase secundária minoritária na cor preta. A composição química por EDS, das fases da amostra é apresentada na Tabela 11.

Figura 47 – Micrografia da liga L3'' obtida por MEV no modo BSE, com aumento de 5000X, utilizada para análise química das fases presentes.



Fonte: O autor, 2021.

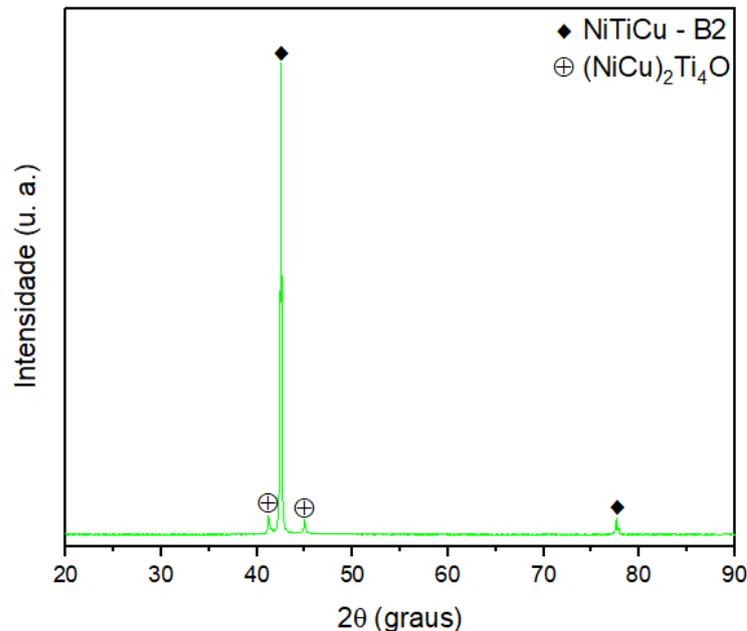
Tabela 11 – Composição química média das fases presentes na liga L3'' determinada por EDS.

Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	44,92	49,71
	Ti	53,15	47,98
	Cu	1,93	2,31
2	Ni	43,28	46,66
	Ti	44,68	39,29
	Cu	12,04	14,05
3	Ni	51,38	55,78
	Ti	44,64	39,54
	Cu	3,98	4,68

Fonte: O autor, 2021.

A análise de DRX da liga ternária L3'' mostra os picos da matriz austenítica B2 e do intermetálico $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, Fig. 48 Além disso, pode-se ratificar que a mudança do tempo e temperatura do tratamento térmico foi irrelevante para o aparecimento de novas fases.

Figura 48 – Difratoograma obtido na liga L3''.



Fonte: O autor, 2021.

3.1.4 Grupo 4: Recozimento a 850 °C por 1 hora e Resfriamento em água e gelo

Esta condição de TT visa a obtenção das fases pré-martensítica R e B19 além da fase B19', considerando que a fase B19' é formada em baixas temperaturas, em dependência da composição química da liga. Deste modo o TT teve resfriamento severo em água e gelo. A seguir são apresentados e discutidos os respectivos resultados do grupo 4, correspondentes as três ligas estudadas, nomeadas como L1''', L2''' e L3''', respectivamente.

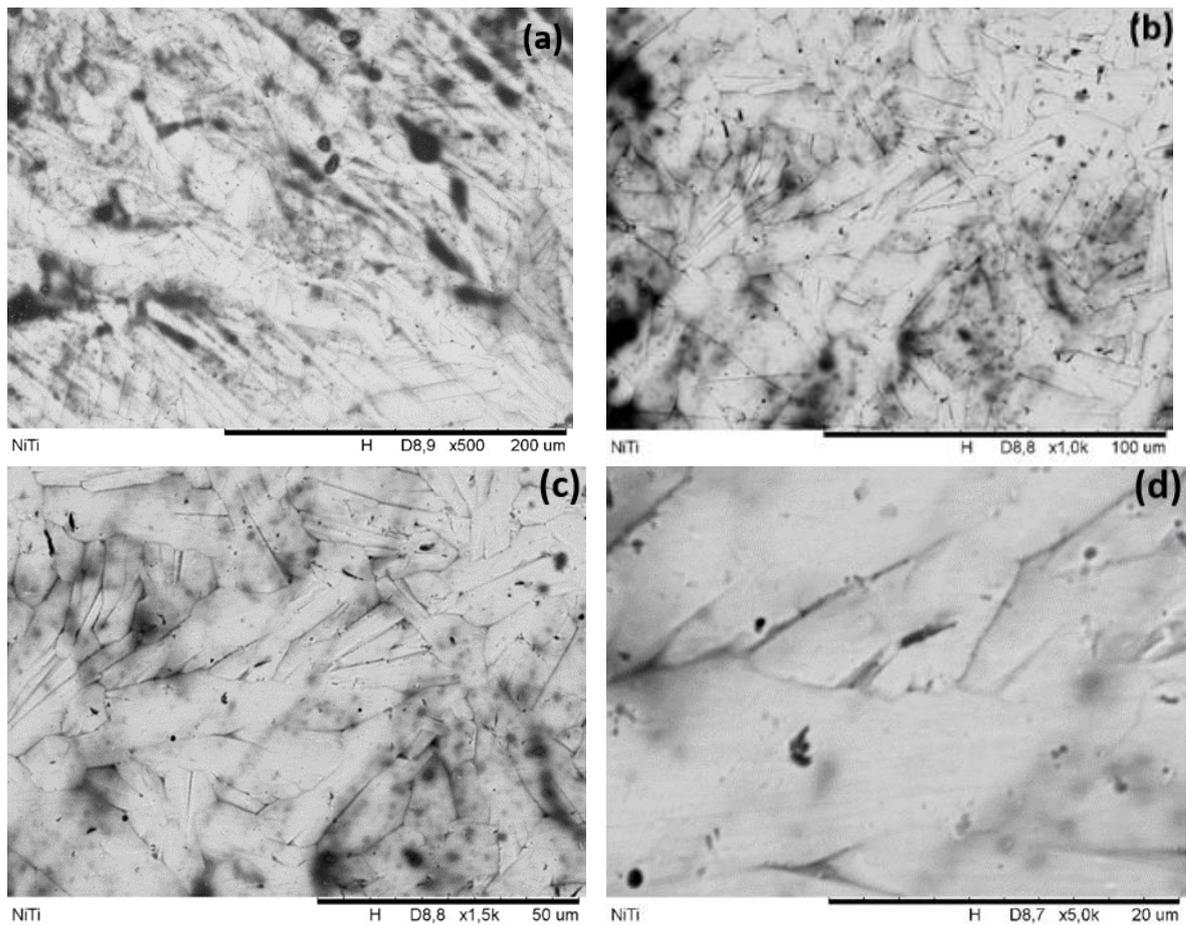
3.1.4.1 Liga NiTi (L1''')

A Figura 49 apresenta micrografias de MEV, no modo BSE, da liga arrefecida em água e gelo a partir de 850 °C. Pode-se observar nas imagens das Fig. 49(a-c) uma grande quantidade de defeitos e fases secundárias que não foram observadas na liga binária sem tratamento. Contudo, a liga binária L1''' apresentou uma microestrutura com matriz predominantemente

martensítica B19' e diversos precipitados imersos na matriz, possivelmente intermetálicos Ni_4Ti_3 e/ou Ni_3Ti . Além disso, as fases na cor preta, em grandes regiões da superfície da amostra, estão relacionadas à formação de óxidos devido ao grande tempo de exposição à alta temperatura em que a amostra foi submetida, sem atmosfera controlada no TT de solubilização.

Segundo Souza (2006), a partir de uma análise de DSC, a liga $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$, de composição similar e analisada neste trabalho, apresenta uma temperatura inicial de transformação martensítica, em torno de $8,31^\circ\text{C}$, logo, $M_s = 8,31^\circ\text{C}$. Portanto, diferente dos outros TT utilizados neste estudo, o arrefecimento realizado com água e gelo, com temperatura de aproximadamente 0°C inferior a temperatura de transição martensítica foi adequada para obter a martensítica no material. Portanto, pode-se concluir que a taxa de arrefecimento foi crucial para o aparecimento das ripas martensíticas.

Figura 49 – Micrografias da liga binária L1'', obtida por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

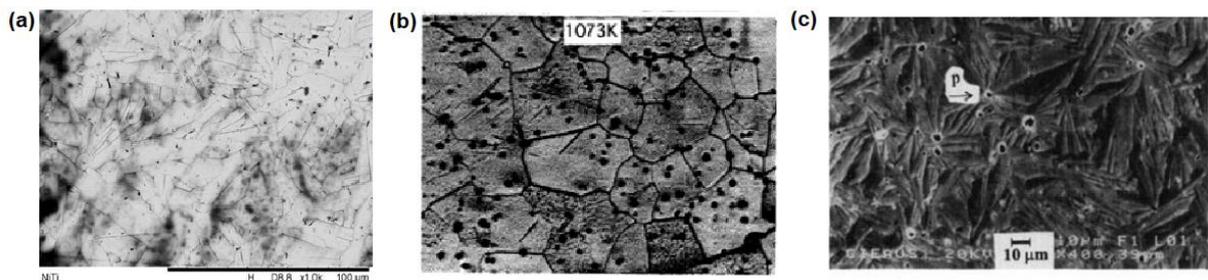
Fonte: O autor, 2021.

A análise química por EDS da liga L1''' fornece a composição química média em porcentagem atômica de aproximadamente 51% de Ni e 49% de Ti. O TT não conduziu a mudanças composicionais da liga NiTi embora no último caso teve mudança de fases.

A Figura 50 apresenta micrografias de ligas NiTi para fins comparativos de microestrutura. A Fig. 50(a) mostra a microestrutura da liga L1''' onde se observa uma imagem com qualidade relativamente aceitável com microestrutura típica da martensita, além de diversos precipitados e formação de óxidos superficiais. A Fig. 50(b) apresenta a microestrutura da liga Ni₅₁Ti₄₉, submetida ao trabalho a frio e seguida de tratamento térmico de recozimento a 800 °C por 5 minutos, e posterior resfriamento em água à temperatura ambiente (OTSUKA e WAYMAN, 1998). Pode-se observar microestrutura martensítica limitada pelos contornos de grão e alta porosidade. A sua vez a Fig. 50(c) apresenta a microestrutura da liga Ni₅₁Ti₄₉, submetida ao trabalho a frio, seguido de tratamento térmico de recozimento a 900 °C por 1 hora e têmpera em água (LOPEZ, SALINAS e CALDERÓN, 2001). É possível observar que a microestrutura é formada principalmente pela fase martensita com pequena fração de fases secundárias além da grande quantidade de defeitos cristalinos.

Vale salientar, que embora o tipo de TT e o preparo das amostras são diferentes nos 3 casos, a fase que prevalece é a martensita e a grande quantidade de defeitos gerados. Ademais pode se observar, também, que a fração de fases secundárias presente nas amostras favorece a formação da martensita B19'.

Figura 50 — Micrografias de ligas NiTi tratadas termicamente.



Legenda: (a) liga NiTi (L1''') em estudo; (b) liga Ni₅₁Ti₄₉ obtida de Otsuka e Ren (2005) e (c) liga Ni₅₁Ti₄₉ obtida de Lopez, Salinas e Calderón (2001).

Fonte: O autor, 2021; Otsuka; Ren, 2005; Lopez; Salinas; Calderon, 2006.

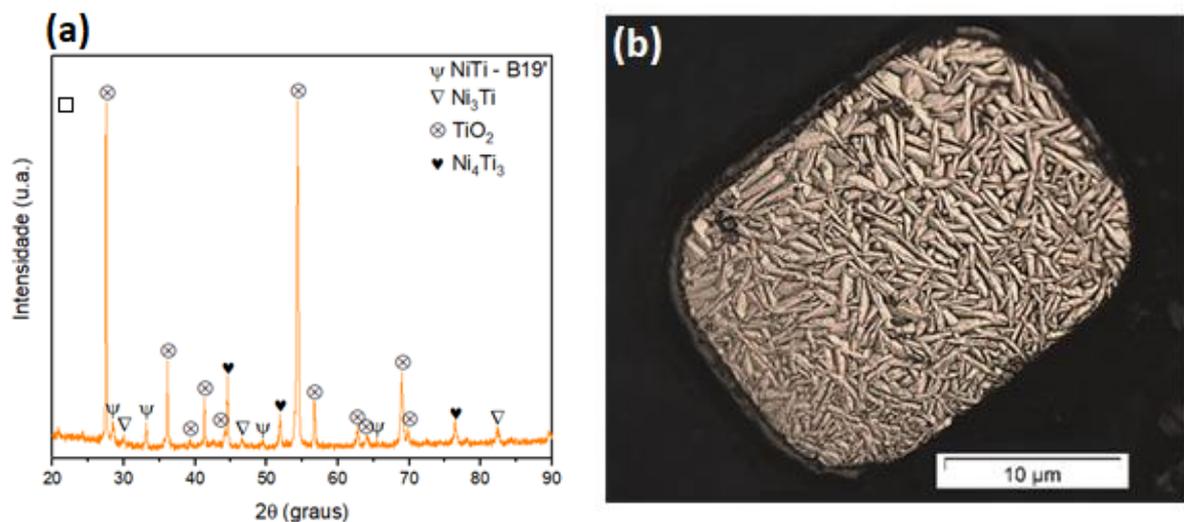
Como observado no MEV, a fase principal da amostra é principalmente martensítica que foi confirmada por DRX como se observa no padrão da Figura 51(a), onde se observa a presença de picos correspondentes à fase martensítica B19' e aos intermetálicos Ni₄Ti₃ e/ou Ni₃Ti, também como ao óxido TiO₂.

Os tratamentos térmicos das ligas binárias, utilizados neste estudo, têm como objetivo principal a transformação de fases de austenita B2 para martensita B19', de forma direta ou indireta mediante a formação da fase intermediária R. Diferentemente dos TT anteriores, a solubilização a 850 °C seguido de resfriamento rápido conduziu à formação direta de martensita B19'. Vale salientar, que a obtenção da fase intermediária R era desejável neste experimento, contudo a obtenção desta fase é difícil de ser obtida de forma experimental via TT sem passar pela etapa de trabalho a frio.

A partir da constatação da transformação martensítica por meio do DRX e MEV, para comprovar se a microestrutura martensítica é possível de ser observada a escala relativamente grosseira, a amostra após ataque químico foi submetida microscopia óptica (MO). A Fig. 51(b) apresenta a imagem de MO à magnificação de 100X na liga binária tratada termicamente a 850 °C por 1 hora e arrefecida em água e gelo. Pode-se observar a típica microestrutura martensítica com as partículas em formato de agulhas ovaladas.

A Figura 51 está em bom acordo com as análises de MEV, EDS e DRX discutidas neste trabalho, onde a fase matriz é predominantemente martensítica. Pois, diante da microestrutura apresentada fica-se claro a presença das ripas martensíticas por toda a amostra, deste modo pode-se constatar que o TT do grupo 4 foi eficiente para a transformação martensítica direta ($B2 \rightarrow B19'$).

Figura 51 – Análise difratográfica e microestrutural da liga binária L1''''.



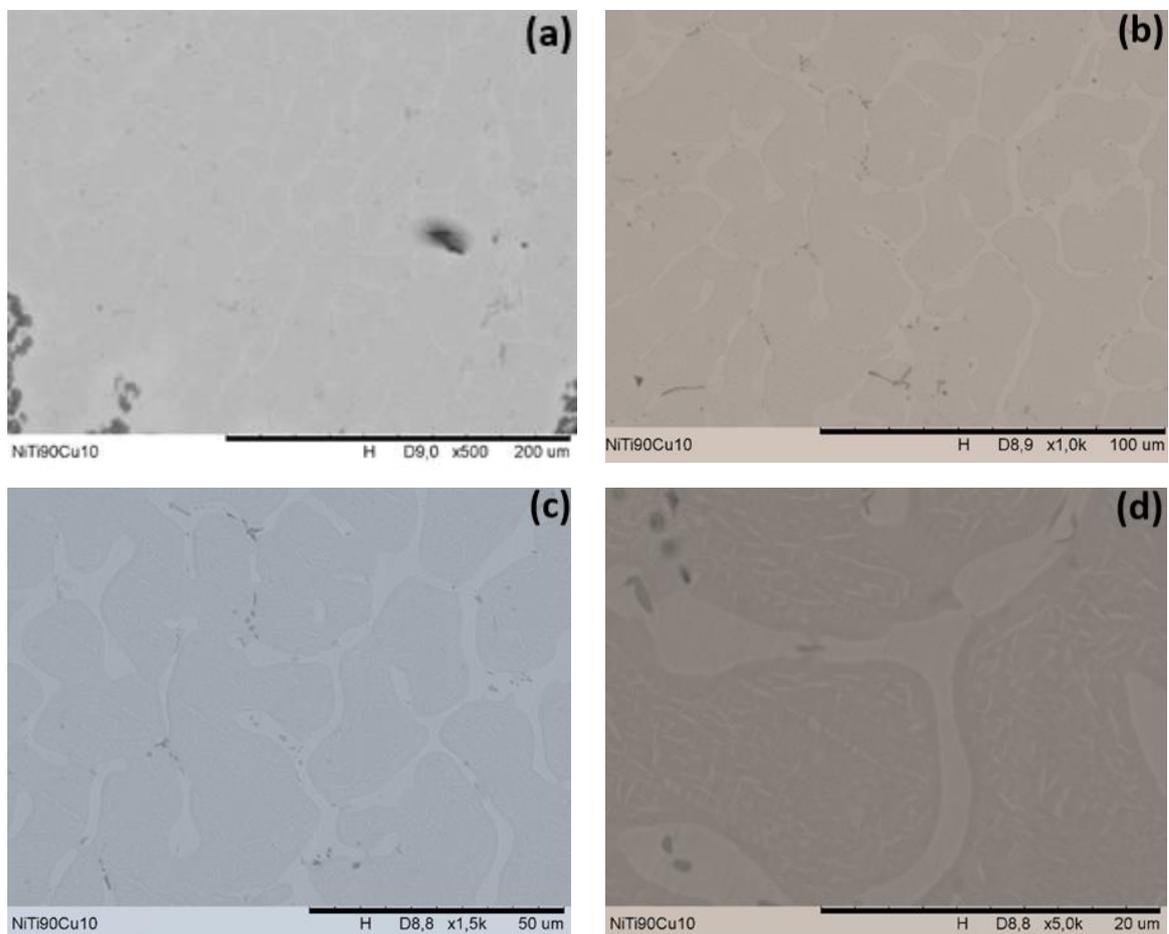
Legenda: (a) difratograma da liga NiTi (L1''') em estudo; (b) micrografia da liga L1'''' obtida por MO com aumento de 100X.

Fonte: O autor, 2021.

3.1.4.2 Liga (NiTi)₉₀Cu₁₀ (L2''')

As micrografias de MEV, no modo BSE, da Figura 52, de distintas regiões da amostra com adição de 10 % atômico de cobre, TT na condição do grupo 4. Pode-se observar nas imagens das Figs. 52(a-b) com aumentos de 500X e 1000X, que a liga apresenta três fases distintas. A fase matriz e duas fases secundárias tendo a fase majoritária uma tonalidade de cinza claro e a fase minoritária em cinza gris que fica mais evidente nas imagens de maior aumento, Fig. 52(c-d).

Figura 52 – Micrografias da liga L2''' obtida por MEV no modo BSE.



Legenda: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 1500X e (d) 5000X.

Fonte: O autor, 2021.

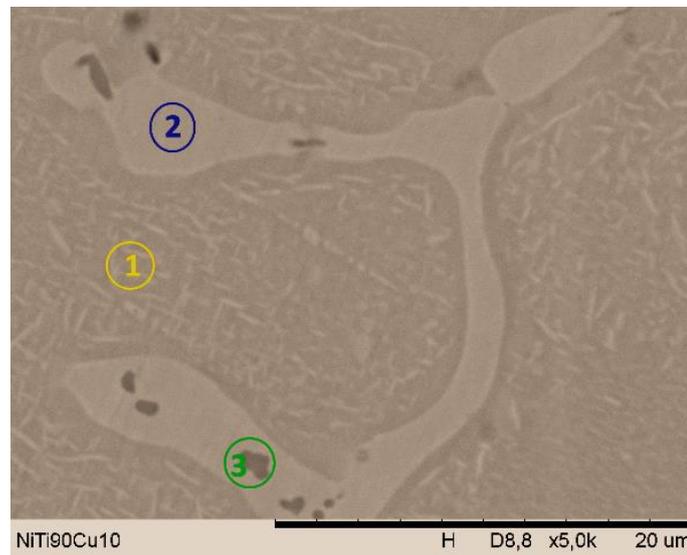
Como observado anteriormente a liga com 10% de Cu, nas diversas condições de TT, apresentou matriz predominantemente austenítica e fases secundárias. Contudo, na condição L2''', apresentou um decréscimo na concentração dos intermetálicos, principalmente da fase

secundária majoritária, o que está relacionado a alta taxa de resfriamento imposta. Ademais, observa-se que há uma alta concentração de precipitados lenticulares que de acordo à geometria pode estar relacionado ao intermetálico metaestável Ni_3Ti_4 .

Segundo Souza (2006), a partir da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{49}\text{Cu}_6$ apresentou a temperatura M_s de aproximadamente $7,76\text{ }^\circ\text{C}$. Dada a proximidade composicional da liga em estudo, esperava-se uma microestrutura totalmente martensítica, contudo essa microestrutura não foi alcançada. Logo, pode-se inferir que o teor de cobre adicionado à liga ou diminuiu consideravelmente a temperatura M_s ou inibiu consideravelmente a transformação de fase martensítica. Outros estudos devem ser realizados para ter um melhor e claro entendimento do comportamento da liga.

A análise química geral da amostra, por EDS, fornece uma composição química média de $42,64\%\text{atNi}-46,21\%\text{atTi}-11,15\%\text{atCu}$, em quanto que a Tabela 12 apresenta a composição química média das fases presentes na amostra como ilustra a Figura 53 que exibe uma micrografia MEV, no modo BSE com aumento de 5000X. Dos dados da tabela pode-se observar a presença dos 3 elementos Ni, Ti e Cu em todas as fases da amostra, além de pequenas variações respeito das ligas anteriores indicando uma vez mais a redistribuição do soluto cobre.

Figura 53 – Micrografia da liga L2''' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 5000X.



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 12 – Composição química média de cada fase da liga L2'''' determinada por EDS.

Ponto de Análise	Elemento Químico	Composição em % Atômica	Composição em % Peso
1	Ni	41,73	45,43
	Ti	48,55	43,12
	Cu	9,72	11,45
2	Ni	42,21	44,72
	Ti	38,90	33,62
	Cu	18,89	21,66
3	Ni	43,59	47,66
	Ti	49,50	44,15
	Cu	6,91	8,19

Fonte: O autor, 2021.

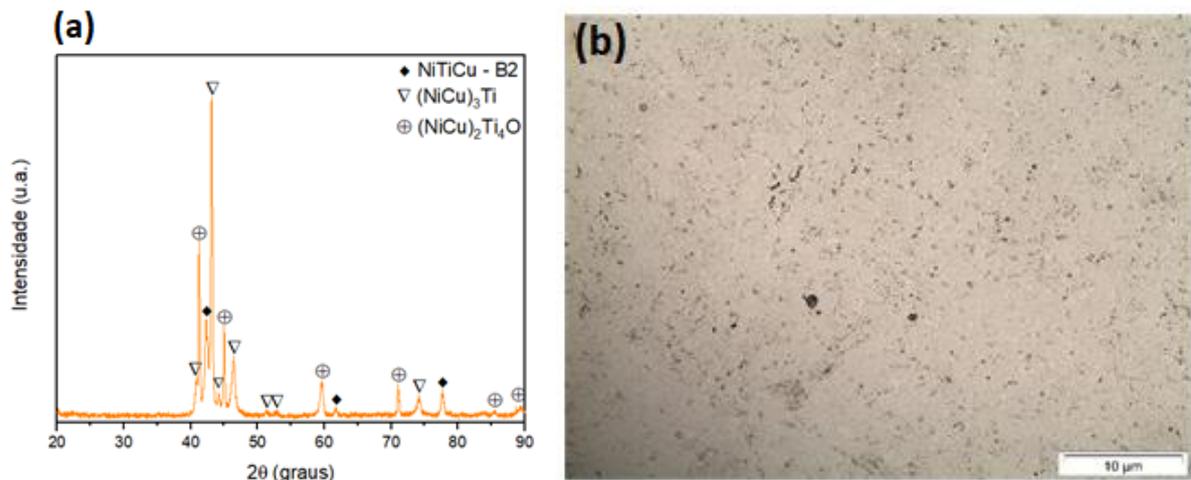
A análise de DRX ratificou que a liga ternária L2'''' é constituída da matriz austenítica, e dos intermetálicos $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}$ e $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, como expressa o difratograma da Figura 54(a). Desta forma pode-se dizer que o TT impulsionou a formação do intermetálico metaestável $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}$, contudo, não foi suficiente para se obter alguma das fases martensíticas.

Os tratamentos térmicos utilizados nas ligas ternárias neste estudo, tiveram como objetivo principal a transformação de fases austenita - martensita, de forma direta ou indireta. No entanto, o alto teor de cobre na liga, não permitiu que a condição de resfriamento mais severo, utilizada neste trabalho, fosse suficiente para se obter a martensita B19 nem B19'.

De acordo a outros estudos, quando o Cu substitui somente ao Ni há possibilidade de formação de martensita com altos teores de Cu. Contudo, neste estudo não se observa a formação de martensita. A possível inibição da formação de martensita pode estar relacionado a substituição igualitária das frações de Ni e Ti, ou ainda, como mencionado anteriormente, a liga com 10% de Cu necessita de um resfriamento ainda mais severo para que a transformação martensítica aconteça devido a que a temperatura crítica pode ter diminuído bruscamente.

De forma similar à liga anterior, para uma melhor observação da microestrutura em uma escala relativamente grosseira, foi utilizada a MO. A Figura 54(b) apresenta uma micrografia com magnificação de 100X da liga L2'''' onde pode-se observar os defeitos volumétricos além da matriz austenítica e as fases secundária que pelo MEV e DRX correspondem a $(\text{Ni,Cu})_3\text{Ti}$ e $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$ dispersos na matriz, respectivamente. Diante da microestrutura apresentada fica evidente a ausência das agulhas proveniente da fase martensítica.

Figura 54 – Análise difratográfica e microestrutural da liga ternária L2''.



Legenda: (a) difratograma da liga (L2'') em estudo; (b) micrografia da liga L2'' obtida por MO com aumento de 100X.

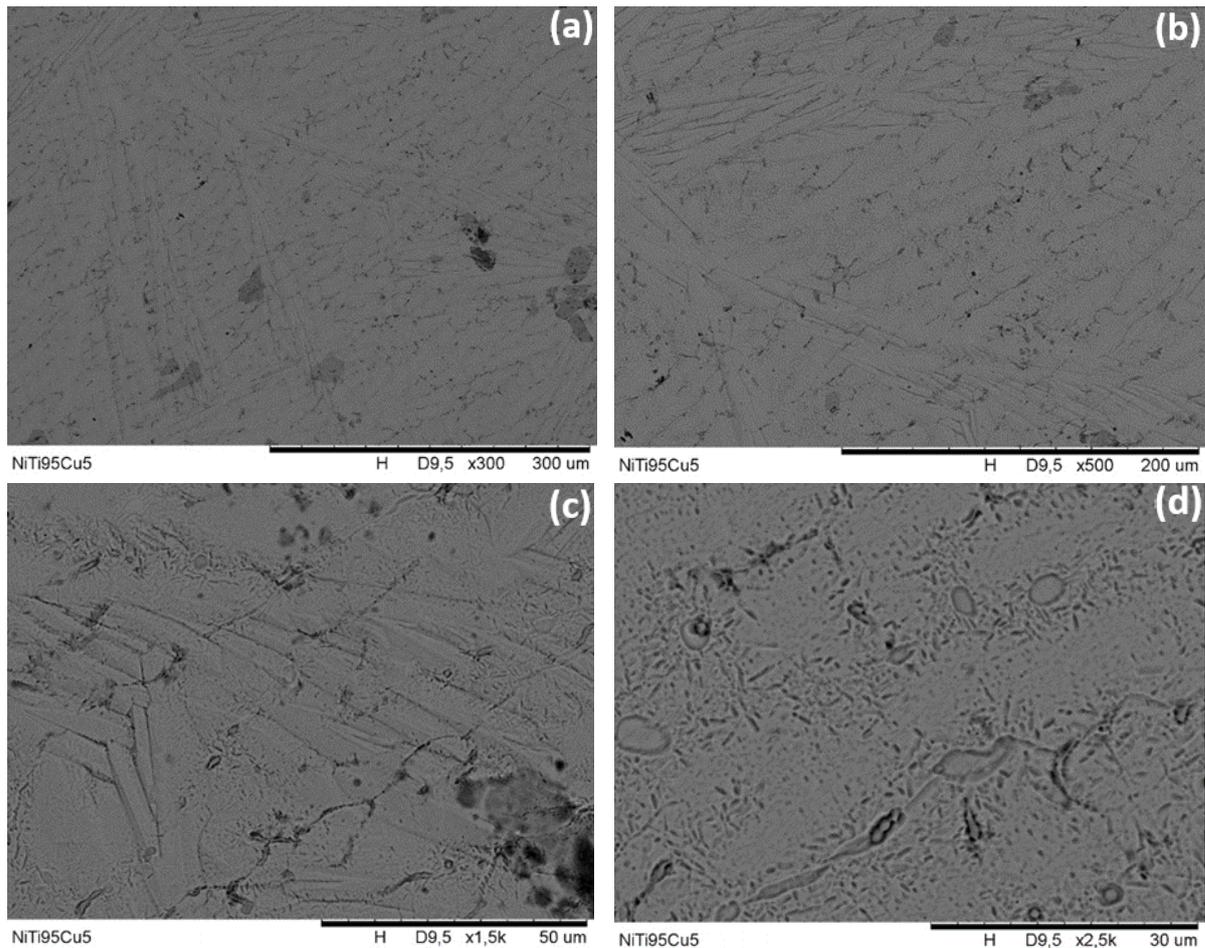
Fonte: O autor, 2021.

3.1.4.3 Liga (NiTi)₉₅Cu₅ (L3'')

As micrografias de MEV, no modo BSE, da Figura 55 apresentam distintas regiões da amostra com adição de 5% atômico de cobre, TT na condição do grupo 4. Observa-se nas imagens das Figs. 55(a-b), com aumentos de 300X e 500X, que a liga tratada termicamente, L3'', também apresenta três fases distintas sendo a fase matriz em cinza e duas fases secundárias. A fase maioritária em cinza claro e a fase minoritária em cinza escura que fica mais evidente na Fig. 55(d).

Diferentemente de todas as ligas ternárias discutidas nesse respectivo estudo, a liga L3'' apresentou uma microestrutura com matriz predominantemente martensítica e precipitados imersos na matriz, possivelmente intermetálicos a base de Ni, Ti e Cu. Além disso, a liga (NiTi)₉₅Cu₅ (L3''), tratada termicamente referente ao grupo 4, apresentou um decréscimo de concentração de intermetálicos a base de Ni, Ti e Cu dispersos na matriz martensítica em comparação com as outras ligas com 5%. Como descrito anteriormente, a temperatura inicial de transformação martensítica para uma liga com 6% de Cu é de 7,76 °C (SOUZA, 2006). A liga em estudo contém 5 % de Cu, composição muito próxima a estuda por Souza, logo espera-se uma microestrutura totalmente martensítica, como fica evidenciado nas micrografias, onde se observa a matriz predominantemente martensítica com diversos precipitados dispersos na matriz. Ale disso, a análise química geral da amostra apresenta a composição média de 45,62% atNi–50,14% atTi–4,24% atCu.

Figura 55 – Micrografias da liga L3'', obtida por MEV no modo BSE.



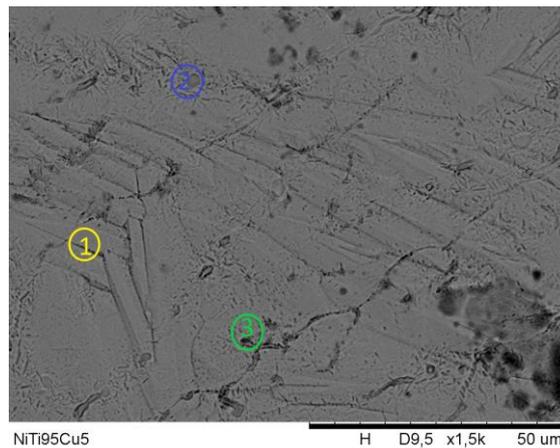
Legenda: (a) 300X; (b) 500X; (c) 1500X e (d) 2500X.

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 56 ilustra a micrografia de MEV, no modo BSE, com aumento de 1500X, da liga L3''. Observam-se três fases distintas, evidenciadas pelas tonalidades de cinza. Vale destacar, que fase secundária minoritária pode ser confundida com porosidade residual, entretanto, o formato alongado difere do formato circular dos poros, além disso, é possível observar a microestrutura diferenciada em regiões próximas aos contornos de grão onde se destaca a estrutura do tipo agulhas em pequenos tamanhos e que em muitos dos casos estão em torno de uma fase secundária com formato relativamente ovalado (Fig. 55(d)).

A análise composicional das fases mostra que os elementos Ni, Ti e Cu estão presentes em todas as fases da liga sendo de 41,64%Ni–54,35%Ti–4,01%Cu em percentagem atômica, para a matriz. Por outro lado, dada a complexidade da microestrutura e da pouca precisão de focalização do equipamento utilizado, a análise pontual das fases secundárias é imprecisa e foi desconsiderada neste estudo.

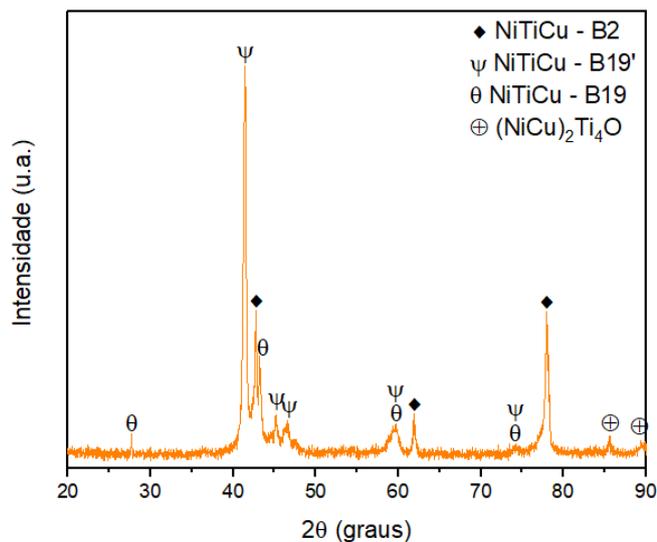
Figura 56 – Micrografia da liga L3''' obtida por MEV, no modo BSE, com aumento de 1500X.



Fonte: O autor, 2021.

Embora as micrografias de MEV mostrem regiões com microestrutura complexa, e as fases martensíticas tem basicamente a mesma composição, não foi possível identificar se há formação de fases pré-martensíticas. Para se ter uma melhor compreensão deste fenômeno é necessário o uso de DRX. A Figura 57 apresenta o padrão de DRX da amostra L3''' onde se observa a existência de picos correspondentes as fases B2, B19, B19' e $(\text{Ni,Cu})_2\text{Ti}_4\text{O}$, isto é, a amostra apresenta uma fração da fase pré-martensítica, possivelmente relacionada as agulhas dispersas nos contornos de grão.

Figura 57 – Difratoograma obtido na liga $(\text{NiTi})_{95}\text{Cu}_5$ (L3''').



Fonte: O autor, 2021.

Como discutido anteriormente, os tratamentos térmicos utilizados nas ligas ternárias neste estudo, têm como objetivo principal a transformação de fases austenita - martensita B19', de forma direta ($B2 \rightarrow B19'$) ou indireta ($B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$). Portanto, pode-se concluir que diferentemente dos outros TTs aplicados à liga (NiTi)₉₅Cu₅, a condição de resfriamento rápido a partir de 850 °C permitiu a formação da fase pré-martensítica B19 também como da fase martensita B19'. Esta afirmação é confirmada pelas imagens de MO das Figs. 58(a), e 58(b) que mostram as diferenças entre os dois tipos de martensitas. A martensita B19 apresenta o formato de agulhas alongadas em média de 10 µm, enquanto que a martensita B19' apresenta uma geometria lenticular com alongamento inferior a 5 µm, respectivamente.

Figura 58 – Micrografias da liga L3''' obtida por meio da MO com aumento de 100X.



Legenda: (a) agulhas martensíticas representadas de forma grosseira B19 e (b) agulhas martensíticas representadas de forma refinada B19'.

Fonte: O autor, 2021.

Importante destacar que as imagens de MO corroboram com as análises de MEV, EDS e DRX, onde a fase matriz é predominantemente martensítica B19', entretanto há determinada fração volumétrica da fase B19.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Todas as amostras binárias NiTi apresentaram uma composição química igual a composicional química fornecida pelo fabricante, isto é, Ni₅₁Ti₄₉. Assim como as amostras binárias, todas as ligas ternárias apresentaram uma composição similar a pré estabelecida no processo de fundição, contudo com exceção da liga (L3''), provavelmente por uma falha de detecção do EDS, todas as outras ligas apresentaram composições químicas elevadas de determinados elementos, provavelmente intermetálicos a base de Ni, Ti e Cu.
- As ligas binárias NiTi referente ao grupo 1 (sem tratamento), grupo 2 e grupo 3 apresentaram uma fase matriz predominantemente austenítica. As amostras binárias submetidas ao tratamento térmico do grupo 2 e 3, além da fase matriz austenítica B2, também apresentaram duas fases pertencente aos precipitados Ni₃Ti e Ni₄Ti₃ e uma quarta fase relacionado ao processo de óxido superficial, TiO₂. A formação do óxido está relacionada ao tempo de exposição da amostra na câmara do forno em temperatura relativamente alta e sem controle da atmosfera. Diferentemente das demais ligas binárias NiTi, a liga (L1'') apresentou uma fase predominantemente martensítica B19', proveniente do arrefecimento em baixa temperatura, além dos precipitados Ni₃Ti e Ni₄Ti₃ e do óxido TiO₂.
- Como apresentado na revisão bibliográfica, item 2.5.3, em ligas envelhecidas ricas em Ni, o precipitado metaestável Ni₄Ti₃ disperso na matriz B2 favorece a formação da fase R, apresentando uma transformação martensítica indireta ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$), contudo, este resultado não foi observado em nenhuma das 3 ligas binárias tratadas termicamente.
- As ligas ternárias com 10% de cobre referente ao grupo 1 (sem tratamento), grupo 2, grupo 3 e grupo 4 apresentaram uma fase matriz predominantemente austenítica B2. Ademais, também apresentaram duas fases pertencentes aos precipitados (Ni,Cu)₂Ti₄O e (Ni,Cu)₄Ti₃. Contudo, a liga (L2'') apresentou também a fase intermetálica (Ni,Cu)₃Ti. Diferente da liga binária (L1''), a liga (L2'') não apresentou uma fase predominantemente martensítica, como era esperado, provavelmente a alta adição de cobre diminui consideravelmente a temperatura de início da transformação martensítica ou inibe totalmente a transformação martensítica, portanto era necessário um arrefecimento em temperaturas negativas.
- As ligas ternárias com 5% de cobre referentes ao grupo 1 (sem tratamento), grupo 2 e grupo 3 apresentaram uma fase matriz predominantemente austenítica. Além da fase matriz austenítica, também apresentaram a fases intermetálicas (Ni,Cu)₄Ti₃ e (Ni,Cu)₂Ti₄O.

Diferentemente das demais ligas ternárias, a liga (L3'') apresentou a estrutura predominantemente martensítica B19', provavelmente o baixo teor de cobre (5 – 6% at. de Cu) propicia o início da transformação martensítica. Além da matriz martensítica B19', a liga (L3'') apresentou a fase B2 permanente, a fase pré-martensítica B19 e a fase (Ni,Cu)₂Ti₄O.

- Das duas fases pré-martensíticas discutidas neste estudo, fase R e fase B19, apenas a fase pré-martensítica B19 foi observada. Distintivamente das demais ligas ternárias, a liga (NiTi)₉₅Cu₅ (L3'') favoreceu o surgimento da fase intermediária B19, apresentando uma transformação martensítica indireta ($B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$). Em contrapartida, nenhuma liga binária discutida neste estudo apresentou a fase pré-martensítica R. Contudo, a liga binária (L1'') apresentou uma transformação martensítica direta ($B2 \rightarrow B19'$).

Como perspectivas futuras deste trabalho, ficam como sugestões futuras:

- Realizar a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas amostras, para identificar com exatidão as temperaturas de transformação de fase.
- Realizar os processos de tratamento térmico em ambientes com atmosfera controlada, para evitar o surgimento de óxidos superficiais.
- Analisar as propriedades mecânicas das ligas, por meio de ensaio de tração e microdureza Vickers.
- Analisar as propriedades elétricas da liga, por meio do ensaio de resistividade elétrica, pois trata-se de um método sensível na avaliação do EMF.

REFERÊNCIAS

- ADHARAPURAPU, R. R. *Phase Transformations in Nickel-rich Nickel-Titanium Alloys: Influence of Strainrate, Temperature, Thermomechanical Treatment and Nickel Composition on the Shape Memory and Superelastic Characteristics*. 2007. 437 f. These (Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering), University of California, San Diego, 2007.
- ALIAGA, L. C. R. *Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa*. 2007. 143 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2007.
- ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. Metals Park: ASM International, v. 3, p. 383, 1992.
- ASM HANDBOOK. Heat Treating of Nonferrous Alloys. ASM International, v. 4, p. 670, 2016.
- BUEHLER, W. J.; GILFRICH, J. V.; RILEY, R. C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition of TiNi. *Journal of Applied Physics*, v. 34, p. 1475-1477, 1963.
- CACCIAMANI, G.; SCHUSTER, J. C. *Cu-Ni-Ti (Copper-Nickel-Titanium)*, in: EFFENBERG, G.; ILYENKO, S. (Eds.), *Light Metal Ternary Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*, Springer-Verlag, Germany, p. 266-283, 2006.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 207, 208; 250-252; 234-240, 2008.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAMPOS, D. L.; ALMEIDA, T. C.; TOSETTI, J. P. V.; OTUBO, J. *Desenvolvimento da liga ternária NiTiCu com efeito de memória de forma para aplicações como atuadores*, p. 1984-1993. In: 70º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2015.
- COELHO, R. S. A.; GOMES, R. M.; MELO, T. A. Estudo das propriedades térmicas e microestruturas da liga Cu -11,8Al-0,5B e passíveis de memória de forma. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22º, p. 5532-5543, 2016.
- CRONEMBERGER, M. E. R. *Estudo da resistência à corrosão em ligas de memória de forma NiTiNb com diferentes teores de Nb*. 2018. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2018.
- DARJAN, C. Shape memory alloys. Seminarska Naloga. Univerza V Ljubljani Fakulteta Za Matematiko In Fiziko Oddelek Za Fiziko, Eslovénia, january, p. 20, 2007.
- DIAS, R. F. *Efeito da deformação cíclica nas propriedades mecânicas de uma liga níquel-titânio superelástica*. 2005. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) -

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2005.

DUERIG, T. W. et al. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, p. 499, 1990.

DUERIG, T.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. An overview of Nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering*. V. 273-275, p. 149-160, 1999.

DUERIG, T. W.; PELTON, A.; TREPANIER, C. Alloying and Composition. In: Nitinol, chapter 9, *ASM International*, book-in-progress, 2012.

ELIADES, T.; BRANTLEY, W. A. The inappropriateness of conventional orthodontic bond strength assessment protocols. *The European Journal of Orthodontics*, v. 22, p. 13-23, 2000.

ES-SOUNI, M.; ES-SOUNI, M.; FISCHER-BRANDIES, H. On the transformation behaviour, mechanical properties, and biocompatibility of two NiTi based shape memory alloys: NiTi₄₂ and NiTi₄₂Cu₇. *Biomaterials*, v. 22, pp. 2153- 2161, 2001.

FAN, G. et al. Origin of abnormal multistage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 52, p. 4351–4362, 2004.

FRENZEL, J. et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater*, v. 58, p. 3444–3458, 2010.

FRICK, C. P. et al. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*. v. 405, p. 34-49, 2005.

FUENTES, J. M. G.; GÜMPEL, P.; STRITTMATTER, J. Phase change behavior of Nitinol shape memory alloys. *Advanced Engineering Materials*, v. 4, p. 437-451, 2002.

FUKUDA, T. et al. Nucleation and selfaccommodation of the R-phase in Ti-Ni alloys. *Materials Transactions JIM*, v.33, p. 271-277, 1992.

FUNAKUBO, H. *Shape Memory Alloys*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1987.

GIL, F. J.; PLANELL, J. A. Effect of Copper Addition on the Superelastic Behavior of Ni-Ti Shape Memory Alloys for Orthodontic Applications. *Biomed. Mater*, v. 48, p. 682–688, 1999.

GIL, F. J. et al. Microstructural, Mechanical and cytotoxicity evaluation of different NiTi and NiTiCu shape memory alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 15, p. 1181-1185, 2004.

HARA, T. et al. Structure Study of R-phase in Ti– 0.23 at.%Ni and Ti–47.15 at.%Ni–1.50at.%Fe alloys. *Materials Transactions JIM*, v. 38, p. 11-17, 1997.

HASKINS, J. B.; LAWSON, J. W. Finite Temperature Properties of NiTi from First Principles Simulations: Structure, Mechanics, and Thermodynamics. *Journal of Applied Physics*, v. 121, p. 205103.1 – 205103.15, 2017.

HOLTZ, R. L.; SADANANDA, M. A.; IMAM, M. A. Fatigue thresholds of NiTi alloy near the shape memory transition temperature. *International Journal of Fatigue*, v. 21, p. S137-S145, 1999.

HUANG, X.; ACKLAND, G. J.; RABE, K. M. Crystal structures and shape–memory behaviour of NiTi. *Nature Materials*, v. 2, p. 307-311, 2003.

HUMBEECK, J. V. Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 273-275, p. 134-148, 1999.

KASSAB, E. J. *Influência da composição da liga e do tratamento eletroquímico na resistência à corrosão de ligas à base de NiTi para aplicações biomédicas*. 2013. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

KOSKIMAKI, D.; MARCINKOWSKI, M. J.; SASTRI, A. S. *Solid state diffusional transformations in the near-equiatomic nickel-titanium alloys*. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (1969).

KUHN, G.; TAVERNIER, B.; JORDAN, L. Influence of structure on nickel-titanium endodontic instruments failure. *Journal of Endodontics*, v. 27, p. 516-520, 2001.

KUSAGAWA, M.; NAKAMURA, T.; ASADA Y. Fundamental Deformation and Recovery Behaviors of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy. *JSME International Journal*, vol. 44, p. 57 – 63, 2001.

LIANG, C.; ROGERS, C. A. One-dimensional thermomechanical constitutive relations of shape memory materials. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 1, p. 207-234, 1990.

LIU, Y. et al. Cyclic deformation of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 273 -275, p. 673-678, 1999.

LOPEZ, H.F.; SALINAS, A.; CALDERÓN, H. Plastic Straining on the microstructure of a Ti-rich NiTi shape memory alloy. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 32A, p. 717-729, 2001.

MARGOLIN, H. M.; ENCE, E.; NIELSEN, J. P. Titanium-nickel phase diagram. *Trans. AIME*, v. 197, p. 243-247, 1953.

MASSALSKI, H. et al. Chapter 2 Phase diagrams in alloy systems. *Pergamon Material Series*, v. 13, p. 7-80, 1990.

MCNEESE, M. D; LAGOUDAS, D. C.; POLLOCK, T. C. Processing of Ni-Ti from elemental powders by hot isostatic pressing. *Materials Science and Engineering*, v. A280, p. 334-348, 2000.

MELTON, K. N.; MERCIER, O. Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, v. 27, p. 137-144, 1979.

MIYAZAKI, S.; SUIZU, M.; OTSUKA, K.; TAKASHIMA, T. *Effect of various factors on fatigue crack propagation rate in Ti-Ni alloys*. In: OTSUKA, K.; SHIMIZU, K., editors. Proc MRS International Meeting on Advanced Materials. Pittsburgh: Materials Research Society; v. 9, p. 263-268, 1989.

MIYAZAKI, T. K.; OTSUKA, K. Martensitic Transformation. In: Proceeding International Conference. *Journal of Physics*. ICOMAT. Leuven, Belgium, v. 4, p. 813, 1982.

MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K.; SUZUKI, Y. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in Ti-50.6at%Ni alloy. *Scripta Metallurgica*, v. 15, p. 287-292, 1981.

MIYAZAKI, S. Martensitic transformation in TiNi alloys. In: MIYAZAKI, S.; FU, Y. Q.; HUANG, W. M. *Thin Film Shape Memory Alloys Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press, p. 73-87, 2009.

MOBERLY, W. J. *Mechanical Twinning and Twinless Martensite in Ternary TiNi Alloys*. 1989. 312 f. These (Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering), Stanford University, 1989.

MOBERLY, W. J; MELTON, K. N. *Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys*. [A. do livro] T. W. Duerig, et al. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, pg. 46-57, 1990.

NISHIDA, M., WAYMAN, C. M., HONMA, T. Precipitations Processes in Near Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys. *Materials Transaction*, v. 17A, p. 1505-1515, 1986.

ORÉFICE, R. L; PEREIRA, M. M; MANSUR, H. S. *Biomateriais, Fundamentos & Aplicações*. Cultura Médica. Reimpressão. P. 51-58, 2012.

OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments on research of shape memory alloys. *Intermetallics*, v. 7, p. 511-528, 1999.

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

OTSUKA, K.; WAYMANN, C. M. *Shape memory materials*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 284, 1998.

PAULA, A. S. *Tratamento termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti: Caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma*. 2006. 188 f. Tese (Doutorado Ciências dos Materiais) – Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

PESSANHA, E. M. R. *Análise de estrutura e propriedades da liga TiNi com o efeito de memória de forma sujeita a tratamentos térmicos e deformação*. 2012. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2012.

PIAO, M.; MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Characteristics of deformation and transformation in $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ shape memory alloy. *Materials Transactions JIM*, v. 33, p. 346–353, 1992.

POOPLE, D. M.; HUME-HOTHERY; W. The equilibrium diagram of the system nickel-titanium. *J.Inst. Metals*, v. 83, p. 473-474, 1974.

PURDY, G. R.; PARR, J. G. A study of the titanium-nickel system between Ti_2Ni and $TiNi$. *Trans. AIME*, V. 221, p. 636-639, 1961.

RAMAIAH, V. K.; SAIKRISHNA, C. N.; BHAUMIK, S. K. Processing of Ni-Ti Shape Memory Alloy Wires. *Proceedings of International Conference on Smart Materials Structures and Systems*, v. 28-30, p. 141-147, 2005.

REED-HILL, R. E. *Princípios da Metalurgia Física*. 2ª ed. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, p. 776, 1982.

RUSSEL, S. M.; PELTON, R. *Proceedings of the international conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. 1ª. ed. Pacific Grove: SMST, 2001.

SABURI, T. *Ti-Ni shape memory alloys*. In: OTSUKA, K., WAYMANN, C.M. Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press, p. 49-96, 1998.

SACHDEVA, R. C. L.; MIYAZAKI, S.; DUGHAISH, Z. H. Nitinol as a Biomedical Material. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, p. 1-13, 2016.

SASHIHARA, E. M. *Produção da Liga Ni-Ti com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização*. 2007. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

SHAW, J. A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 43, p.1243-1281, 1995.

SILVA, N. J. *Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando análise dinâmico-mecânica (DMA)*. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SITTNER, P. et al. R-phase Transformation Phenomena in Thermo-Mechanically Loaded NiTi of crystals. *Mechanics of Materials*, v. 38, p.475-492, 2006.

SOUZA, A. C. R. A. *Características Estruturais e Propriedades Mecânicas de Fios Ortodônticos de Níquel-Titânio*. 2006. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2006.

SUZUKI, Y. Fabrication of shape memory alloys. In: OTSUKA, K., WAYMANN, C.M. Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press, p. 133-148, 1998.

TAMIYA, T. et al. In-situ Observations of R-phase Transformation in a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ Alloy by Electron Microscopy. *Materials Transactions JIM*, v. 39, p. 714-723, 1998.

UCHIDA, K. et al. Effect of Nb Content on Martensitic Transformation Temperatures and Mechanical Properties of Ti-Ni-Nb Shape Memory Alloys for Pipe Joint Applications. *Materials Transactions*, v. 48, p. 445-450, 2007.

VAN LOO, F.; BASTIN, G.; LEENEN, A. Phase relations in the ternary Ti-Ni-Cu system at 800 and 870 °C. *Journal of the Less Common Metals*, v. 57, p. 111-121, 1978.

VILLARINHO, D. J. et al. Caracterização parcial de liga Nitinol atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. *Estudos Tecnológicos*, v. 6, p. 01-10, 2010.

WADA, B. K.; FANSON, J. L.; CRAWLEY, E. F. Adaptive structures. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 1, p.157-174, 1990.

WAITZ, T. The self-accomodated morphology of martensite in noncrystalline NiTi shape memory alloys. *Acta materialia*, v. 53, p. 2273-2283, 2005.

WASILEWSKI, R. J. Stress-assisted martensite formation in TiNi. *Scripta Metallurgical*, v. 5, p. 127-130, 1971.

WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. *An Introduction to Martensite and Shape Memory*. [A. do livro] T. W. Duerig, et al. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London: Butterworth-Heinemann, p. 3-20, 1990.

WIGGERS, W. D. S. *Estudo sobre a Influência do tratamento térmico na superelasticidade dos fios de Nitinol*. 2007. 78 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

WU, S. K.; Lin, H. C. Recent development of Ni-Ti based shape memory alloys in twain. *Materials Chemistry and Physics*, v. 64, p. 81-92, 2000.

WU, M. H. *Fabrication of nitinol materials and components. in: shape memory and superelastic technologies*. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. Kunming, p. 285-292, 2001.

WU, M. H. Fabrication of nitinol materials and components. in: shape memory and their applications. *Materials Science Forum*, v. 394-395, p. 285-292, 2002.

ZHU, W. J.; DUARTE, L. I.; LEINENBACH, C. Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Ti system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 47, p. 9-22, 2014.