

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS
DE TRANSFORMAÇÃO E NA TENDÊNCIA DE AMORFIZAÇÃO EM FITAS
Ti-Cu-Ni

Alana Pereira Ramos

Campina Grande
Agosto/2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS
DE TRANSFORMAÇÃO E NA TENDÊNCIA DE AMORFIZAÇÃO EM FITAS
Ti-Cu-Ni

Alana Pereira Ramos

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Walman Benício de Castro
Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande
Agosto/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R175i Ramos, Alana Pereira.
Influência da velocidade de resfriamento nas temperaturas de transformação e na tendência de amorfização em fitas Ti-Cu-Ni / Alana Pereira Ramos. – Campina Grande, 2014.
59 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Walman Benício de Castro".
Referências.

1. Ligas Ti-Cu-Ni. 2. Solidificação Rápida. 3. Ligas Amorfas. 4. Metais Vítreos. I. Castro, Walman Benício de. II. Título.

CDU 620.1(043)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu companheiro de todos os momentos,
Robson Alves Santos.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012).
- Licenciada em Matemática pela UEPB (2008).

**INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS
DE TRANSFORMAÇÃO E NA TENDÊNCIA DE AMORFIZAÇÃO EM FITAS Ti-
Cu-Ni**

Alana Pereira Ramos

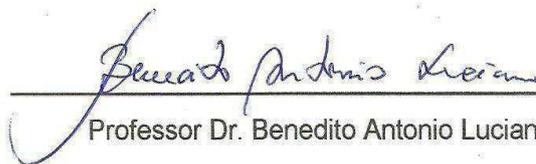
Dissertação aprovada em 07 de agosto de 2014, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:



Professor Dr. Walman Benício de Castro
Orientador
UAEM - UFCG



Professor Dr. Carlos José de Araújo
Examinador – Membro Interno
UAEM - UFCG



Professor Dr. Benedito Antonio Luciano
Examinador – Membro Externo
DEE – UFCG

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, por sempre está ao meu lado me ajudando tomar as decisões corretas e por sempre me conceder saúde.
- Aos meus pais, Maria de Lourdes Santos Pereira e Antonio Carlos Pereira Ramos pelo amor, carinho, dedicação e por me apoiarem em todas as decisões da vida.
- Ao meu marido, Robson Alves por sempre está ao meu lado apoiando e incentivando o meu crescimento profissional.
- Ao Professor Walman Benicio de Castro por toda dedicação, orientação e tempo disponibilizado durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos Professores Carlos José de Araújo e Benedito Antonio Luciano pelas contribuições para que este trabalho pudesse ser concluído.
- Aos meus amigos do LaMMEA que de forma direta ou indireta, contribuíram com minha vida acadêmica e para o desenvolvimento desse trabalho.
- Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais o qual sou participante e viabilizou financeiramente o meu curso.

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO NAS TEMPERATURAS
DE TRANSFORMAÇÃO E NA TENDÊNCIA DE AMORFIZAÇÃO DE FITAS
Ti-Cu-Ni

RESUMO

As ligas ternárias de Ti-Cu-Ni com memória de forma são conhecidas por apresentarem transformação de fase característica e propriedades semelhantes às ligas binárias Ti-Ni. Estudos realizados com ligas ricas em cobre mostraram que a adição de cobre nas ligas de Ti-Ni reduz a histerese de resposta do efeito de memória de forma e aumenta a TFA (tendência de formação de fase amorfa) ainda pouco estudada com altas porcentagens de cobre. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da velocidade de resfriamento nas temperaturas de transformação e na tendência de amorfização em fitas de Ti-Cu-Ni resfriadas rapidamente. Para tanto, foram produzidas duas fitas Ti01 (Ti_{43,5} Cu_{37,8} Ni_{18,7}) e Ti02 (Ti_{58,4} Cu_{25,6} Ni_{16,0}) pelo processo *melt spinning*, variando-se a velocidade linear da roda em 21 m/s e 63 m/s. As amostras foram caracterizadas utilizando-se técnicas DSC, DR-X, RET e MO. Após essa caracterização pode-se afirmar que a técnica de *melt spinning* permite a produção de fitas muito finas, da ordem de micrômetros, em apenas uma etapa de processamento, assim como também foi possível a produção de fitas amorfas, do sistema Ti-Cu-Ni, sem nenhuma fase cristalina como observado na fita Ti01 e Ti 02 obtidas com velocidade linear de 63m/s. O tratamento térmico foi suficiente para remover todos os defeitos produzidos pelo processo de solidificação rápida e produzir um rápido crescimento de grão, favorecendo o aumento das temperaturas de transformação martensíticas e austeníticas.

Palavras-chave: Ligas Ti-Cu-Ni. Solidificação rápida. Ligas amorfas. Metais vítreos.

INFLUENCE OF COOLING RATE IN THE TRANSFORMATION
TEMPERATURES AND THE GLASS FORMING ABILITY IN TI-CU-NI
RIBBONS

ABSTRACT

Ternary alloys with shape memory Ti-Cu-Ni are known to submit a characteristic phase transformation and properties similar to the and Ti-Ni binary alloy . Studies with rich-copper alloys showed that the addition of copper in alloys Ti-Ni reduces the hysteresis response of the shape memory effect and increases the TFA (tendency to form amorphous phase) still little studied with high percentages of copper. Thus, this study aimed to evaluate the influence of cooling rate on the transformation temperatures and on the tendency of Cu-Ni-Ti ribbons rapidly solidified. Therefore, two ribbons TI01 (Ti_{43.5} Cu_{37.8} Ni_{18.7}) and TI02 (Ti_{58.4} Cu_{25.6} Ni_{16.0}) were produced by melt spinning process, varying the wheel linear velocity 21 m/s and 63 m/s. The samples were characterized using DSC, X-DR, RET and MO and techniques. *Melt spinning* technique allows the production of very thin ribbons of the order of microns, in one processing step, as it was also possible to produce amorphous ribbons, the system Ti-Cu-Ni, without crystalline phase as observed in TI01 and 02 TI02 with linear velocity of 63m/s. The heat treatment was sufficient to remove all defects produced by rapid solidification process and produce a rapid grain growth, favoring the increase of temperatures of martensitic and austenitic transformation.

Keywords: Alloys Ti-Cu-Ni. Rapid solidification. Amorphous alloys. Glassy metals.

PUBLICAÇÕES

- RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B. Influência da velocidade de rotação do melting spinning nas temperaturas de transformação de fitas Ni-Ti-Cu com efeito de memória de forma. In: Congresso Ibero-Americano de engenharia Mecânica, Argentina, 2013, Argentina. **Anais do congresso ibero-americano de engenharia mecânica**, Argentina, 2013.

- RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B. Influência do percentual de cobre nas temperaturas de transformação de fitas Ti-Cu-Ni com efeito de memória de forma. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2014, Uberlândia. **Anais do Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Uberlândia, Brasil, 2014.

- CASTRO, W. B.; RAMOS, A. P. Influência da velocidade de solidificação na capacidade de amorfização de uma liga Ni-Ti-Cu. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2014, Uberlândia. **Anais do Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 2014.

- CASTRO, W. B.; RAMOS, A. P. Influência do tratamento térmico nas temperaturas de transformação de ligas Ni-Ti-Cu solidificadas rapidamente com efeito de memória de forma. In: 69^o Congresso ABM Internacional, 2014, São Paulo. **Anais do 69^o Congresso ABM Internacional**, São Paulo, Brasil, 2014.

SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SÚMARIO	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Materiais Amorfos e vidros metálicos.....	5
3.2. Parâmetros para análise da TFA das composições.....	8
3.3. Efeito de Memória de Forma	10
3.3.1. Efeito de memória de forma simples.....	11
3.3.2. Efeito de memória de forma duplo (reversível).....	12
3.4. Transformação martensita	13
3.4.1. Morfologia da fase martensítica.....	14
3.4.2. As temperaturas características da transformação martensítica.....	14
3.4.3. A termoelasticidade da fase martensítica.....	16
3.4.4. Transformações em ligas a base de Titânio.....	18
3.5. Ligas com memória de forma.....	19
3.5.1. Ligas de Ti-Cu-Ni.....	19
3.6. Técnicas de Solidificação Rápida.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS... ..	22
4.1. Materiais	22
4.2. Métodos.....	23
4.2.1. Produção das Ligas.....	23
4.2.2. Produção das Fitas.....	25
4.2.3. Tratamento Térmico.....	26

4.2.4.	Caracterização das fitas.....	26
4.2.4.1	Análise Calorimétrica.....	26
4.2.4.2.	Difração de raios-x (DRX).....	27
4.2.4.3.	Teste de Resistência Elétrica em função da temperatura.....	28
4.2.4.4.	Preparação metalográfica e Microscopia Ótica	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1.	Influência da velocidade de rotação da roda na espessura da fita.....	32
5.2.	Influência da velocidade de rotação da roda na tendência de amorfização e na microestrutura.....	33
5.3.	Análise das temperaturas de transformação nas fitas sem tratamento térmico.....	41
5.4.	Análise das temperaturas de transformação nas fitas com tratamento térmico.....	47
6.	CONCLUSÕES	52
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
8.	REFERÊNCIAS.....	54

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1: Resumo dos parâmetros propostos para avaliar a TFA de ligas metálicas.....	10
Tabela 2: Composição das fitas e velocidades linear da roda.....	23
Tabela 3: Elementos e suas respectivas soluções de decaagem.....	24
Tabela 4: Dados obtidos dos termogramas de DSC das fitas Ti01 e Ti02.....	36
Tabela 5. Valores das temperaturas de transformação das fitas sem tratamento térmico.....	43
Tabela 6. Valores das temperaturas de transformação das fitas tratadas termicamente.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1: Variação de volume em função da temperatura no resfriamento.	6
Figura 2: Termograma de ligas cristalina, vítrea e amorfa.....	6
Figura 3: Representação esquemática do efeito de memória de forma para uma liga Ni-Ti.....	11
Figura 4: Efeito memória de forma reversível (EMFR).....	12
Figura 5: Estrutura martensítica típica de uma LMF Cu-Al-Ni.....	14
Figura 6: Transformações de fase e respectivas estruturas atômicas.....	16
Figura 7: Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF.....	17
Figura 8: Caminhos de transformação para ligas à base de NiTi.....	18
Figura 9: Representação esquemática do processo <i>melt spinning</i>	21
Figura 10: Diagrama e mapa gerado pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.....	22
Figura 11: Fluxograma representativo da metodologia empregada.....	23
Figura 12: Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas pelo equipamento <i>melt-spinning</i>	25
Figura 13: Forno elétrico marca EDG (modelo Platiniun Quartz).....	26
Figura 14: Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo Q20 marca TA Union.....	27
Figura 15: Plataforma experimental de medição da resistência elétrica em função da temperatura em amostras de LMF.....	29
Figura 16: Amostra da fita de Ti-Cu-Ni preparada para ensaio de variação de resistência elétrica em função da temperatura.....	29
Figura 17: Fitas (a) Ti 01 com velocidade de 21 e 63 m/s, respectivamente, (b) Ti02 com velocidade de 21 e 63 m/s, respectivamente.....	30
Figura 18: Máquina politriz ,modelo Arapol E, fabricante Arotec.....	31
Figura 19: Microscópio Olympus modelo BX51.....	31
Figura 20: Relação entre a espessura da fita e a velocidade de rotação do <i>melt spinning</i> para as fitas com Ti01 e Ti 02.....	32

Figura 21: Difrátogramas da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	34
Figura 22: Difrátogramas da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	34
Figura 23: Difrátogramas das fitas Ti01 e Ti02 obtidas com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	35
Figura 24: Termogramas de DSC das fitas Ti01 e Ti02 obtidas com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	36
Figura 25: Microscopia ótica da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	38
Figura 26: Microscopia ótica da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	39
Figura 27: Microscopia ótica da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	40
Figura 28: Microscopia ótica da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	40
Figura 29: Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	42
Figura 30: Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	42
Figura 31: Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	43
Figura 32: Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	44
Figura 33: Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	45
Figura 34: Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	45
Figura 35: Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	46
Figura 36: Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	46

Figura 37: Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	37
Figura 38: Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	48
Figura 39: Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.....	49
Figura 40: Difratoograma da fita Ti02 tratada termicamente e obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	49
Figura 41: Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.....	50

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A_f - temperatura final de transformação austenítica
Al – Alumínio
 A_s - temperatura inicial de transformação austenítica
B2 – fase austenita
B19 – fase martensítica ortorrômbica
B19' – fase martensítica monoclinica
Ccc – Cúbica de Corpo Centrado
Co – Cobalto
Cr – Cromo
DR-X – Difração de Raio-x
DSC - Differential Scanning Calorimeter
EMF - Efeito de memória de forma
EMFR - Efeito de memória de forma reversível
Fe - Ferro
 g/cm^3 - gramas por centímetro cúbico
J - Joule
K/s - Kelvin por segundos
K – kelvin
LMF – Liga com Memória de Forma
 M_f - temperatura final de transformação martensítica
MO – Microscopia Ótica
MPa - Megapascal
 M_s - temperatura inicial de transformação martensítica
O – oxigênio
 R_c – Taxa crítica de resfriamento
RET – Resistência Elétrica em Função da Temperatura
Pa – Pascal
Pd – Paládio
T – Temperatura
TFA – Tendência de Formação de fase Amorfa

T_g – temperatura de transição vítrea
 T_l – Temperatura líquidos
 T_m – temperatura de fusão
 T_{rg} – temperatura reduzida de transição vítrea
Ti-Cu-Ni – Titânio – Cobre - Níquel
Ti – Ni - Titânio – Níquel
 T_x – temperatura de cristalização
UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
Zn - Zinco
 μm - micronmetro
 μ - micron
%at – percentual atômico
 ΔT_x – intervalo de líquido super-resfriado

1. INTRODUÇÃO

Ao resfriar um metal líquido abaixo de sua temperatura de fusão inicia-se um processo de solidificação, que pode dar origem a estruturas cristalinas, quasicristalinas ou amorfas. Na estrutura cristalina, os átomos estão arranjados periodicamente; na estrutura quasicristalina, não há periodicidade devido à ausência da simetria translacional; já o sólido amorfo, possui estrutura completamente aleatória, não tendo ordem de longo alcance (Kawazoe *et al.*, 1997).

A ocorrência da estrutura amorfa em ligas metálicas depende, fundamentalmente, do tipo de ligação química do material, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química (Kawazoe *et al.*, 1997). Como o tipo de ligação desses materiais metálicos favorece o rearranjo dos átomos de forma rápida, apenas impondo certas condições (altas taxas) de resfriamento é que se torna possível obter estruturas amorfas.

As ligas vítreas são ligas com estrutura amorfa, mas que se observa nesses materiais a ocorrência de um líquido super-resfriado que permanece “estável” dentro de uma faixa de temperatura quando em aquecimento contínuo, antes que a cristalização ocorra. Em 1960, foi publicado pela primeira vez, um artigo anunciando a produção de uma liga metálica binária, a base de Pd, com estrutura amorfa obtida por solidificação rápida (Klement *et al.*, 1960). No final da década de 80, um grupo japonês liderado pelo professor Akihisa Inoue, começou a desenvolver ligas vítreas de multicomponentes com taxas críticas de resfriamento. Pesquisas recentes na Universidade Federal de São Carlos tem investigado a tendência de amorfização em ligas a base de titânio (Mendes *et al.*, 2012).

Em 2006, foram desenvolvidas rotas de processamento, assim como novas composições, que tendo alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA) possibilitam a produção de peças que podem chegar a dimensões de até 10 mm de diâmetro, como pode ser visto no trabalho publicado por Zhang *et al.* (2001) para ligas à base de cobre e zircônio, utilizando a técnica de coquilhamento. Um dos parâmetros que mais influencia

na TFA é a composição, por isso, a exatidão composicional é muito importante, pois a variação de apenas 1% at. de certos elementos constituintes da liga podem alterar drasticamente a TFA e, conseqüentemente, a taxa crítica de resfriamento. Além disso, a presença desses elementos de ligas como impurezas podem favorecer a nucleação heterogênea, comprometendo a cristalização (Castro e Luciano, 2009).

O grande interesse nessas ligas vítreas é devido as suas excelentes propriedades, que variam de acordo com a composição, tais como: elevada resistência mecânica aliada a uma boa tenacidade, alta resiliência, boa resistência à corrosão, alta permeabilidade magnética, além de ter boa “estabilidade” do líquido super-resfriado que permite a conformação desses materiais de maneira semelhante a vidros de óxidos ou polímeros termoplásticos (Inoue et al., 2008; Trexler e Thadhani, 2010).

Algumas das técnicas utilizadas para a obtenção de vidros metálicos são: “resfriamento contra superfície metálica”, e técnicas envolvendo deposição por evaporação de finas camadas sobre uma superfície resfriada. Entre os métodos tipo “resfriamento contra uma superfície metálica”, o mais utilizado é o chamado *melt spinning*. Por esta técnica também se pode obter fitas a base de titânio que apresentam o efeito de memória de forma (EMF). A principal vantagem dessa nova tecnologia está no fato de que ela permite, mediante o resfriamento rápido, a obtenção de fitas com estrutura amorfa ou parcialmente amorfa, que depois do tratamento térmico, se tornam estruturas micro-cristalinas ou nano-cristalinas com um fino grau de dispersão da ordem 1-2, o que não é possível obter por meio da tecnologia convencional de processamento de ligas com efeito de memória de forma. Pode ser enfatizado aqui, também, que essa nova tecnologia é simples, não necessita de multi-estágios, é de baixo custo por ser realizado em poucos estágios e é ecologicamente pura (Zheng *et. al.*, 2012).

As ligas ternárias de Ti-Cu-Ni com memória de forma são conhecidas por apresentarem transformação de fase característica e propriedades semelhantes às ligas binárias Ti-Ni (He *et al.*, 2009). Estudos realizados com ligas ricas em cobre mostraram que a adição de cobre nas ligas de Ti-Ni reduz

a histerese de resposta do efeito de memória de forma e aumenta a TFA (tendência de formação de fase amorfa) ainda pouco estudada com altas porcentagens de cobre (Nam *et al.*, 1990; Kang *et al.*, 2008). Nam *et al.* (2010) produziu fitas Ti-Cu-Ni com alta porcentagem de cobre por meio da técnica *melt overflow* e obteve uma estrutura metaestável consistindo das fases B19 e B2. A técnica *melt spinning* também tem sido utilizada para fabricar fitas Ti-Cu-Ni com alto teor de cobre (He *et al.*, 2009). Assim, pode-se concluir que através da técnica de solidificação rápida é possível obter uma maior gama de ligas ricas em cobre com memória de forma.

As ligas de Ni-Ti são as ligas que apresentam melhores resultados quanto à resposta de recuperação de forma, em torno de 8% (Stoeckel, 1989) e a introdução de cobre nessas fitas vem acrescentar benefícios tais como: menor custo, melhor superelasticidade e menor histerese de transformação. Infelizmente, teores superiores a 10% de cobre tornam as ligas Ti-Cu-Ni frágeis, e, portanto, não podem ser deformadas em forma de fios ou chapas, como necessário para aplicações em atuadores (Kang *et al.*, 2010).

A presente dissertação está inserida nesse cenário, procurando contribuir com os esforços que vêm sendo realizados para avaliar a influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação e na tendência de amorfização em fitas obtidas a partir de ligas Ti-Cu-Ni contendo altas porcentagens de cobre.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar a influência da velocidade de resfriamento na tendência de amorfização e nas temperaturas de transformação em fitas Ti-Cu-Ni.

Em termos específicos o trabalho visa:

1. Observar a influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação de fases e na tendência de amorfização das fitas solidificadas rapidamente;
2. Avaliar a influência do tratamento térmico nas temperaturas de transformação de fases das fitas solidificadas rapidamente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais amorfos e vidros metálicos

A ocorrência da estrutura amorfa em ligas metálicas depende, fundamentalmente, do tipo de ligação química do material, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química (Kawazoe *et al.*,1997). Como o tipo de ligação desses materiais metálicos favorece o rearranjo dos átomos de forma rápida, apenas impondo certas condições (altas taxas) de resfriamento é que se torna possível obter ligas metálicas, a partir do estado líquido, cujos átomos, se agrupam de maneira aleatória, ou seja, não possuem estrutura ordenada espacialmente de longo alcance. Sólidos formados desta maneira recebem a denominação geral de sólidos amorfos.

Quando se aquece um material que possui estrutura amorfa, a cristalização pode ocorrer de duas formas. Primeira, a cristalização inicia-se antes de se atingir a temperatura de transição vítrea (T_g); ligas com esse comportamento são denominadas de ligas amorfas. Segunda, a cristalização inicia-se com a temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g) e apresentam um intervalo de temperatura em que se tem um estado de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$, faixa de temperatura entre a transição vítrea (T_g) e o início da cristalização (T_x)), nesse intervalo o metal apresenta-se como um líquido viscoso. Sua viscosidade varia de 10^3 a 10^7 Poasi. Ligas com esse comportamento são denominadas de ligas vítreas (Rios *et al.* 2006). Na Figura 1 é apresentado o comportamento do volume específico, de um material cristalino e de um material amorfo, em função da temperatura, durante o resfriamento.

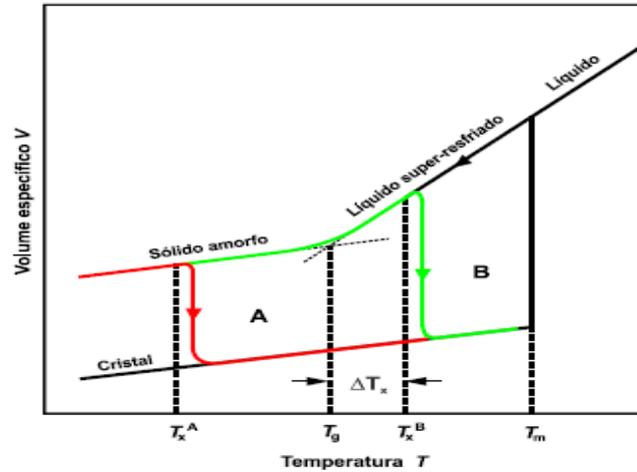


Figura 1. Variação do volume específico em função da temperatura durante o resfriamento. Fonte: Mendes (2013).

Na Figura 2 é apresentado um termograma típico de uma análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para uma liga cristalina, uma liga vítrea e uma liga amorfa. Essa faixa de temperatura do intervalo de líquido super-resfriado, observado na liga vítrea, indica a faixa de processabilidade do material vítreo, acima de T_g e abaixo de T_x , onde a baixa viscosidade permite a conformação plástica sem que haja cristalização (Oliveira *et al.* 2000, Oliveira *et al.* 2001).

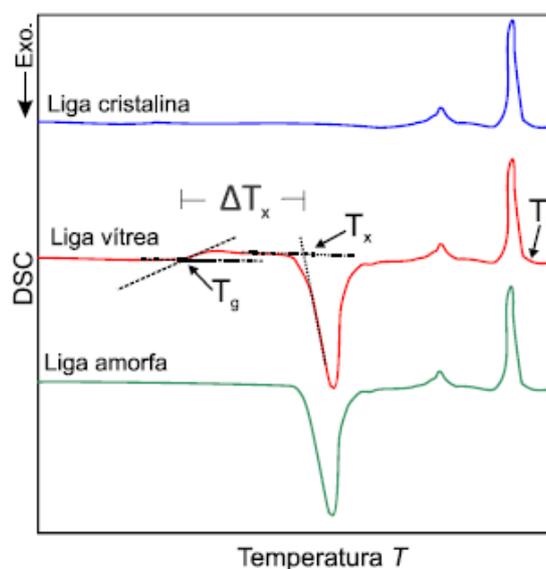


Figura 2. Termograma de ligas cristalina, vítrea e amorfa. Fonte: Mendes (2013).

Em 1960, foi publicado pela primeira vez, um artigo anunciando a produção de uma liga metálica binária à base de Pd, com estrutura amorfa, obtida por solidificação rápida (Klement *et al.*, 1960). No final da década de 80, um grupo japonês liderado pelo professor Akihisa Inoue, começou a desenvolver ligas vítreas de multicomponentes com taxas críticas de resfriamento. Pesquisas recentes na Universidade Federal de São Carlos tem investigado a tendência de amorfização em ligas a base de titânio (Mendes *et al.*, 2012). Em 2006, foram desenvolvidas rotas de processamento, assim como novas composições que tendo alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA) possibilitam a produção de peças que podem chegar a dimensões de até 10 mm de diâmetro, como pode ser visto no trabalho publicado por Zhang *et al.* (2001) para ligas à base de cobre e zircônio, utilizando a técnica de coquilhamento.

Um dos parâmetros que mais influência na TFA é a composição, por isso, a exatidão composicional é muito importante, pois a variação de apenas 1% at. de certos elementos constituintes da liga podem alterar drasticamente a TFA e, conseqüentemente, a taxa crítica de resfriamento, isso foi verificado por Chun Li Dai (Dai *et al.*, 2006). A presença desses elementos de ligas como impurezas podem favorecer a nucleação heterogênea comprometendo a cristalização (Castro e Luciano, 2009). Além disso, a presença de oxigênio durante a fusão pode causar a oxidação dos elementos e assim o aparecimento de heterogeneidades, facilitando a cristalização e diminuindo a TFA da liga. Assim, serão necessárias taxas de resfriamento ainda mais altas para que se possa ter a supressão da cristalização.

O grande interesse nessas ligas vítreas é devido as suas excelentes propriedades, que variam de acordo com a composição, tais como: elevada resistência mecânica aliada a uma boa tenacidade, alta resiliência, resistência à corrosão, alta permeabilidade magnética, além de ter boa “estabilidade” do líquido super-resfriado que permite a conformação desses materiais de maneira semelhante a vidros de óxidos ou polímeros termoplásticos (Inoue *et al.*, 2008; Trexler e Thadhani, 2010).

Algumas das técnicas utilizadas para a obtenção de vidros metálicos são: "resfriamento contra superfície metálica", e técnicas envolvendo deposição por evaporação de finas camadas sobre uma superfície resfriada. Entre os métodos tipo "resfriamento contra uma superfície metálica", o mais utilizado é o chamado *melt-spinning*. Por esta técnica também se pode obter fitas a base de titânio que apresentam o efeito de memória de forma (EMF). A principal vantagem dessa nova tecnologia está no fato de que ela permite, mediante o resfriamento rápido, a obtenção de fitas com estrutura amorfa ou parcialmente amorfas, que depois do tratamento térmico, se tornam estruturas micro cristalinas ou nano-cristalinas com um fino grau de dispersão da ordem 1-2, o que não é possível obter por meio da tecnologia convencional de processamento de ligas com efeito de memória de forma. Pode ser enfatizado aqui, também, que essa nova tecnologia é simples, não necessita de multi-estágios, é de baixo custo por ser realizado em poucos estágios e é ecologicamente pura (Zheng *et. al.*, 2012).

3.2 Parâmetros para análise da TFA das composições

Para que ocorra a formação de um vidro em um sistema metálico é necessário que ocorra a retenção da estrutura líquida e que a cristalização seja evitada. Isso acontece quando a difusão atômica é diminuída e quando ocorre uma redução da diferença de energia entre o líquido super-resfriado e o cristal (Poon *et al.*, 2003). A resistência à cristalização é determinada pelos mecanismos de cristalização, isto é, nucleação e crescimento. Uma das causas da dificuldade em ligas multicomponentes é a complexidade topológica que também deve ser considerada.

Desde o descobrimento das primeiras ligas com estruturas amorfas, várias tentativas foram feitas para compreender e prever as composições que apresentam melhores TFA e quais os mecanismos que favorecem a formação vítrea. Um dos critérios bem conhecidos pelos pesquisadores é o que considera as ligas multicomponentes e que apresentam grande diferença no tamanho atômico.

Existem três temperaturas a partir das quais, se combinadas, podem estimar a TFA: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_m), se um metal puro, ou temperatura líquidus (T_l) de for uma liga (Guo *et al.*, 2010).

Alguns parâmetros para análise da TFA das composições são: taxa crítica de resfriamento (R_c), intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x), temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg}) e γ . Na Tabela 1 é apresentado um resumo desses parâmetros.

A taxa crítica de resfriamento (R_c) é a mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido à amorfização completa e está diretamente relacionada com a vitrificação do líquido. No entanto, é pouco utilizada como parâmetro devido a dificuldade de ser medida experimentalmente.

O intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) é dado pela diferença entre a temperatura de início da cristalização e a temperatura de transição vítrea: $T_x - T_g$. Este intervalo é um indicativo da resistência à vitrificação de um vidro quando aquecido acima de T_g (Inoue *et al.*, 1993). A região do líquido super-resfriado, ΔT_x , é uma característica muito importante, pois um valor grande de ΔT_x indica que um líquido super-resfriado pode existir em um largo intervalo de temperatura sem que ocorra a cristalização. Em ligas metálicas vítreas, a taxa crítica de resfriamento (R_c) diminui com o aumento do intervalo de líquido super-resfriado (Inoue *et al.*, 1993).

A temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg}) é a razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) pela temperatura líquidus (T_l). Quando a T_{rg} assume valores elevados ($\sim 2/3$) o intervalo de temperatura entre T_l e T_g é menor, sendo possível, mediante a utilização de taxas de resfriamento adequadas, passar pelo intervalo de líquido super-resfriado de forma mais rápida, atingindo o estado amorfo mais facilmente. A T_{rg} é um dos parâmetros empíricos mais utilizados para determinar a TFA de ligas (Chen *et al.*, 2006), pois facilmente é obtida e apresenta uma boa correlação com a TFA (Telford, 2004).

Tabela 1: Resumo dos parâmetros propostos para avaliar a TFA de ligas metálicas.

Simbologia	Fórmula	Descrição	Ano
T_{rg}	T_g/T_l	Quando o valor for maior que 2/3 a cristalização homogênea será suprimida devido à cinética lenta de cristalização.	1969
ΔT_x	$T_x - T_g$	Indicativo da resistência à devitrificação de um vidro quando aquecido acima da T_g . Quanto mais amplo, maior é a estabilidade do estado vítreo e maior a resistência à cristalização.	1993
γ	$T_x/(T_g + T_l)$	Ccombinação dos critérios T_{rg} e ΔT_x , ou seja, a facilidade na formação e a estabilidade térmica da estrutura amorfa. Foram utilizados sistemas a base de Mg, Zr, La, Pd, Nd, Ti e Cu.	2002

3.3. Efeito de memória de forma

As primeiras observações da ocorrência de uma reversibilidade da transformação martensítica foram detectadas em ligas de Au-Cd, por volta de 1930, mediante observação metalográfica e do registro da variação da resistividade elétrica. Em 1938, Greninger e Mooradian identificaram a formação de uma fase martensítica em ligas de cobre e zinco (Cu-Zn). A compreensão desse comportamento termoplástico só foi detalhada por Kurdjumov e Khandros, em 1949, e também por Chang e Read, em 1951. Entretanto, somente em 1962, o efeito de memória de forma foi observado em uma liga equiatômica de Ti-Ni, denominada nitinol (Otsuka e Wayman, 1998). Contudo, somente após 10 anos surgiram no mercado uma grande variedade de produtos comerciais e o estudo do efeito de memória de forma (EMF) foi intensificado.

Materiais com memória de forma apresentam dois fenômenos fundamentais: o efeito de memória de forma que pode ser simples ou duplo e a superelasticidade.

4.3.2 Efeito de memória de forma duplo (reversível)

O efeito memória de forma duplo, também conhecido como efeito memória de forma reversível (EMFR), pode ser definido como o fenômeno que ocorre mediante uma mudança espontânea na forma da LMF, tanto na transformação da fase martensita para austenita quanto da austenita para martensita, sem que seja necessária a aplicação de forças para deformar, ou seja, depende apenas da temperatura.

Na Figura 4 é representado o mecanismo desse fenômeno, onde ocorre uma mudança espontânea da forma do material em função da temperatura e sem aplicação de força externa. Inicialmente, a liga com memória de forma encontra-se com uma forma associada à uma dada temperatura, após ser aquecida, assume a forma que está associada à estrutura austenítica, após ser resfriada até a temperatura martensítica assumirá a forma associada à esta fase.

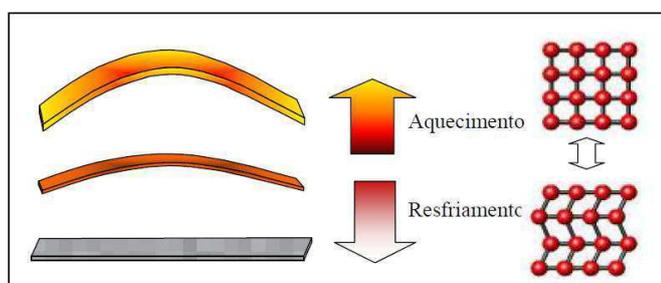


Figura 4. Efeito memória de forma reversível (EMFR). Fonte: Rios *et al.* (2006)

Uma maneira de introduzir esse fenômeno no material é mediante um treinamento no material, este treinamento é baseado em processos de ciclos termomecânicos e tem a característica fundamental de introduzir defeitos irreversíveis na fase austenítica, os quais permanecem no aquecimento e controlam o crescimento da variante de martensita quando o material é resfriado novamente (Queiroga, 2006). Outra maneira, é mediante a aplicação de tensão (deformação) na LMF acima da temperatura de transformação M_s ,

induzindo uma variante de martensita seguida de estabilização com a retirada da carga, conduzindo a uma retransformação para a fase matriz (austenita) estável a alta temperatura (Queiroga, 2006).

3.4 Transformação martensita

O fenômeno efeito de memória de forma em ligas metálicas está relacionado à uma transformação do tipo martensítica e de sua reversão.

O termo transformação martensítica foi primeiramente relacionado à mudança de estrutura que ocorre nos aços após uma têmpera, essa mudança estrutural ainda continua sendo estudada em outros sistemas importantes, tais como: ligas à base de ferro sem carbono, ligas de metais não ferrosos e mistura de semicondutores. A martensita é o resultado da transformação da austenita do aço submetido a um resfriamento rápido. Com o passar do tempo, foi constatado que não somente o aço, mas diversas ligas (Fe-Cr, Fe-Ni, Cu-Zn, Cu-Al...) e elementos puros (Co, Ti, Li...), também podem apresentar esse tipo de transformação (Wasilewski, 1975).

A transformação martensítica é adifusional, sendo assim, a martensita tem exatamente a mesma composição que sua fase matriz, a austenita (Pereira *et al.*, 2004). As transformações de fases martensíticas apresentam algumas características gerais, tais como: a transformação ocorre devido ao movimento cooperativo e quase simultâneo de átomos da fase matriz por mecanismo de cisalhamento, mantendo uma correspondência de rede entre os reticulados da fase matriz e produto; não há difusão atômica e por isso as fases matriz e produto têm a mesma composição química; a transformação reversa de martensita em austenita é desencadeada pelo aquecimento da martensita à temperaturas superiores a temperatura austenítica inicial (Naganuma *et al.*, 1998; Laurentis, 2002).

3.4.1 Morfologia da fase martensítica

Inicialmente observada em aços temperados, com teor de carbono acima de 0,3%, a martensita que tem como característica principal a morfologia de finas estruturas dispostas em forma de agulhas constituindo uma fase extremamente dura. A fase martensita observada em ligas com memória de forma também apresenta finas estruturas dispostas em forma de agulhas, por isso foi chamada de martensita, no entanto, é uma fase razoavelmente maleável.

A formação da martensita ocorre por um processo de cisalhamento rápido que implica em uma mudança de forma. Essas estruturas crescem muito rapidamente e sua propagação pode ser interrompida por um contorno de grão de austenita ou até mesmo por outra estrutura de martensita. Sendo assim, aquelas que se formam primeiro tendem a ser maiores e o tamanho de grão da martensita é menor que o da sua matriz, a austenita (Rothery, 1968). Na figura 5 é possível observar placas de martensita em uma amostra de uma LMF Cu-Al-Ni após o tratamento de têmpera, as setas indicam o contorno de grão.

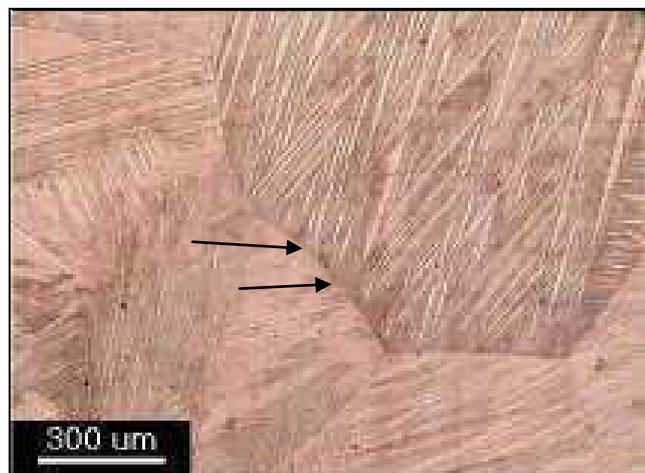


Figura 5. Estrutura martensítica típica de uma LMF Cu-Al-Ni. Fonte: Silva *et al.* (2006).

3.4.2 As temperaturas características da transformação martensítica

A formação da fase martensítica pode ser provocada tanto pelo resfriamento quanto pela aplicação de tensões mecânicas à uma temperatura adequada.

Por meio do resfriamento, quando não há tensão aplicada, são definidas duas temperaturas características para todas as LMF:

- A temperatura inicial de formação da martensita (M_s);
- A temperatura inferior a (M_s), a partir da qual toda a fase austenítica já foi transformada em martensítica (M_f);

Quando o material em seu estado martensítico é aquecido, ocorre a transformação reversa.

- A temperatura na qual a transformação da martensita em austenita começa a ocorrer (A_s);
- A temperatura na qual toda a martensita já foi revertida em austenita (A_f).

Na Figura 6 estão representadas essas mudanças de fase. Partindo de uma fase 100% austenítica (ponto E, onde $T \geq A_f$) e resfriando progressivamente a liga (ponto G, onde $T = M_s$), a porcentagem de martensita começa a aumentar até se tornar a fase dominante (ponto C, onde $T \leq A_s$). O processo pode ser revertido aquecendo a liga.

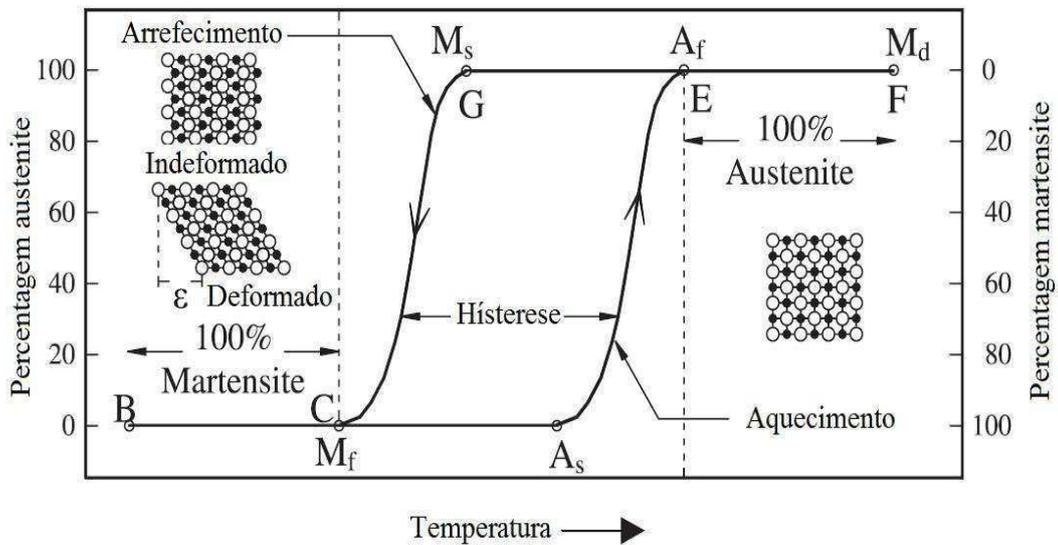


Figura 6. Transformações de fase e respectivas estruturas atômicas. Fonte: Alam *et al.*(2007).

3.4.3 A termoelasticidade da fase martensítica

A transformação martensítica termoelástica é a transformação responsável pela recuperação da forma e é resultado da necessidade de a estrutura da rede cristalográfica do cristal se acomodar em um estado de mínima energia, a uma dada temperatura (Otsuka e Wayman, 1998). Essas transformações são bem diferentes das transformações martensíticas que ocorre nos aços comerciais, nos quais um aquecimento à temperatura logo acima de M_f não reverte na formação de austenita e sim, causa a decomposição da martensita em uma microestrutura que basicamente se divide em ferrita e cementita (Chiaverini, 1990).

O mecanismo de crescimento desta fase martensita termoelástica produz-se como resultado de um crescimento contínuo da fase martensítica durante o resfriamento. Se o resfriamento for interrompido, a transformação e o crescimento das plaquetas cessam; assim que o resfriamento prossegue, o crescimento da martensita é retomado. Durante o aquecimento, a transformação inversa ocorre por reversão das interfaces, sendo a fase mãe (austenita) totalmente reconstituída.

A determinação das temperaturas de transformação, de cada fase obtida durante um ciclo térmico completo, facilita a caracterização física de uma transformação martensítica termoelástica presente em uma LMF. Essa determinação pode ser feita mediante o uso de varias técnicas como a calorimetria diferencial (DSC) e variação da resistência elétrica, entre outras.

Na figura 9 é apresentada uma curva típica de caracterização térmica para uma LMF. Por meio dessa curva é possível determinar as temperaturas críticas:

- M_s - Temperatura de inicio da transformação direta (austenita - martensita);
- M_f - Temperatura de termino da transformação direta (austenita - martensita);
- A_s - Temperatura de inicio da transformação reversa (martensita - austenita);
- A_f - Temperatura de termino da transformação reversa (martensita - austenita);

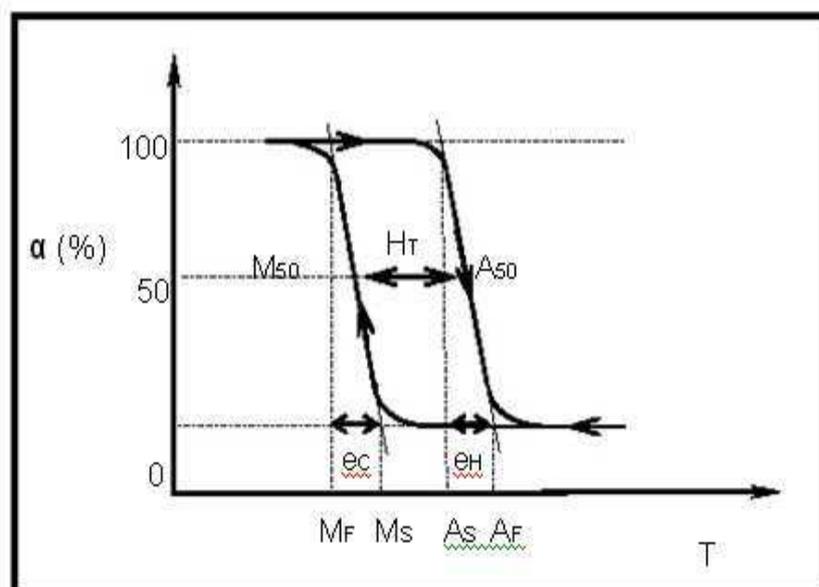


Figura 7. Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF.

Fonte: Gonzalez (1993).

Na figura 7 também é possível observar a presença de uma histerese, em temperatura após um ciclo térmico completo, que corresponde a diferença entre a temperatura à 50% de formação da austenita e a temperatura à 50% de formação da martensita.

3.4.4 Transformações em ligas a base de Titânio

Normalmente, se observa a presença de duas fases em LMF à base de titânio. Em altas temperaturas têm-se a fase austenítica que é cúbica de corpo centrado (CCC), denominada de B2 e a fase martensítica que é encontrada quando o material está à baixas temperaturas, denominada de B19 (ortorrômbica) ou B19' (monoclínica), estas apresentam menor simetria que a fase matriz. Nas ligas à base de titânio com altas porcentagens de cobre, a estrutura geralmente é a ortorrômbica. Na figura 8 são apresentadas as principais transformações ocorridas em ligas à base de titânio que possuem o efeito de memória de forma.

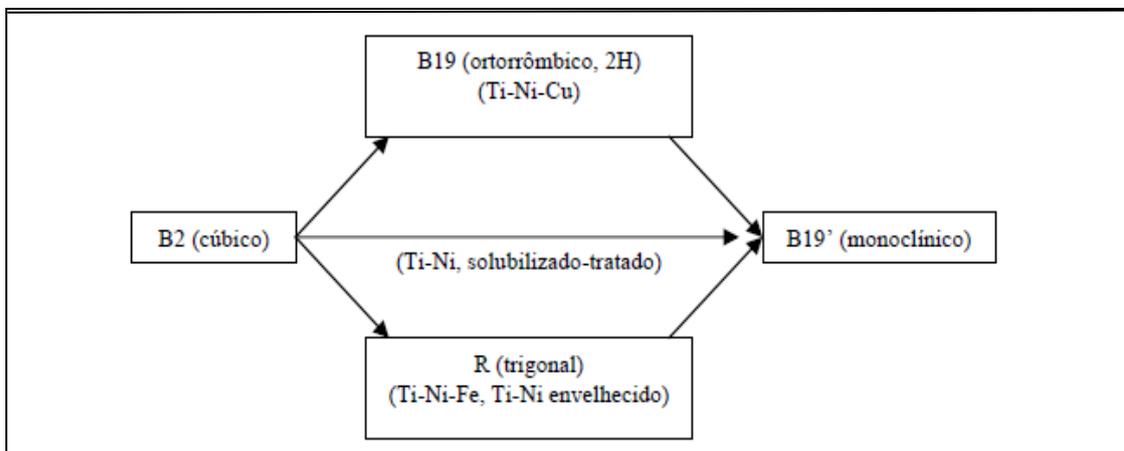


Figura 8. Caminhos de transformação para ligas à base de NiTi. Fonte: Otsuka & Ren (2005).

3.5 Ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas que apresentam a capacidade de recuperar a sua forma original após sofrer uma deformação “pseudoplástica”, ou desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um campo de temperatura e/ou de tensões, mediante transformações de fase induzidas no material (Fernandes, 2006).

Muitas ligas apresentam esse efeito, mas apenas as que apresentam uma recuperação da deformação significativa ou quando é gerada uma força significativamente importante durante a mudança de forma é que tem interesse comercial. Atualmente, as ligas Ni-Ti são as que melhor preenchem esses requisitos, seguidas de algumas ligas à base de cobre, como Cu-Zn-Al e a Cu-A-INi.

3.5.1 Ligas de Ti-Cu-Ni

A adição de Cu em ligas de NiTi ocorre preferencialmente substituindo o Ni para formar ligas Ti-Cu-Ni. A principal propriedade desta liga é sua pequena histerese de resposta do efeito de memória de forma devido à adição de cobre (Nam *et.al.*, 1990).

Estudos sobre o comportamento de transformação de fase do sistema de Ti-Cu-Ni têm mostrado que, para uma composição contendo mais de 10at.% de cobre, as fases envolvidas são as fases B2 (austenita) e B19 (martensítica ortorrômbica) (Morgiel *et al.*, 2002).

A pequena histerese associada com a transformação Ti-Cu-Ni é uma escolha ideal para os atuadores. Essa histerese diminui com o aumento do teor de cobre devido a uma diminuição da deformação na rede (Nam *et.al.*, 1990). Estudos com ligas contendo 25% de cobre, fabricadas pela técnica de fusão arco, têm demonstrado que têm pequena histerese e deformações estáveis de até 7,0% (Liu, 2003).

3.6. Técnicas de solidificação rápida

Um dos parâmetros que influenciam na obtenção de estruturas amorfas ou cristalinas é a taxa de resfriamento. Nos métodos tradicionais de solidificação a taxa de resfriamento durante a solidificação varia na faixa de 10^{-6} a 10^2 K/s, com os métodos de altas taxas de extração de calor a taxa de solidificação varia na faixa de 10^3 a 10^9 K/s.

As técnicas que envolvem solidificação rápida podem ser agrupadas basicamente em duas categorias: extração rápida de calor e imposição de altos níveis de super-resfriamento ao metal pela eliminação ou minimização de sítios catalíticos para a nucleação heterogênea.

Uma das técnicas que utiliza o princípio da extração rápida de calor é a técnica *melt spinning*. Nesse processo, o metal é fundido e lançado sob pressão numa roda de cobre com alta velocidade, a qual é usada para obter uma extração rápida de calor da liga metálica. Após ser solidificada rapidamente a fita, é lançada fora do volante devido à força centrífuga. A espessura da fita varia diretamente com a pressão de lançamento do metal e inversamente com a velocidade do volante. Na Figura 5 é apresentado um esquema do processo *melt spinning*.

Os parâmetros operacionais para a obtenção das fitas são controlados no processo *melt spinning* por meio das seguintes variáveis: pressão de ejeção do metal líquido fundido; ângulo de injeção do metal líquido fundido; velocidade de giro da roda; diâmetro do furo do bocal do cadinho.

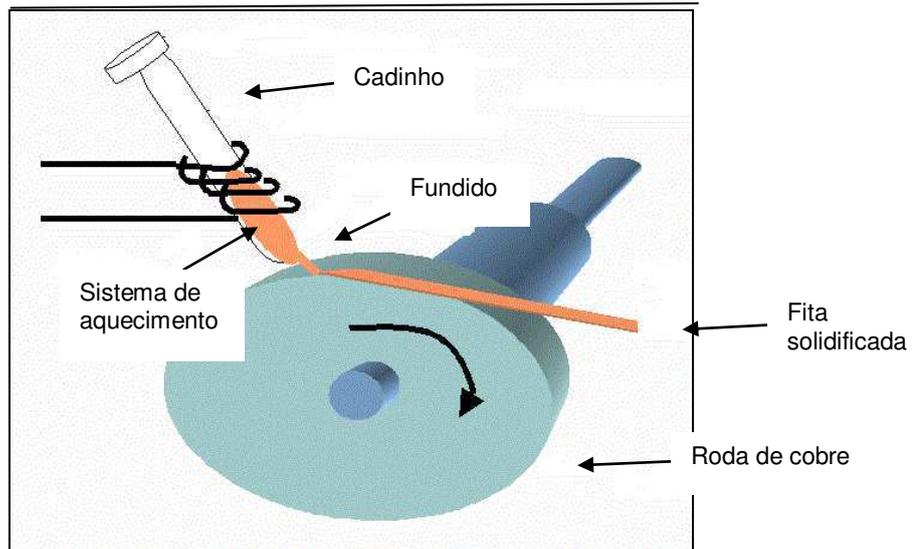


Figura 9. Representação esquemática do processo *melt spinning*.

Alguns trabalhos da literatura têm utilizado resfriamento rápido para obter ligas com efeito de memória de forma na geometria de fitas. As pesquisas nessa área ainda são muito recentes e mais especificamente com ligas Ti-Cu-Ni. Os resultados têm sido satisfatórios, principalmente em se obter fitas por apenas um único passe, com estrutura amorfa e/ou estrutura amorfa/cristalina, que, durante o tratamento térmico, pode-se controlar a microestrutura e obter ligas nano-cristalinas com uma excelente homogeneidade, propriedades físicas e mecânicas superiores as obtidas pelo processo convencional.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental foi realizado nas instalações do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG e no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.1 Materiais

Dentre os elementos que foram utilizados o titânio tem 99,97% de pureza, o cobre com pureza de 99,997% e o níquel com 99,999% de pureza.

A escolha da composição foi feita com base no diagrama ternário da liga Ti-Cu-Ni, e tomando como base o mapa gerado pelo critério $\text{Log}(R_c)$, Figura 10, desenvolvido por Oliveira (2012), onde a TFA de cada composição é escalonada por meio de tons de cinza de acordo com o resultado do cálculo, sendo que os tons de cinza mais claros representam as composições com uma TFA maior. Foi escolhida duas composições em regiões claras cuja composição está especificada na Tabela 2.

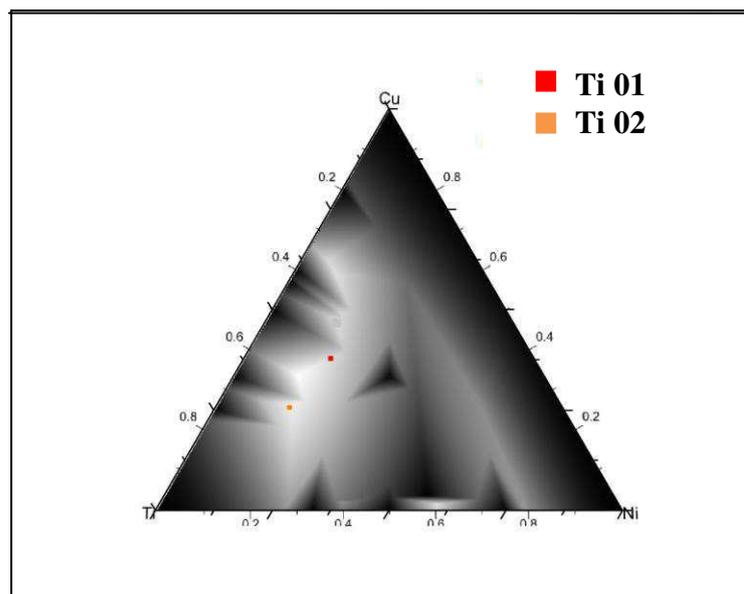


Figura 10. Diagrama e mapa gerado pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.

A composição das fitas (% atômica) e as velocidades de rotação da roda estão especificadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição das fitas e velocidades linear da roda.

Fita	Ti	Cu	Ni	Velocidade 1	Velocidade 2
01	43,5	37,8	18,7	21 m/s	63 m/s
02	58,4	25,6	16,0	21 m/s	63 m/s

4.2 Métodos

A metodologia experimental aplicada ao desenvolvimento do trabalho está resumida no fluxograma da Figura 11.

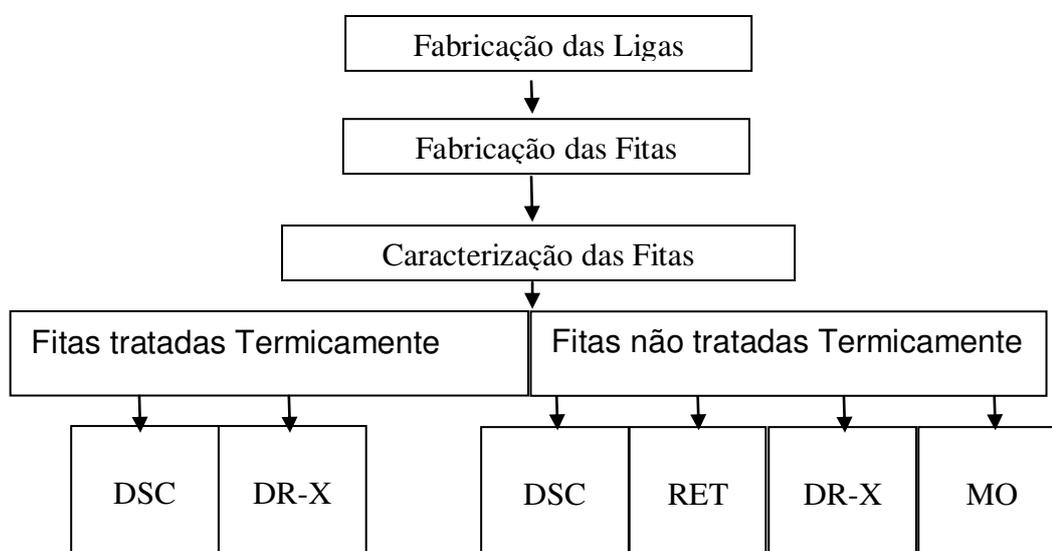


Figura 11. Fluxograma representativo da metodologia empregada

4.2.1 Produção das Ligas

A produção das ligas foi realizada em forno a arco voltaico (Arc-Melter, AM Bühler) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, uma câmara

de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza e um cadinho de cobre refrigerado por água. As duas ligas foram fundidas sob atmosfera de argônio ultra puro (99,998%) com *getter* de Ti. Os elementos foram previamente pesados (balança analítica com precisão de 0,0001 g) para uma quantidade de liga entre 15-30 g e decapados (processo químico de remoção de óxidos superficiais) com as soluções ácidas indicadas na mesma tabela 3. Em seguida foram limpos com acetona ou álcool etílico sob agitação ultrassônica.

Tabela 3: Elementos e suas respectivas soluções de decapagem.

Elemento	Solução
Titânio	4 HNO ₃ + 1HF
Cobre	2 HNO ₃ + 3H ₂ O
Níquel	0,5 H ₂ O + 1H ₂ SO ₄ + 1HNO ₃ + 1HF

Depois de realizada a limpeza e pesagem, os elementos foram colocados na base de cobre, refrigerado com água, dentro da câmara do forno à arco. Os elementos foram dispostos de acordo com as suas temperaturas de fusão, de modo que os elementos com pontos de fusão mais elevados ficassem por cima. A câmara foi evacuada até 10^{-5} Torr e preenchida com argônio ultra-puro até 0,5 atm, repetindo-se esse processo por três vezes. Na última repetição a câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 0,9 atm. Na sequência, o oxigênio residual foi eliminado por meio da fusão e resfriamento do *getter* de titânio por, pelo menos, duas vezes. Os elementos foram fundidos num único lingote e refundidos quatro vezes, tomando o cuidado de virar o lingote a cada fusão para uma melhor homogeneidade composicional. Após o preparo dos lingotes as amostras foram pesadas novamente para observar a máxima perda em massa, que foi de no máximo 0,05%, o que provavelmente se deve à evaporação dos elementos com menor temperatura de fusão.

4.2.2 Produção das fitas

Para obtenção das fitas solidificadas rapidamente foi utilizado o equipamento denominado de *melt spinning*, da Edmund Bühler - modelo HV, que utiliza o princípio da extração rápida de calor. Esse procedimento consiste em ejetar o metal líquido sobre a superfície de um substrato que gira a alta velocidade, produzindo assim fitas muito finas com a espessura de dezenas de microns, conforme esquematizado na Figura 12. Aproximadamente 6 g dos lingotes foram colocados em cadinho de quartzo, previamente desengordurado e recoberto na parte interna com nitreto de boro (BN) a fim de evitar a reação entre as ligas e o cadinho em altas temperaturas. O orifício de vazamento do cadinho utilizado foi de aproximadamente 1 mm e a distância entre o orifício e a roda foi de aproximadamente 1 mm. Antes da fusão, a câmara do *melt-spinning* foi evacuada a 10^{-4} Torr e preenchida com argônio ultrapuro até 200 Torr, sendo esse procedimento repetido por 4 vezes. A pressão final utilizada foi de 300 Torr e a pressão de ejeção de 500 Torr, havendo, portanto, uma sobrepressão de 200 Torr. A temperatura de injeção variou de 50 a 100°C acima da T_f do material. A velocidade de giro da roda de cobre variou de 21 m/s e de 63 m/s.

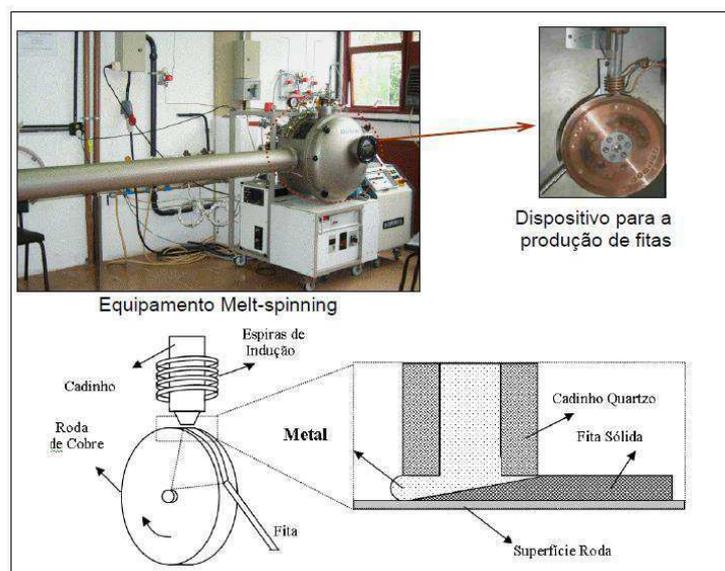


Figura 12. Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas pelo equipamento *melt spinning*. Fonte: Medeiros (2010).

4.2.3 Tratamento térmico das fitas

As fitas foram submetidas a um tratamento térmico com temperaturas de acordo com a literatura (Nam e Kim, 2010; Kang *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2006), em forno elétrico marca EDG modelo Platinum Quartz – Titan, conforme Figura 13, para eliminar possíveis tensões internas e defeitos oriundos da solidificação rápida durante a fabricação das fitas.



Figura 13: Forno elétrico marca EDG (modelo Platinum Quartz).

4.2.4 Caracterização das fitas

4.2.4.1 Análise calorimétrica

A análise técnica de calorimetria diferencial de varredura é uma das técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades térmicas do material (Höhne *et al.*, 1996) que consiste em medir a diferença entre dois sinais térmicos provenientes de duas amostras diferentes, uma contendo o material a ser estudado (amostra-teste) e a outra contendo um material de comportamento térmico conhecido (amostra - referência). Como o comportamento térmico da amostra referência é conhecido, pode-se determinar a evolução térmica da amostra-teste, o que inclui a obtenção de dados como

temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão, temperaturas de transições vítreas, regiões de relaxação térmica, entalpias envolvidas nesses processos, calores específicos, etc.

Para a obtenção das temperaturas de transformação das fitas Ti-Cu-Ni o calorímetro utilizado é da marca TA union, modelo Q20, conforme Figura 14. Os ensaios foram realizados com a taxa de 5°C/min. com fluxo de argônio de alta pureza durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) com temperatura no intervalo de 0°C a 100°C, utilizando-se como recipientes cadinhos de alumina.



Figura 14. Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo Q20 marca TA Union.

Para a obtenção de dados térmicos importantes, tais como T_g e T_x e T_m , foi utilizado um equipamento de marca Netzsch, modelo DSC 404. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 40°C/min., com fluxo de argônio de alta pureza (99,999%) e utilizando-se como recipientes cadinhos de alumina.

4.2.4.2 Difração de raios-x (DR-X)

A técnica de difração de raios-x está baseada na difração de fótons de raios-x pelos elétrons dos átomos da amostra em estudo. O espectro de raios-x corresponde à medida da intensidade do feixe espalhado pelo material em

função do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, sendo que essa intensidade depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas difratadas pelos diferentes átomos. O equipamento que foi utilizado é um difratômetro de raios da Siemens D5005, empregando radiação de Cu K α . A corrente utilizada foi de 40 mA e a tensão de 40 V. A rotina elaborada para tais fins foi de medidas lentas e com um passo de 0,2 graus por minuto no intervalo de 10 a 90°. As amostras foram preparadas e colocadas em porta amostra, onde foram fixadas com fita adesiva dupla face.

4.2.4.3 Teste de resistência elétrica em função da temperatura (RET)

Para medição das temperaturas de transformação das fitas de Ti-Cu-Ni foram realizados ensaios utilizando um sistema de medição de resistência elétrica em função da temperatura (RET) desenvolvido no próprio LaMMEA, por Reis *et al.* (2006), conforme Figura 15.

O equipamento consiste de um banho térmico regulável, uma fonte de alimentação em corrente contínua, um sistema de aquisição de dados com placa de interface GPIB e um computador com programa de visualização dos dados coletados. O banho termo regulável é da marca Cole-Parmer, modelo 12101-56 CE e permite trabalhar na faixa de -30 a 200°C, com um reservatório de 13 litros onde fica o fluido que receberá a amostra a ser testada. O fluido onde a amostra fica completamente imersa é o óleo de silicone Rhodorsil 47V 50 da Rhodia Silicones. A fonte de alimentação é da marca Agilent, modelo E3633A. O sistema de aquisição de dados também é da marca Agilent, modelo 34970A, equipado com um módulo multiplexador de 20 canais com precisão de leitura de até 6 dígitos. Esse sistema de aquisição permite fazer a medição da resistência elétrica da amostra de forma direta e indireta, utilizando-se os métodos de dois ou quatro fios.



Figura 15. Plataforma experimental de medição da resistência elétrica em função da temperatura em amostras de LMF.

Para caracterização térmica das fitas Ti-Cu-Ni as amostras foram fixadas em quatro pontos, conforme Figura 16. Em seguida, foi conectada a fonte de alimentação e ao sistema de aquisição de dados e imersos em óleo de silicone, do banho térmico, onde se fez variar a temperatura entre -5°C e 110°C . Para as medidas de resistência elétrica, fez-se passar uma corrente elétrica de 0,4 A nos dois eletrodos das extremidades e mediu-se a variação de tensão elétrica nos outros dois terminais de cobre durante o ciclo térmico de resfriamento e aquecimento. Um microtermopar tipo K de $80\ \mu\text{m}$ de diâmetro foi instalado nas proximidades da amostra para medição da temperatura com o mesmo sistema de aquisição de dados.

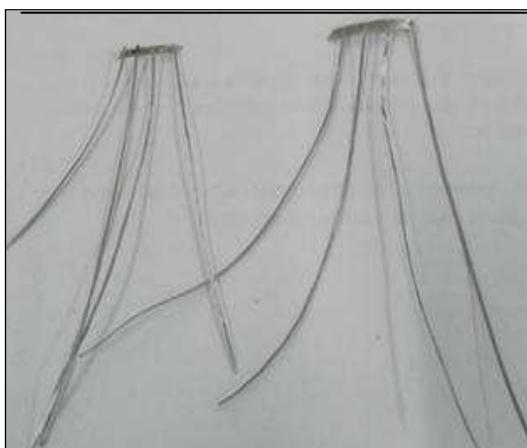


Figura 16. Amostras das fitas de Ti-Cu-Ni preparada para ensaio de variação de resistência elétrica em função da temperatura.

4.2.4.4 Preparação metalográfica e Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica das fitas Ti01 e Ti02 foram realizadas a fim de se observar o refinamento de grão, verificando assim, o quanto de refino se obteve nas fitas produzidas por *melt spinning*. O processo de embutimento das 4 (quatro) amostras e a preparação metalográfica manual foram realizadas no Laboratório de Metalografia da UAEM/UFCG.

As fitas foram embutidas na posição transversal, utilizando resinas acrílicas de cura à quente (VIPI FLASH), conforme Figura 17.

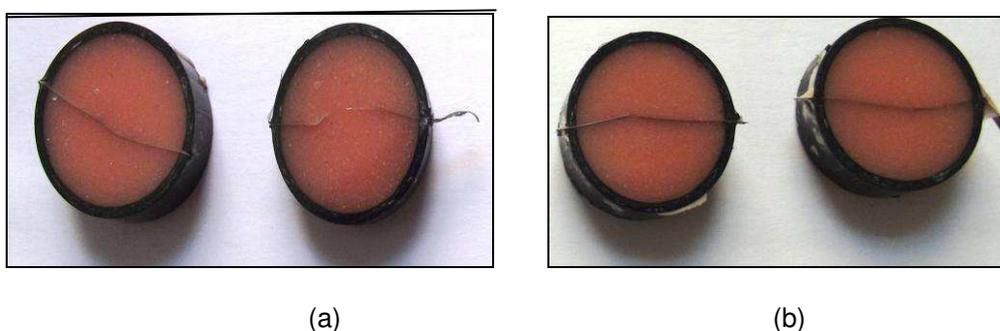


Figura 17. Fitas (a) Ti 01 com velocidade de 21 e 63 m/s, respectivamente, (b) Ti02 com velocidade de 21 e 63 m/s, respectivamente.

Quanto à preparação manual, as superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual, utilizando-se a seguinte sequência de lixas, com granulação de Carbetto de Silício (SiC): 220, 400, 600 e 1200. Entre uma lixa e outra, além de mudar o sentido de lixamento em 90°, as amostras foram lavadas em água corrente com o objetivo de remover os resíduos da lixa anterior.

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual, como mostrado na Figura 18, inicialmente com alumina de granulometria nº 3 (0,3 μ m) e depois a de nº 2 (0,05 μ m). Entre um polimento e outro as amostras foram lavadas em água corrente e com álcool etílico e secadas com o auxílio de um secador elétrico.

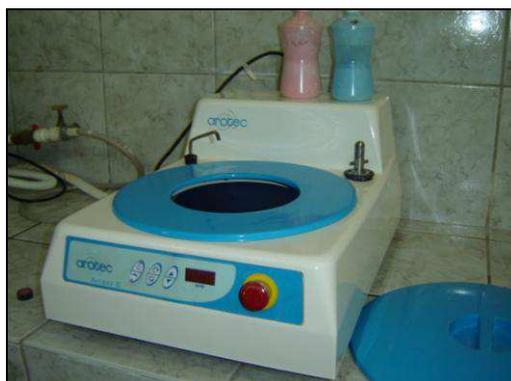


Figura 18. Máquina politriz ,modelo Arapol E, fabricante Arotec.

Para revelação da microestrutura, a superfície das amostras foi posteriormente atacada com uma solução de 4% HNO_3 + 6% HF + 23% H_2O_2 + 67% H_2O .

As imagens de microscopia ótica foram obtidas no Microscópio Ótico Olympus modelo BX51, utilizando-se o Programa de Análise de Imagem AnalySIS do Laboratório de microscopia ótica da UAEM/UFCG (Figura 19).

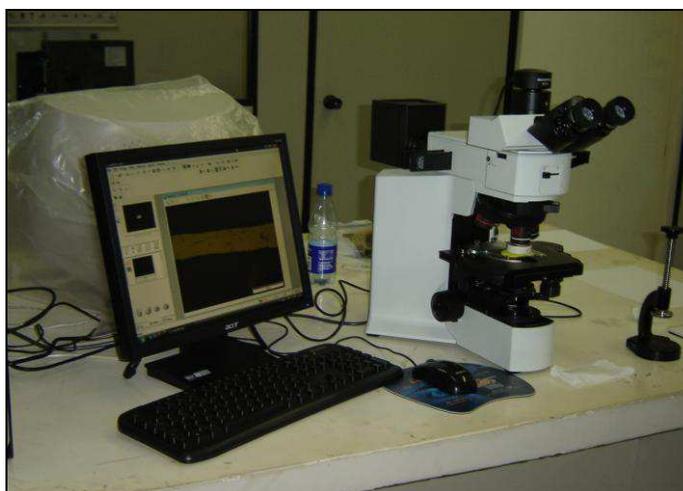


Figura 19. Microscópio Olympus modelo BX51.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização das fitas de Ti-Cu-Ni, denominadas Ti01($\text{Ti}_{43,5}\text{Cu}_{37,8}\text{Ni}_{18,7}$) e Ti02 ($\text{Ti}_{58,4}\text{Cu}_{25,6}\text{Ni}_{16}$), ambas obtidas com velocidade de rotação de 21 m/s e 63 m/s.

5.1 Influência da velocidade de rotação da roda na espessura da fita

Na Figura 20 é possível identificar a espessura das fitas obtidas com velocidade de 21 m/s e das fitas obtidas com velocidade de 63 m/s.

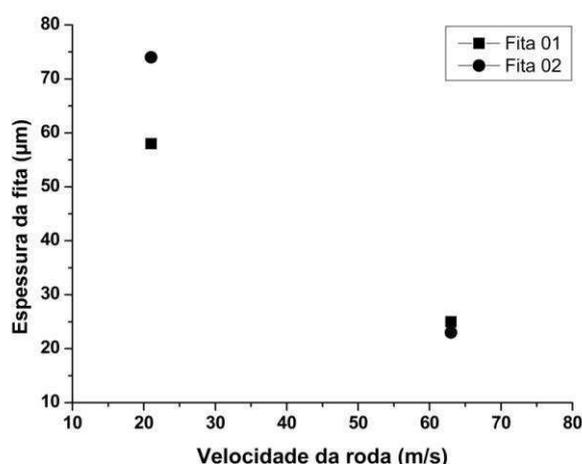


Figura 20. Relação entre a espessura da fita e a velocidade de rotação do *melt spinning* para as fitas com Ti01 e Ti 02.

Ao observar a Figura 20 percebe-se claramente que a velocidade de rotação da roda tem grande influência na espessura da fita obtida. Verifica-se que velocidade de rotação e a espessura da fita são duas grandezas inversamente proporcionais, pois as fitas obtidas com maiores velocidades (63 m/s) apresentaram espessuras bem menores que as fitas obtidas com velocidade de 21 m/s. A espessura é influenciada pela extração de calor, pois quanto maior a velocidade menos tempo o metal líquido passa em contato com a roda e, conseqüentemente, as fitas produzidas são mais finas. Dependendo

da velocidade de rotação as fitas podem ter formação de estruturas cristalinas e/ou amorfa.

As duas fitas obtidas com velocidade de rotação de 63 m/s apresentaram ductilidade expressada pela capacidade de dobramento a 180° sem ocorrência de fratura, características associada à formação de estrutura amorfa. Esse ensaio é denominado pela literatura de *bending ductility test*.

5.2 Influência da velocidade de rotação da roda na tendência de amorfização e na microestrutura

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios-X da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação de 21m/s. Pode-se observar que na face em contato com a roda os picos são de menor intensidade que os picos da face em contato com o ar e alguns picos foram suprimidos na face em contato com a roda, mas em ambos observa-se picos de difração característicos de material com estrutura cristalina e de material que apresenta as fases B2 e B19, conforme verificado por Kang *et al.* (2010), Morgiel *et al.*, 2002 e Kim *et al.* (2006). A diferença da intensidade dos picos, na superfície em contato com a roda e na superfície em contato com o ar, é devido a diferença na velocidade de solidificação. Percebe-se que a intensidade das fases é maior na face voltada para o ar. A rápida extração de calor aumenta a probabilidade de se obter estrutura amorfa, assim, a medida que se afasta da superfície em contato com a roda a quantidade de líquido super-resfriado é menor e a formação da fase martensita (B19) ocorre mais facilmente. Observação semelhante, também foi feita por Kang *et al.* (2010) e Kim *et al.* (2006).

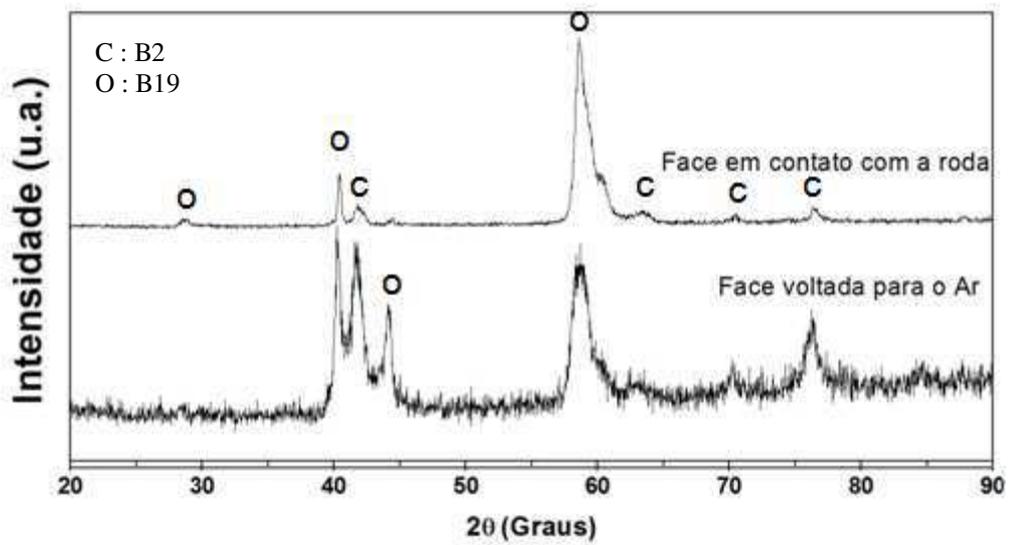


Figura 21. Difratomogramas da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas de raios-X da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação de 21 m/s. Percebe-se que ambas as faces da fita apresentam picos de difração característicos de materiais cristalinos, indicando a presença das fases TiCu e TiNi, conforme verificado por HE *et al.* (2009) e Mendes (2013).

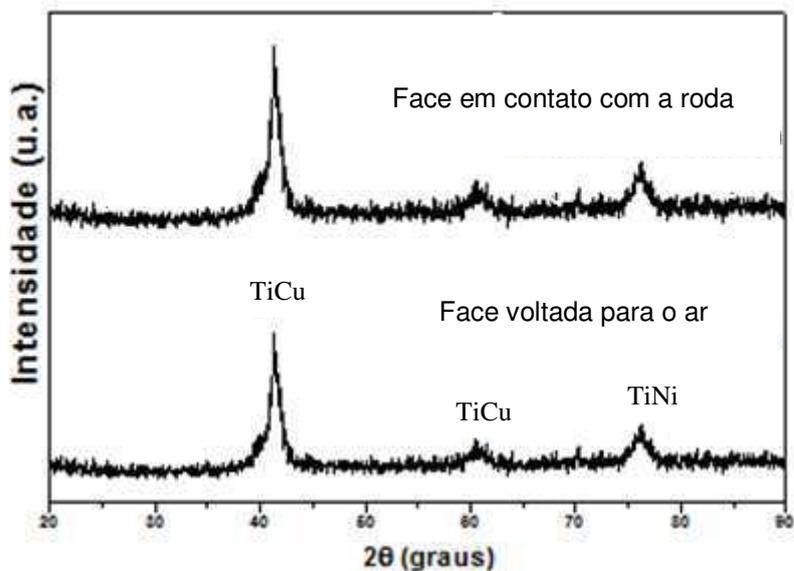


Figura 22. Difratomogramas da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de raios-X da fita Ti01 e Ti02 obtida com velocidade de rotação de 63 m/s. Percebe-se que as duas fitas apresentam um halo em torno de $2\theta = 42^\circ$, indicado a presença de estrutura amorfa. A fita Ti01 também apresenta um pequeno halo em torno de $2\theta = 60^\circ$. Resultado semelhante foi encontrado por Kang *et al.* (2008) com uma fita ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$) obtida com velocidade de 51m/s. Nam e Kim (2010) encontraram resultado semelhante em uma liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{35}$ obtida com velocidade de 55 m/s.

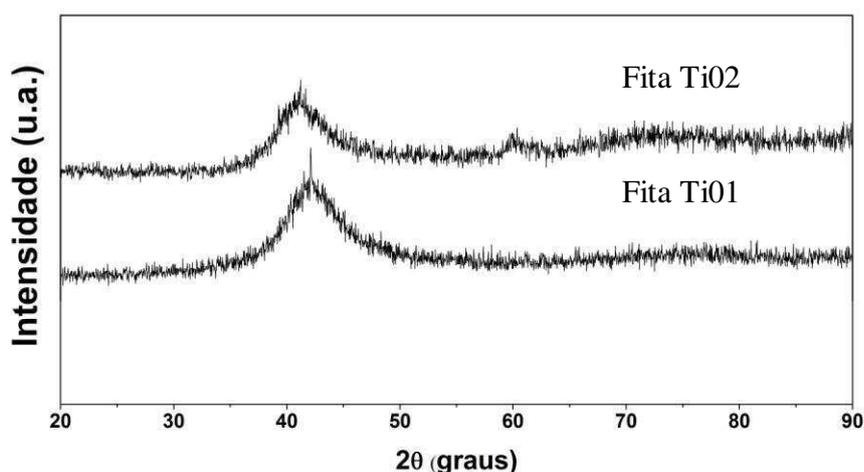


Figura 23. Difratogramas das fitas Ti01 e Ti02 obtidas com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

Diante desses resultados, pode-se afirmar que a velocidade de solidificação tem grande influência na Tendência a Formação de Amorfo (TFA), pois ambas as fitas obtidas com velocidade de 21 m/s apresentaram difratogramas característicos de materiais com estrutura cristalina, e as fitas obtidas com maior velocidade (63 m/s), apresentaram difratogramas característicos de materiais que possuem estrutura amorfa.

Na Figura 24 são apresentados os termogramas de DSC das fitas Ti01 e Ti02. É possível observar que as duas fitas exibem um ou mais picos de

reação exotérmica e uma transição endotérmica correspondente a T_g (transição vítrea) caracterizando o que a literatura especializada denomina de *liga vítrea* (Oliveira *et al.* 2000, Oliveira *et al.* 2001). Os parâmetros térmicos obtidos dos termogramas, Figura 24, estão apresentados na Tabela 4. Observa-se, na Figura 25 e na Tabela 4, que a T_g da fita Ti02 é menor, conseqüentemente esta fita tem uma facilidade maior de se atingir essa temperatura quando do resfriamento rápido e assim uma maior facilidade de se obter formação de fase amorfa. Observa-se também que, como a T_g é menor do que T_x em ambas as ligas, elas são denominadas de ligas vítreas, pois a fase amorfa formada tem característica de vidro metálico (Rios *et al.* 2006).

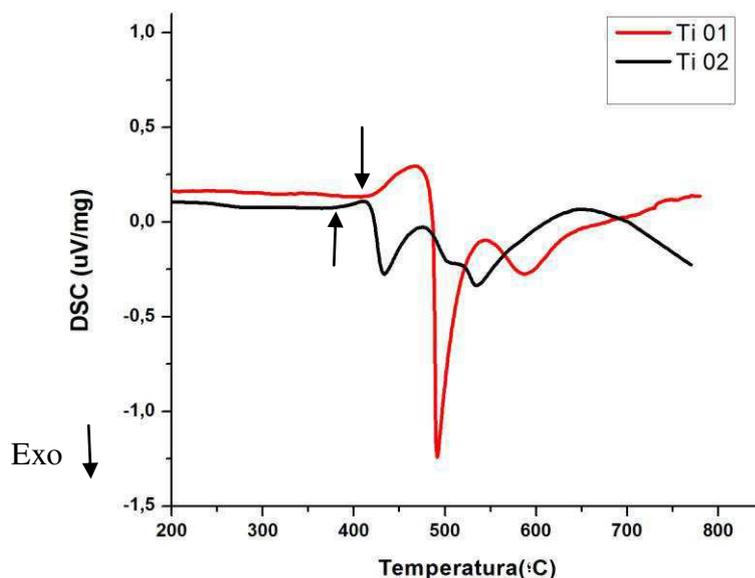


Figura 24. Termogramas de DSC das fitas Ti01 e Ti02

Tabela 4: Dados obtidos dos termogramas de DSC das fitas Ti01 e Ti02.

Amostrada fita Ti	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x
01	414,0	478,0	64,0
02	387,6	415,7	28,1

De posse desses resultados, pode-se analisar as fitas de acordo com os “parâmetros de avaliação da TFA” (Tópico 3.2). O valor ΔT_x , é uma característica muito importante, pois um valor grande de ΔT_x indica que um

líquido super-resfriado pode existir em um largo intervalo de temperatura sem que ocorra a cristalização. A fita que apresentou maior ΔT_x foi a fita Ti01. Essa informação é importante, pois quanto maior esse intervalo maior a facilidade de conformar o material nessa região, pois a viscosidade nessa região é muito baixa da ordem 10^7 Poise (Inoue *et al.*, 2008; Trexler e Thadhani, 2010).

As Figuras 25 a 28 são fotos das microestruturas das fitas, obtidas mediante o uso da técnica de microscopia ótica. Ao observar a Figura 26 percebe-se que a microestruturaita da fita Ti01 apresenta grãos bem definidos, característico de material com estrutura cristalina, o que está de acordo com o resultado do difratograma (Figura 21). Pode-se observar que a microestrutura da fita Ti01 (Figura 25) apresenta dois tipos de grãos, alongados e refinados, essa diferença existe devido a diferença de solidificação no interior da fita e da parte em contato com a roda (Kim *et al.*, 2006). A microestrutura da fita em contato com a roda tende a ser de grãos equiaxiais devido a rápida extração de calor e a medida que a frente de solidificação se distancia da roda, a velocidade de solidificação diminui, e a microestrutura tende a ser colunar. Resultado semelhante também foi observado por Kim, *et al.* (2006) em uma liga ($Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$) obtida com velocidade de rotação de 33 m/s.

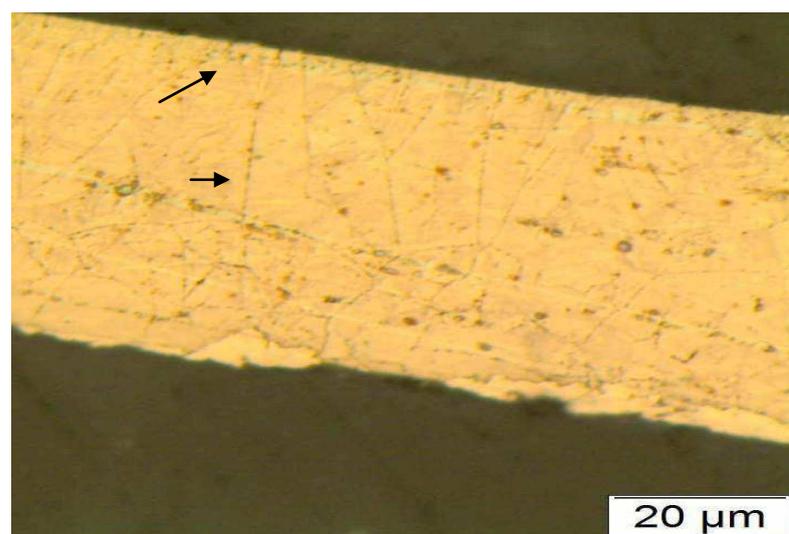


Figura 25. Microscopia ótica da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

A fita Ti02 obtida com velocidade de rotação de 21m/s, também apresenta microestrutura característica de material cristalino, novamente confirmando o resultado obtido pelo difratograma (Figura 22). Porém, os grãos apresentam características bem diferentes dos grãos da fita Ti01. Essa diferença, provavelmente, deve-se a mudança na composição. Observa-se grãos em forma de esferas, essa morfologia também foi encontrada por Rosner *et al.* (1999) e por Ishida (2011) para ligas de Ti-Cu-Ni (25% Cu). Kim *et al.* (2010) encontrou resultado semelhante com uma liga $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ tratada termicamente.

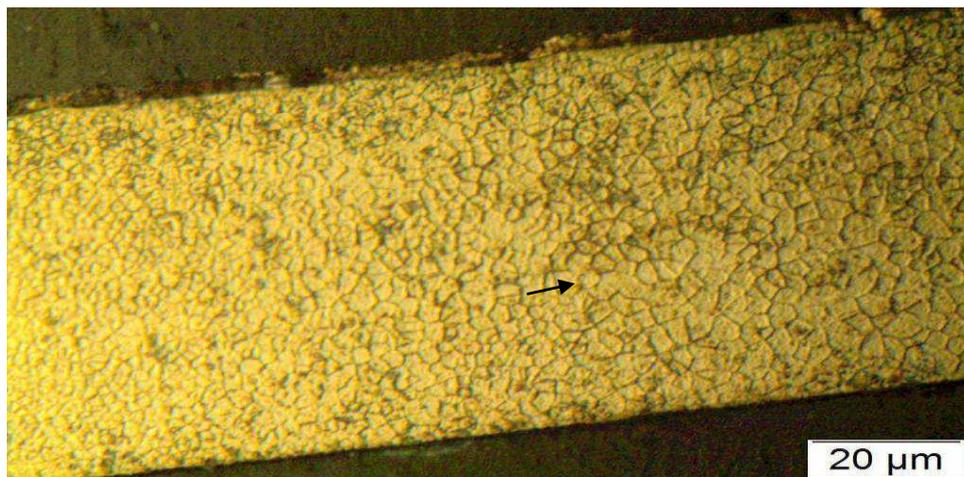


Figura 26. Microscopia ótica da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

As Figuras 27 e 28 são fotos da microscopia ótica das fitas Ti01 e Ti02, respectivamente, obtida com velocidade de 63 m/s. Percebe-se que ambas as fitas apresentam microestrutura característica de material com estrutura amorfa, confirmando o resultado obtido pelos difratogramas (Figura 23). Resultado semelhante também foi encontrado por Kim, *et al.* (2006) em uma liga ($Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$) obtida com velocidade de rotação de 55 m/s e por Nam e Kim (2010) em uma liga ($Ti_{50}Ni_{15}Cu_{35}$) obtida com velocidade de 55 m/s.

Comparando os resultados obtidos (Figuras 20, 25 e 26) pode-se afirmar que a fita que possui maior espessura, Ti 01, possui mais claramente a transição de estrutura amorfa para cristalina. Com o aumento da velocidade de rotação da roda a extração de calor é maior porque a espessura da fita será menor, portanto a camada cristalina diminui e torna-se até inexistente, como pode ser observado nos resultados do difratograma (Figura 23) e nas micrografias (Figuras 27 e 28).

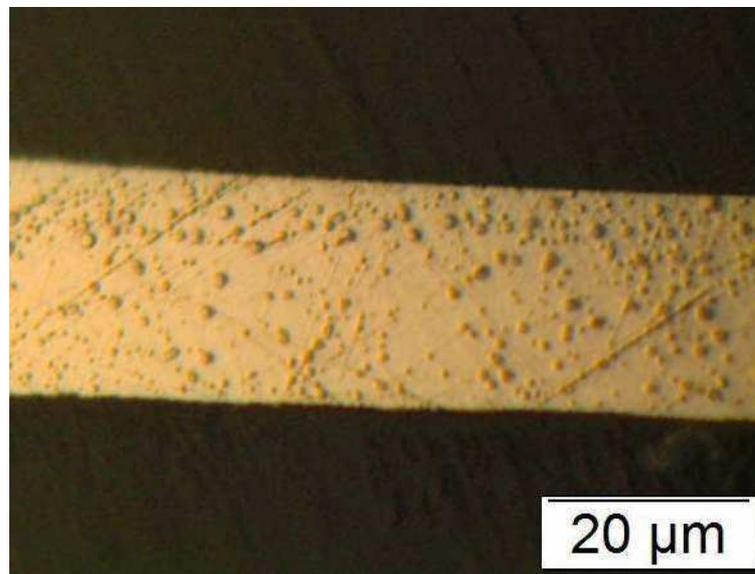


Figura 27. Microscopia ótica da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

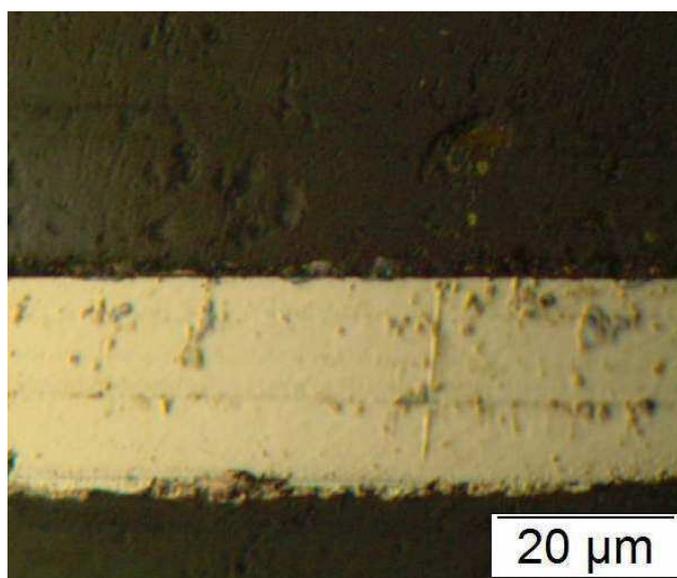


Figura 28. Microscopia ótica da fita TiO₂ obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

Diante de todos esses resultados podemos verificar que a velocidade teve grande influência na tendência de amorfização, pois ambas as fitas obtidas com maior velocidade (63 m/s) obtiveram estruturas amorfas, resultados confirmados pelas técnicas de DRX, DSC e microscopia ótica.

5.3 Análise das temperaturas de transformação nas fitas sem tratamento térmico

A análise das temperaturas de transformação pode ser feita tomando como base as curvas obtidas pela técnica DSC e pelas curvas de resistência elétrica em função da temperatura (RET). Conforme visto em análise anterior (DR-X) a fita TiO₁ obtidas com velocidade de rotação de 21 m/s apresenta estrutura cristalina com a presença das fases B2 e B19. Esse resultado é confirmado com a curva obtida pela técnica DSC e resistência elétrica em função da temperatura (Figuras 29 e 30), onde é possível observar os picos característicos das mudanças de fase pelas quais o material passa durante um ciclo térmico completo.

Mediante o método das tangentes, foi possível determinar os valores das temperaturas de transformação M_s , M_f , A_s e A_f (Tabela 5) comumente verificadas na literatura (Otsuka e Wayman,1998).

Ao analisar a Figura 30 é possível afirmar que a fita Ti01 apresenta comportamento típico de material que apresenta as transformações de fases (B2 e B19). Também pode ser observada uma pequena histerese de aproximadamente 15°C (Liu, 2003; Nam *et al.*, 1990). Resultado semelhante foi obtido por Kang *et al.*(2008).

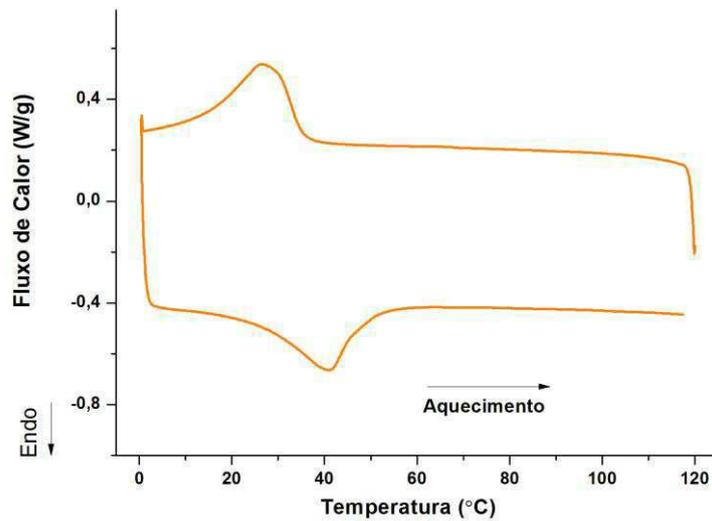


Figura 29. Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

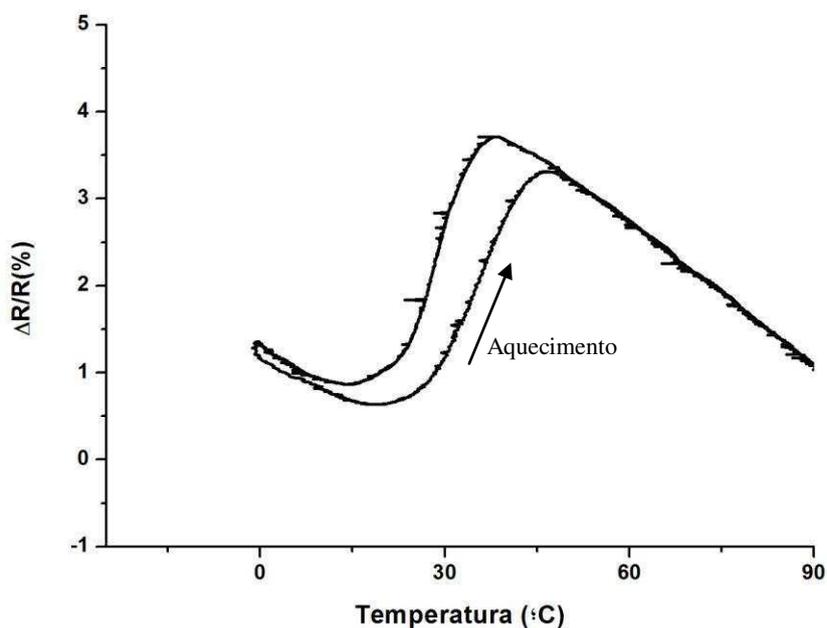


Figura 30. Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Tabela 5. Valores das temperaturas de transformação das fitas sem tratamento térmico.

FITAS	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
Ti 01- 21 m/s (DSC)	36,31	14,95	25,80	50,48
Ti 01- 21 m/s (RET)	35,55	21,69	24,14	45,20

Ao analisar os dados da Tabela 5 é possível afirmar a ocorrência de uma variação nas temperaturas de transformação final, em torno de 5 a 6°C. No entanto, as temperaturas iniciais são bem semelhantes, sem grandes variações. Essa diferença dar-se pela sensibilidade de cada técnica, não tendo grande influência nas propriedades.

Resultados anteriores (DR-X) indicam que a fita Ti02 apresenta estrutura cristalina. A curva obtida pela técnica DSC e pela técnica de

resistência elétrica (Figuras 31 e 32) não se observa as transformações de fases austenita-martensita.

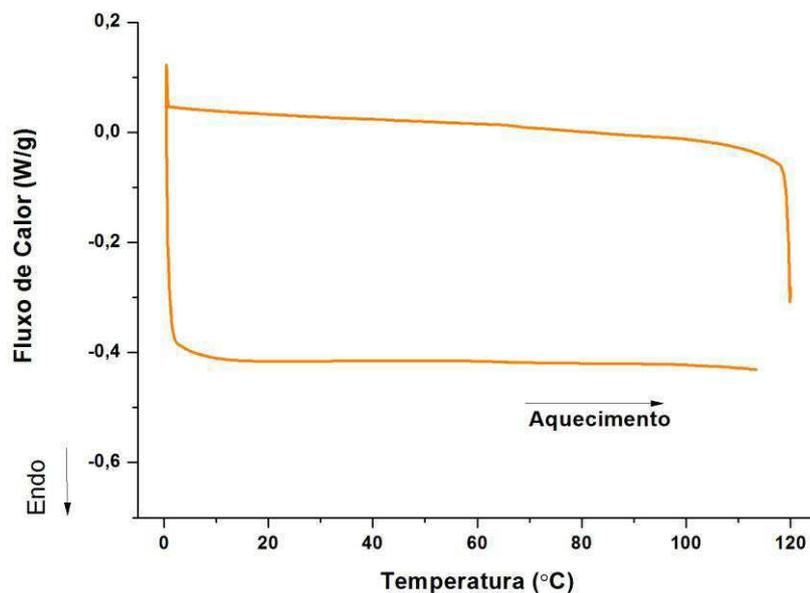


Figura 31. Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

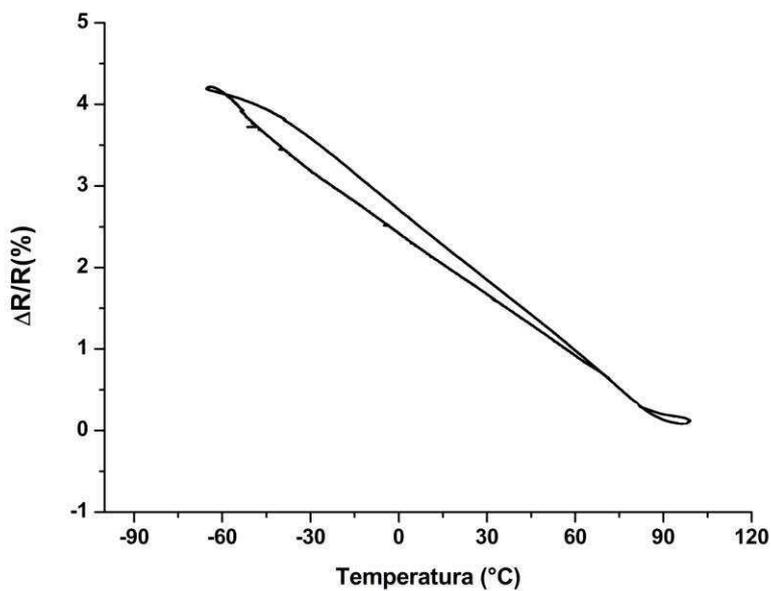


Figura 32. Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Ao analisar as curvas DSC e resistência elétrica em função da temperatura (Figuras 33 a 36) percebe-se que ambas as fitas obtidas com velocidade de 63 m/s não apresentaram as transformações de fases, austenítica e martensítica, devido seu estado amorfo (Ti01 e Ti02). Resultado já esperado, pois, de acordo com os difratogramas, essas fitas apresentam estrutura amorfa. Observa-se claramente um comportamento linear clássico de diminuição e aumento de resistência elétrica com o resfriamento e aquecimento, comportamento típico de um metal comum.

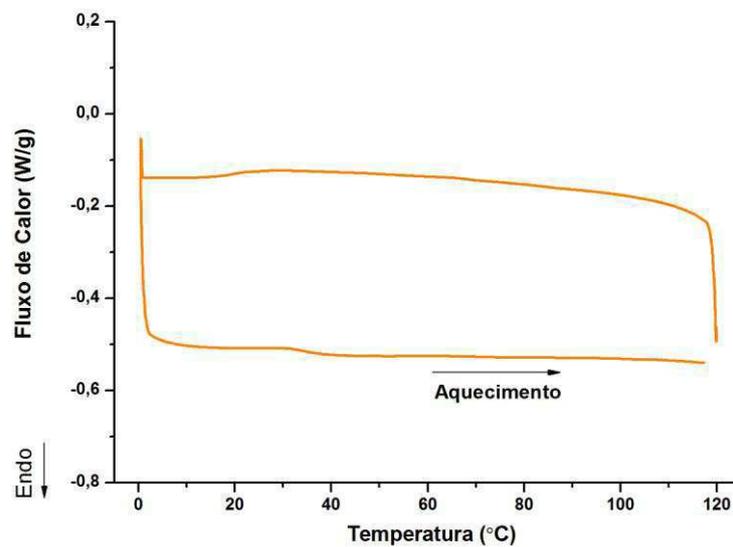


Figura 33. Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

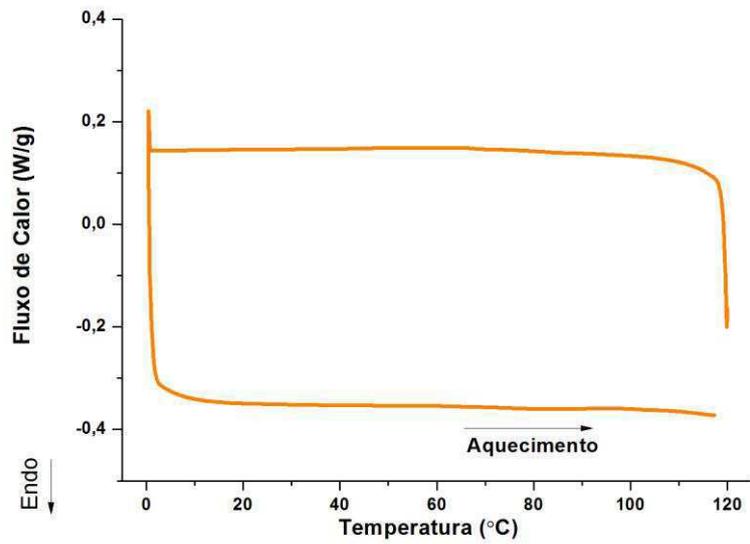


Figura 34. Curvas de DSC da fita TiO₂ obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

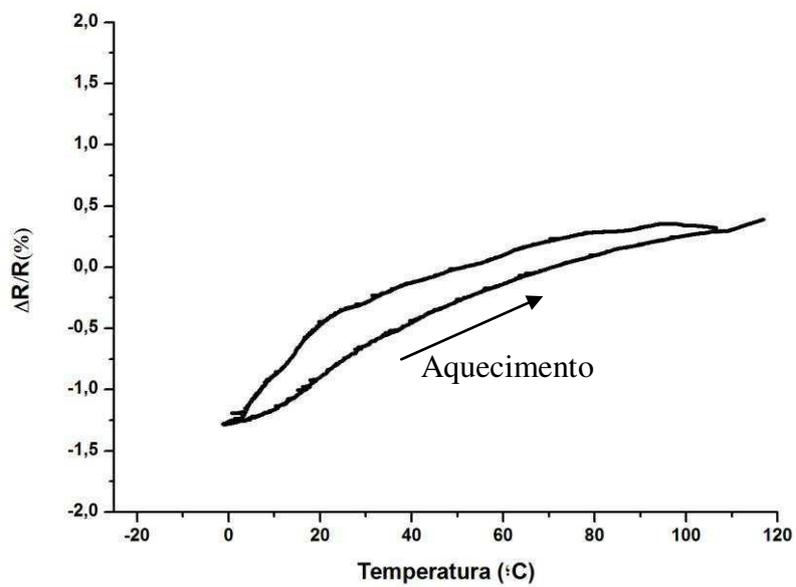


Figura 35. Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita TiO₁ obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

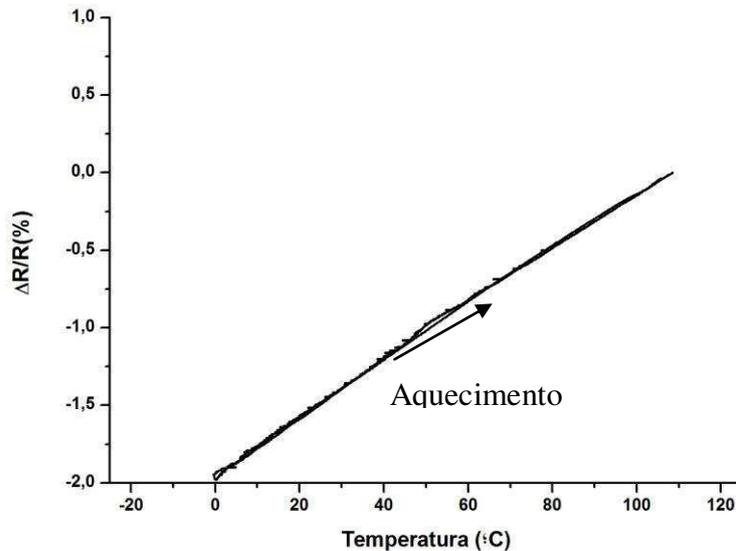


Figura 36. Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RET) da fita TiO₂ obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

5.4 Análise das temperaturas de transformação nas fitas com tratamento térmico

Para analisar as temperaturas de transformação das fitas tratadas termicamente foi realizada a caracterização por meio da técnica DSC. A técnica de difração de raios-x só foi utilizada na fita TiO₂ (obtida com velocidade de 63 m/s) tratada termicamente. Não foi possível realizar caracterização por meio da resistência elétrica devido à fragilização das fitas após tratamento térmico. Todas as fitas foram tratadas à 700° C por 15 minutos, retiradas do forno e resfriadas ao ar.

A Figura 37 corresponde a curva de DSC da fita TiO₁ obtida com velocidade de 21 m/s e tratada termicamente. Observa-se que a fita apresenta temperatura de transformação austenítica e martensítica. Os valores das temperaturas de transformação estão descritas na Tabela 6.

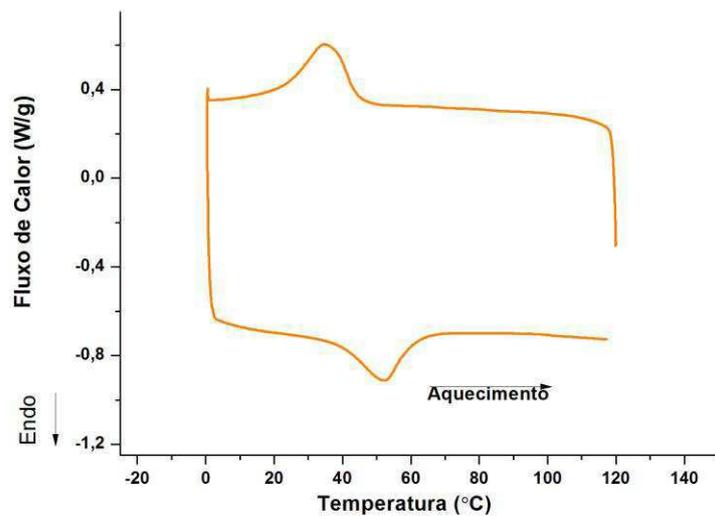


Figura 37. Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Na Figura 38 é possível observar as transformações de fases na fita Ti01 obtida com velocidade 63 m/s tratada termicamente. É possível verificar que, apesar de pouca intensidade de picos, ocorre a transformação de fase martensita(B19) e austenita (B2). Os valores das temperaturas de transformação estão descritos na Tabela 6.

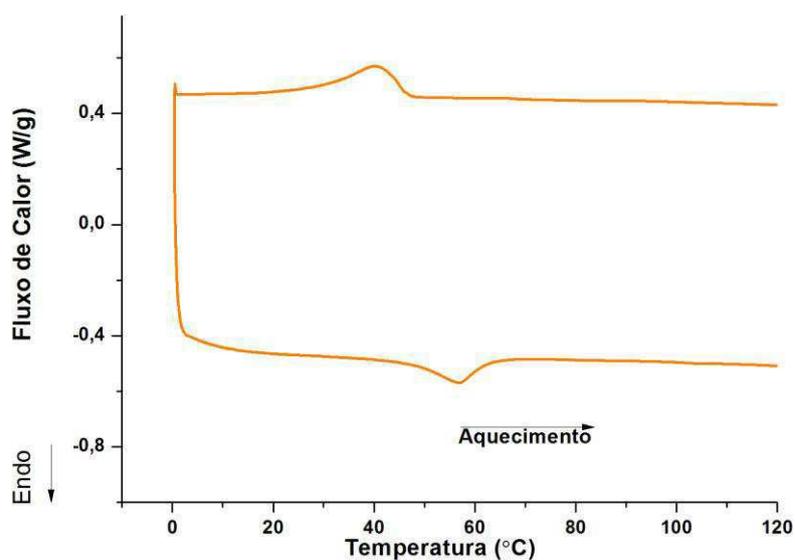


Figura 38. Curvas de DSC da fita Ti01 obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

Na Figura 39 é apresentada a curva obtida para a fita Ti02 obtida com velocidade de 21 m/s tratada termicamente. Fita que, antes do tratamento térmico, apresentava estrutura cristalina, mas sem apresentar as transformações de fases. Após tratamento térmico é possível identificar picos bem intensos característicos das transformações martensítica (B19) e austenítica (B2). Os valores das temperaturas de transformação estão descritos na Tabela 6. A presença dessas fases foi confirmada com a obtenção de um difratograma da fita tratada termicamente (Figura 40).

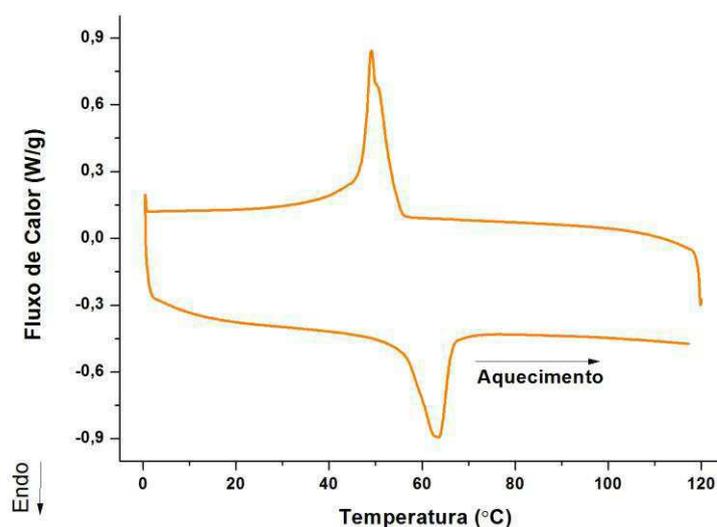


Figura 39. Curvas de DSC da fita Ti02 obtida com velocidade de rotação da roda de 21 m/s.

Analisando o difratograma de raios-x (Figura 40) é possível identificar que a fita apresenta estrutura cristalina e possui picos de difração característicos das fases B2 e B19 conforme verificado por Morgiel *et al.* (2002).

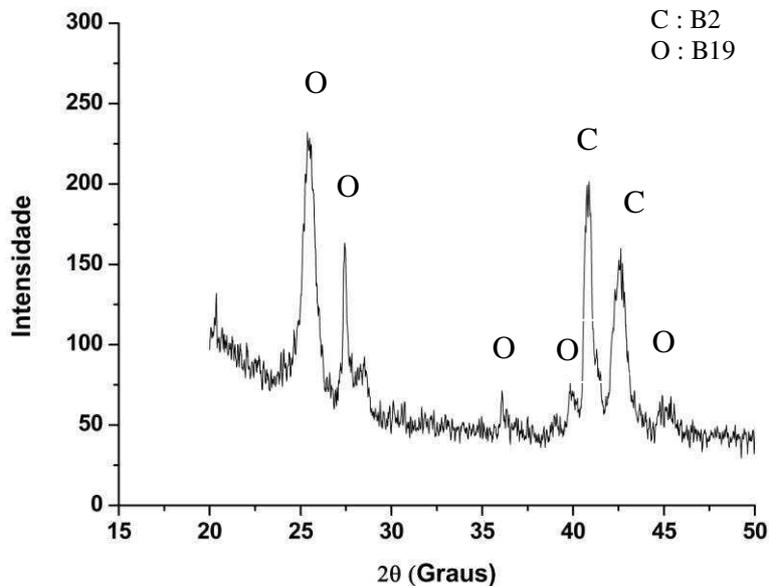


Figura 40. Difratoograma da fita TiO₂ tratada termicamente e obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

Na Figura 41 é possível observar que a fita TiO₂ obtida com velocidade de 63 m/s e tratada termicamente apresenta as transformações de fases martensítica e austenítica. Os valores das temperaturas de transformação estão descritos na Tabela 6.

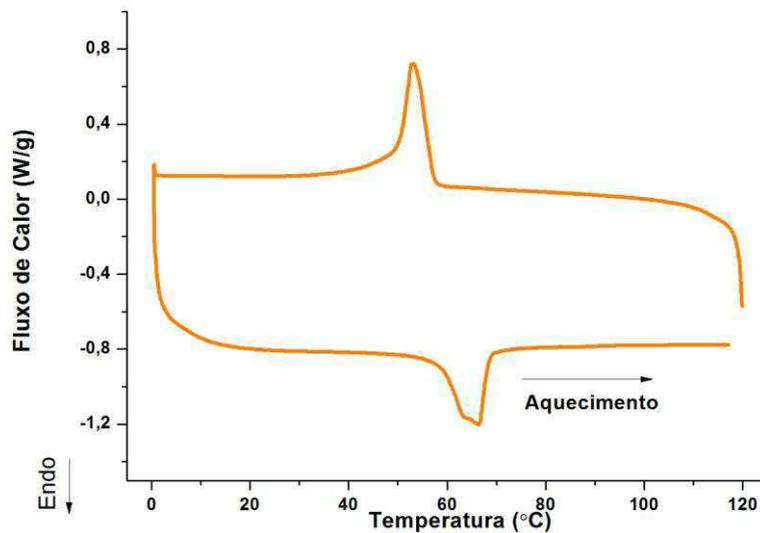


Figura 41. Curvas de DSC da fita TiO₂ obtida com velocidade de rotação da roda de 63 m/s.

Na Tabela 6 estão apresentados todos os valores das temperaturas de transformação das fitas, obtidas por *melt spinning* com velocidade de rotação da roda de 21 e 63 m/s, após tratamento térmico.

Tabela 6. Valores das temperaturas de transformação das fitas tratadas termicamente.

Fita	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
Ti 01- 21 m/s	46,21	23,57	39,57	61,86
Ti 01- 63 m/s	46,53	27,67	46,18	63,37
Ti 02- 21 m/s	55,07	46,51	55,41	67,23
Ti 02- 63 m/s	56,72	49,80	58,70	68,24

Observa-se na tabela 6 que houve um aumento em todas as temperaturas de transformação após o tratamento térmico. Essa variação ocorreu porque o tratamento térmico pode ter eliminado dos defeitos internos que dificultavam a ocorrência da transformação martensita. Para que a transformação de fase ocorra em materiais com esses defeitos é requerida uma energia extra durante a transformação, por isso a transformação ocorre em temperaturas menores (Chang *et al*, 2005). Como o tratamento térmico eliminou esses defeitos e provocou um rápido crescimento de grão, a transformação passou a ocorrer em temperaturas mais elevadas.

De forma geral é possível afirmar que o tratamento térmico foi eficaz para promover o alívio das tensões residuais e para ocasionar a recristalização do material, facilitando a formação das fases B2 (austenita) e B19 (martensita) (Lin *et al.*, 2006; Karaköse e Keskin, 2009).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de dissertação pode-se concluir que:

- Por meio do uso da técnica *melt spinning* é possível à obtenção de fitas muito finas, da ordem de *micros*, em apenas uma etapa de processamento;
- A liga Ti02, que possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) menor, teve uma maior facilidade de formação de fase amorfa;
- A liga Ti01, por possuir um Intervalo de estabilidade do estado Líquido Super-resfriado (ΔT_x) maior, tem-se uma maior facilidade de conformar a liga nessa região, pois nessa região a liga apresenta uma viscosidade muito baixa da ordem 10^7 poise;
- A solidificação rápida inibe o aparecimento de fases do tipo B2 e B19, enquanto o tratamento térmico favoreceu o aparecimento dessas fases;
- O tratamento térmico foi suficiente para remover todos os defeitos produzidos pelo processo de solidificação rápida e produzir um rápido crescimento de grão, favorecendo o aumento das temperaturas de transformação martensíticas e austeníticas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Identificar as fases cristalinas presentes nas amostras por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão para melhor compreender as transformações de fases que ocorrem nas fitas contendo altas porcentagens de titânio (58% Ti).
2. Aplicar outros tipos de tratamento térmico que não fragilizem tanto as fitas e que favoreçam as transformações de fases e, por conseguinte, identificar a existência do efeito de memória de forma.
3. Produzir fitas do sistema Ti-Cu-Ni com altas porcentagens de cobre, variando-se apenas dois elementos (Ti e Cu) e verificar a existência do efeito de memória de forma.

8. REFERÊNCIAS

ALAM, M.S.; YOUSSEF, M.A.; NEHDI, M. Utilizing Shape Memory Alloys to Enhance the Performance and Safety of Civil Infrastructure: a review. **Journal of Civil Engineering**, v. 34, p. 1075-1086, 2007.

CASTRO, W. B.; LUCIANO, B. A. Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.2, p. 20-25, 2009.

CHEN, Q.; ZANG, D.; FAN, H.; SUN, J.; MCCARTNEY, D. G. A New criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering A**, v.433, p.155-160, 2006.

CHIAVERINI, V. **“Aços e Ferros Fundidos”**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990, p. 576.

DAI, C.L.; GUO, H.; SHEN, Y.; LI, Y.; MA, E.; XU, J. A new centimeter-diameter Cu-based bulk metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1403–1408, 2006.

FERNANDES, F. M. B. **“Ligas Com Memória de Forma”**. Departamento de ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2006, p.1-32.

GONZALEZ, C. H. **Obtenção e Caracterização das Ligas B-CuSn e B-CuZnSn com Efeito Memória de Forma**. 1993. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

GUARALDO, B. N. **Modelagem por Elementos Finitos de Sistemas Dinâmicos Combinando Materiais Viscoelásticos e Materiais com**

Memória de Forma para o Controle Passivo de Vibrações e Ruído. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

GUO, S.; LU, Z.P.; LIU, C.T. Identify the best glass forming ability criterion. **Intermetallics**, v.18, n.5, p.883-888, 2010.

HE W-J; MIN G-H; YIN Y-S; TOLOCHKO, O. Martensitic transformation and mechanical properties of Ti-rich Ti-Ni-Cu melt-spun ribbon. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, V. 19, p.1464 – 1469, 2009.

HÖHNE G. W. H.; HEMMINGER W.; FLAMMERSHEIM H. J. **Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners**. Springer Verlag, Berlin, GE, 1996.

ROTHERY, W. H. **Estruturas das Ligas de Ferro: Introdução Elementar**. São Paulo, 1968.

INOUE, A.; WANG, X. M.; ZHANG, W. Developments and applications of bulk metallic glasses. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 1-9, 2008.

INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. (1993). Glass-forming ability of alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.156/158, p.473-480, 1993.

ISHIDA, A.; SATO, M. Microstructures of crystallized Ti_{51.5}Ni_{48.5-x}Cu_x (x = 23.4–37.3) thin films. **Intermetallics**, v.19, p. 900-907, 2011.

KANG, S.; LEE, Y.; LIM, Y.; NAM, J.; NAM, T.; KIM, Y. Relationship between grain size and martensitic transformation start temperature in a Ti–30Ni–20Cu alloy ribbon. **Scripta Materialia**, v. 59, p.1186–1189, 2008.

KANG, S-W.; LIM, Y-M.; LEE, Y-H.; MOON, H-J.; KIM, Y-W., NAM T-H. Microstructures and shape memory characteristics of a Ti–20Ni–30Cu (at.%) alloy strip fabricated by the melt overflow process. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 71–74, 2010.

KAWAZOE, Y.; MASUMOTO, T.; TSAI, A-P. **Phase diagrams and physical properties of nonequilibrium alloys: Subvolume a – nonequilibrium phase diagrams of ternary amorphous alloys**. Berlin, 1997. 295p.

KLEMENT, K.; WILLENS, R.W.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, v.187, p.869-870, 1960.

KIM, Y-W.; YUN, Y-M.; NAM, T-H. Microstructures and shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni30Cu20 alloy ribbons. **Materials Science and Engineering A**, V. 438–440, p. 540–544, 2006.

KIM, M-S.; CHO, G-B.; NOH, J-P.; JEON, Y-M.; KIM, Y-W.; MIYAZAKI, S.; NAM, T-H. Grain refinement of a rapidly solidified Ti–30Ni–20Cu alloy by two-step annealing. **Scripta Materialia**, v. 63, p. 1001 – 1004, 2010.

LAURENTIS, K. J.; MAVROIDIS, C. “Mechanical design of a shape memory alloy actuated prosthetic hand”. **Technology and Health Care**, v.10, p. 91–106, 2002.

MEDEIROS, B. B. **Processamento e caracterização de ligas amorfizáveis Ticunizr e tifecoizr. 2010**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

MENDES, M. A. B. **Aplicação e avaliação de Critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni. 2013**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

MENDES, A. B. M.; ALIAGA, L. C. R.; KIMINAMI, C. S.; OLIVEIRA, M.F.; BOTTA, C. B. Selection of Compositions with High Glass Forming Ability in the Ni-Nb-B Alloy System. **Materials Research**. v. 15, p. 718-722, 2012.

MORGIEL, J.; CESARI, E.; PONS, J.; PASKO, A.; DUTKIWICZ, J. Microstructure and martensitic transformation aged Ti-25Ni-25Cu shape memory melt spun ribbons. **Journal of Materials science**, v.37,p. 5319 – 5325, 2002.

NAGANUMA, T.; KYO, M.; UEKI, T., TAKEDA, K.; ISHIBASHI, J.I. “A New, Automatic Hydrothermal Fluid Sampler Using a Shape-Memory Alloy”. **Journal of oceanography**, v. 54, p. 241 – 246, 1998.

NAM, T.H.; ABURI, T.; KAWAMURA, Y.; SHIMIZU, K. Shape Memory Characteristics Associated with the B2 – B19 and B19 – B19' Transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at%) Alloys. **Materials Transactions. JIM**, v. 31, p. 262, 1990.

NAM T-H.; KIM Y-W. Shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni15Cu35 alloy ribbons. **Intermetallics**, v.18, p.1946–1949, 2010.

NISHIDA, M.; HONMA, H. Classical and nonclassical mechanisms of martensitic transformations. **Journal Physique**, v. 43, C4–75, 1982.

OLIVEIRA, M. F. . A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys. **Journal of Applied Physics** ^{JCR}, v. 111, p. 23509-23514, 2012.

OLIVEIRA, M.; BOTTA, W. J.; YAVARI, A.R. Connecting, assemblage and electromechanical shaping of bulk metallic glasses. **Materials Transactions JIM**, v. 41, p1501-1504, 2000.

OLIVEIRA, M. F.; BOTTA, W. J.; YAVARI, A. R. Shaping, joining and engraving of bulk metallic glasses using an electromechanical process. **Materials Science Forum**. v. 360-362, p. 1-6, 2001.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M., 1998. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, Cambridge, England. 284p.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-based Shape Memory Alloys, **Progress in Materials Science**, v. 50, p.511-678, 2005.

PARK, S-M.; OH, J-H.; KIM, Y-W.; NAM, T-H. Microstructures and mechanical properties of Ti-25Ni-25Cu (at.%) alloy ribbons. **Materials Science and Engineering**, v. 438-440, p. 695-698, 2006.

PEREIRA, L. L.; ALMEIDA, S. F. M. Dispositivo de ensaio de ligas com efeito memória de forma. In: 10^o ENCITA, ITA, São José dos Campos - SP, 2004. **Anais do 10^o ENCITA**, São José dos Campos, Brasil, 2004.

POON, S.J.; SHIFLET, G. J.; GUO, F. Q.; PONNAMBALAM, V. Glass formability of ferrous- and aluminum-based structural metallic alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.317, p.1-9, 2003.

QUEIROGA, S. L. M. **Estudo de Uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma Visando Aplicações em Sistema de Proteção Contra Sobrecargas Elétricas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

REIS, R. P. B.; ARAUJO, C. J.; SILVA, L. A. R.; QUEIROGA, S. L. M.; Desenvolvimento de um Sistema de Medição da Variação de Resistência Elétrica em Função da Temperatura: Aplicação e Caracterização de Ligas com Memória de Forma. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 4, 2006,

Recife. **Anais do Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 4, Recife, Brasil, 2006.

RIOS, C.; PEDROSO, M. C.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. F.; KIMINAMI, C. S. Cristalização De Ligas Amorphas Do Sistema Al-Ni-Mm. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 17, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006.

RÖSNER, H.; SHELYAKOV, A.V.; GLEZER, A.M.; FEIT, K.; SCHLOBMACHER, P. A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 273-275, p. 733-737, 1999.

ROTHERY, H. W. **Estruturas das Ligas de Ferro: Introdução Elementar**. São Paulo, 1968.

SILVA, M. M.; SILVA, N. J.; GOMES, A. A. C.; REIS, R. P. B.; ARAÚJO, C. J.; SANTOS, M. A. Estudo de uma liga base ti-ni com memória de forma visando aplicações em conexões de tubulações na indústria do petróleo e gás. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 17, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006.

TELFORD, M. The Case for bulk metallic glass. **Materials Today**, v.7 p.36-43, 2004.

TREXLER, M. M.; THADHANI, N.N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, p. 759-839, 2010.

WASILEWSKI, R.J. On the Nature of the Martensitic Transformation. **Metallurgical Transaction A**, v.6, p.1405-1418. 1975.

ZHENG, H.; XUE, S.; WANG, W.; ZHAI, Q.; LUO, Z. Effect of deformation on the martensitic transformation of TiNi melt-spun ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 180, 2012.

ZHANG, T.; INOUE, A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering A**, v. 304, p. 771-774, 2001.